

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№1⁽⁷⁸⁾ 2012

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

К. С. БАСНИЕВ

А. И. ВЛАДИМИРОВ

А. И. ГРИЦЕНКО

А. Н. ДМИТРИЕВСКИЙ

О. Н. КУЛИШ

А. Л. ЛАПИДУС

Н. А. МАХУТОВ

И. И. МОИСЕЕВ

В. А. ХАВКИН

Журнал издается в Российском государственном университете нефти и газа им. И. М. Губкина

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Г. С. Морозов, А. В. Савин, М. Л. Бондырев,
С. А. Неклюдов, В. А. Бреус, И. П. Бреус

ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ МИНЕРАЛЫ —
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ
ГАЗОВОЗДУШНЫХ И ВОДНЫХ СРЕД,
ЗАГРЯЗНЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДАМИ 3

М. С. Котелев, А. А. Новиков,
М. Ю. Марченко, В. А. Винокуров

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ
ПОЛИАКРИЛАМИДУ И ПОЛИМЕРАМ
ИЗ ИСКОПАЕМОГО СЫРЬЯ 15

А. А. Новиков, М. С. Котелев,
П. А. Гущин, В. А. Винокуров

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТАНОЛА ИЗ ПРОДУКТОВ
ГАЗИФИКАЦИИ БИОМАССЫ 20

ИССЛЕДОВАНИЯ

Р. Р. Зиннатуллин, Ю. И. Фатхуллина

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫХ
ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО
И СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ДИАПАЗОНОВ 24

Ю. Б. Егоркина, С. Т. Башкатова

КОМПОЗИЦИОННАЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ
ПРИСАДКА КМ-1, УЛУЧШАЮЩАЯ
КАЧЕСТВО ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ 30

О. П. Лыков, А. М. Спасенков, В. И. Лазарев

ВАРИАНТЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ
АЛКАНОЛАМИНОВЫХ РАСТВОРОВ
ОТ ПЕНООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ..... 33

Л. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина,
Л. А. Федорова, О. Ю. Ефанова

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ
МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДЫ И СОДЕРЖАНИЯ
ИОНОВ БОРА В ВОДЕ НА КАЧЕСТВО
ПОЛУЧАЕМОГО ГЕЛЯ
ДЛЯ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПЛАСТА 35

ИЗВЕСТИЯ РАЕН

А. И. Ермолаев

ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗРАБОТКИ ГРУППЫ
ЗАЛЕЖЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ..... 40

А. Н. Дроздов, Р. Г. Сальманов

ОБЛАСТИ ЭФФЕКТИВНОГО ПРИМЕНЕНИЯ
УСТАНОВОК ПОГРУЖНЫХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ НАСОСОВ
С ГАЗОСЕПАРАТОРОМ И БЕЗ НЕГО 47

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, Ю. В. Вострикова

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ 53

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА
ЗА 2011 ГОД..... 62

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

Подготовка материалов
Т. С. ГРОМОВА,
Н. Н. ПЕТРУХИНА

Ответственный секретарь
О. В. ЛЮБИМЕНКО

Адрес редакции:
111116, Москва,
ул. Авиамоторная, 6
Тел./факс: (495) 361-11-95
e-mail: oilgas@gubkin.ru,
tng98@list.ru

Интернет: <http://www.nitu.ru>

При перепечатке любых
материалов ссылка на журнал
«Технологии нефти и газа» обязательна

№1⁽⁷⁸⁾ 2012

Журнал зарегистрирован
в Министерстве РФ по делам печати,
телерадиовещания и средствам массовой
коммуникации

Свидетельство о регистрации
ПИ № 77-16415 от 22.09.2003 г.

ISSN 1815-2600

Включен в перечень изданий
Высшей аттестационной комиссии
Министерства образования
и науки РФ

Подписной индекс в каталоге агентства
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

Редакция не несет ответственности
за достоверность информации
в материалах, в том числе
рекламных, предоставленных
авторами для публикации

Материалы авторов
не возвращаются

Отпечатано ООО «Стринг»
E-mail: String_25@mail.ru

Органомодифицированные минералы — перспективные сорбенты для очистки газозвудушных и водных сред, загрязненных углеводородами*

Г. С. Морозов, А. В. Савин, М. Л. Бондырев,
С. А. Неклюдов, В. А. Бреус, И. П. Бреус
Казанский федеральный университет, Химический институт

Рассмотрены результаты исследований перспективных сорбентов, получаемых путем модифицирования глинистых минералов и цеолитсодержащих пород различными органическими соединениями (поверхностно-активными веществами, полимерными и олигомерными модификаторами) и имеющих высокую сорбционную активность в отношении нефтяных и топливных углеводородов в различных условиях среды.

Ключевые слова: углеводороды, сорбенты, глинистые минералы, цеолитсодержащие породы, органомодифицированные минералы, воздух, вода, очистка

Введение

Присутствие углеводородов алифатического, моно- и полиароматического рядов (УВ) в качестве основы в составе нефти и их использование в качестве моторных топлив, растворителей в различных отраслях промышленности (особенно химической) делает их наиболее распространенными загрязнителями воздуха, почвы и вод. Большинство нефтяных и топливных УВ, находясь в окружающей среде даже в малых количествах, оказывает прямое отрицательное воздействие на организм человека либо влияет на него косвенно, а многие к тому же являются канцерогенами [31]. Для удаления УВ из загрязненных сред используют методы термического и каталитического окисления, биофильтрации, мембранной сепарации, адсорбции и абсорбции. При этом сорбцию рассматривают как наиболее эффективный и простой в реализации метод удаления загрязнителей [17].

Существующие сорбционные методы очистки и разделения смесей органических загрязнителей основаны на использовании дорогостоящих синтетических сорбентов, таких как синтетические цеолиты или активированный уголь; из-за развитой микропористой поверхности последний является наиболее распространенным сорбентом. Однако, несмотря на высокую сорбционную активность, данные сорбенты имеют ряд общих существенных недостатков, таких как дороговизна (для активированного угля — 47–79 тыс. руб/т; синтетических цеолитов типа NaX — от 100 тыс. руб/т), сложность регенерации, а также индивидуальных недостатков: в случае активированного угля — низкую механическую прочность, в случае

цеолитов — резкое снижение активности в отношении УВ в условиях повышенной влажности.

В этой связи актуальны исследования, направленные на разработку новых универсальных сорбентов на основе дешевых природных материалов, имеющих высокую сорбционную активность в различных условиях среды. Такие сорбенты могут быть получены путем модифицирования глинистых минералов и цеолитсодержащих пород различными органическими соединениями — поверхностно-активными веществами, полимерными и олигомерными модификаторами — и их смесями. Основными задачами в этой области являются: разработка способов модифицирования минералов и получение органоминеральных сорбентов (ОМС) различного состава, изучение их сорбционных свойств, установление связи между составом и сорбционной емкостью ОМС в отношении УВ, выявление основных закономерностей, связывающих химическую природу модификатора и структуру образуемого им органического покрытия на поверхности минерала-носителя. В ходе этих исследований разрабатываются новые составы ОМС с целью повышения их эффективности как сорбентов и оптимизации для них соотношения цена — качество.

Основные типы минералов, используемых в качестве носителя — основы органомодифицированных сорбентов

В качестве носителя — основы для создания ОМС — обычно применяют глинистые минералы, природные цеолиты и цеолитсодержащие породы. Из глинистых минералов наиболее широко

* Работа выполнена при поддержке РФФИ, код проекта 09-04-01436.

используется монтмориллонит; это связано с его высокой сорбционной емкостью и широким распространением в природе в составе бентонитовых пород. Он относится к группе смектитов, структура которых имеет тип расположения слоев 2:1, при котором одна сетка октаэдров заключена между двумя сетками тетраэдров. Минералы этой группы обладают уникальными свойствами. Их гидрофильная емкость выше, чем у группы 1:1, за счет большего несовершенства структуры, высокой способности к изоморфизму ионов кристаллической решетки, что дополнительно заряжает поверхность микрокристаллов, а также слабой связанности элементарных пакетов структуры, следствием которой является явление интеркаляции, приводящее к набуханию минерала. Они обладают высокой сорбционной емкостью в отношении паров летучих органических соединений (гидрофильных и гидрофобных), обусловленной, с одной стороны, большой удельной поверхностью высокодисперсного минерала, а с другой — возможностью интеркаляции межслоевого пространства молекулами сорбата. Вследствие таких свойств влияние влажности на сорбцию гидрофобных соединений на смектитах имеет нетрадиционный характер. При небольшом (до воздушно-сухого состояния) увлажнении их активность сохраняется, но при большем, вплоть до предельного, она резко снижается из-за конкурентной сорбции воды [22]. В водной среде глинистые минералы практически не сорбируют гидрофобные соединения, в том числе УВ, поскольку необходимые для связывания сорбционные центры заняты водой.

Цеолиты представляют большую группу водных алюмосиликатов кальция и натрия общей формулы $M_{mn} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot nH_2O$ ($x + y$ — сумма тетраэдров в элементарной ячейке, m — число катионов M , n — валентность катиона), относящихся к подклассу каркасных силикатов, и близки минералам по составу и свойствам. Каркас цеолитов образован тетраэдрическими группами $SiO_{2/4}$ и $AlO_{2/4}$ и пронизан полостями (порами) и каналами (окнами) размером 2–15 Å, достаточным для проникновения в них органических молекул и катионов близкого поперечного диаметра. Часть катионов Si^{4+} в тетраэдрах заменена на Al^{3+} ; возникающий трёхмерный отрицательный заряд компенсируется зарядами одно- и двухвалентных катионов (так называемых обменных), расположенных вместе с молекулами воды в каналах цеолита [3]. В природе цеолитовые минералы широко распространены в виде цеолитосодержащих пород (ЦСП),

имеющих в своем составе, наряду с собственно цеолитом, сопутствующие минералы, такие как монтмориллонит, гидрослюда, кварц, кристаллит, кальцит. В России месторождения ЦСП широко распространены; общие запасы богатых (более 40% цеолита по массе) руд оцениваются в 3,8 млрд т, бедных — более 20 млрд т.

Сорбционные свойства ЦСП зависят в основном от количества цеолита и глинистых минералов в их составе, типа загрязнителя и влажности очищаемой среды. За рубежом их широко используют в технологиях защиты окружающей среды. В частности, вследствие высокой катионообменной емкости (ЕКО) в США ЦСП находят широкое применение в качестве сорбционного материала для заполнения водопроницаемых «барьерных стенок», предназначенных для очистки грунтовых и сточных вод от неорганических загрязнителей, таких как катионы тяжелых металлов [20]. Однако удаление гидрофобных (нефтяных и топливных) УВ с помощью ЦСП возможно только в условиях низкой влажности.

Таким образом, в условиях низкой влажности глинистые минералы и ЦСП являются эффективными сорбентами в отношении органических загрязнителей как гидрофильного, так и гидрофобного типов. Обладая сравнимой с активированными углями и синтетическими цеолитами сорбционной активностью, они являются намного более доступными и дешевыми сорбентами, поскольку широко распространены во многих странах, включая Россию. Однако во влажных условиях, тем более в водной среде, их сорбционная емкость в отношении гидрофобных соединений, в том числе УВ, резко снижается. Решением этой проблемы является гидрофобизация поверхности глинистых минералов.

Органические модификаторы и их классификация

Существует ряд способов модифицирования цеолитов и глинистых минералов с целью придания им гидрофобных свойств и, соответственно, повышения их сорбционной емкости в отношении гидрофобных УВ. К ним относятся: адсорбция органического модификатора, ионный обмен неорганических катионов минерала на органические катионы модификатора, связывание неорганических и органических анионов (в основном на кристаллических гранях носителя), реакции с кислотами, внедрение различных типов полигидроксикатионов металлов, дегидроксилирование и кальцинирование, эксфолиация и агрегация смектитов, лиофилизация и ультразвуковая обработка [4]. Среди них наиболее

эффективны сорбционные и катионообменные способы обработки минеральной поверхности с использованием органических модификаторов — химических соединений, с помощью которых можно менять характер поверхности минералов в сторону повышения сродства к неполярным органическим веществам, в том числе УВ. По химической природе модификаторы делят на два основных класса — поверхностно-активные вещества (ПАВ) и полимерные модификаторы.

Поверхностно-активные вещества

Катионные поверхностно-активные вещества (кПАВ) представляют соединения, которые в водном растворе диссоциируют с образованием органических катионов; к ним относятся четвертичные аммониевые соединения, имидазолины, амины алифатического ряда и др. Катионные ПАВ, применяемые для синтеза ОМС, всегда являются четвертичными аммониевыми солями. Их можно условно разделить на две большие группы.

Первую образуют кПАВ, содержащие по меньшей мере один длинноцепочечный алкильный радикал (C_8-C_{20}): гексадецилтриметиламмоний (ГДТМА), дидецилдиметиламмоний (ДДДМА), бензилтетрадецилдиметиламмоний (БТДДМА), бензилдодецилдиметиламмоний (БДДДМА), дидодецилдиметиламмоний (ДДДДМА) и др. (табл. 1). Особенностью ОМС, получаемых на основе кПАВ этой группы, является линейность изотерм сорбции кПАВ на минералах в очень

широком диапазоне концентраций [5]. Наиболее часто в синтезе ОМС используют ГДТМА, это связано с его доступностью потребителям и относительно небольшой стоимостью. ГДТМА — белое кристаллическое вещество, является наиболее распространенным катионным детергентом. В качестве аналога ГДТМА предложен ДДДМА, он выпускается в промышленности в виде растворов в воде или спирте и проявляет бактерицидные, фунгицидные, туберкулоцидные, вирулицидные и альгицидные свойства [8]. ДДДМА широко применяют для улучшения тексотропных свойств чернил, при дезинфекции, консервации древесины, в нефтегазодобыче. Еще одним аналогом ГДТМА является БТДДМА. Его также выпускают в виде белых кристаллов и используют в качестве активного ингредиента в кондиционерах, антистатического компонента, моющего и дезинфицирующего средства, смягчителя для текстильной и бумажной промышленности, межфазного катализатора, а также в других областях [18].

Вторую группу модификаторов образуют кПАВ с небольшими углеводородными радикалами: бензилтриэтиламмоний (БТЭА), тетраэтиламмоний (ТЭА) и др. (см. табл. 1). Особенностью данной группы являются нелинейные изотермы сорбции на минералах при синтезе ОМС [5]. Для модификации минералов модификаторы этой группы используют гораздо реже. Наиболее распространен в этой группе БТЭА. Он также существует в виде белых кристаллов; используется в

Табл. 1. Катионные ПАВ, наиболее часто используемые для модифицирования минералов

Аббревиатура / Формула	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления, °C	Цена, тыс. руб./кг (Sigma Aldrich)	Структурная формула
ГДТМА ⁺ / $C_{19}H_{42}N^+$ [26]	284,56	250	6,7	
ДДДМА ⁺ / $C_{22}H_{48}N^+$ [8]	336,58	150	1091,5	
БТДДМА ⁺ / $C_{23}H_{42}N^+$ [18]	332,50	56	241,1	
БТЭА ⁺ / $C_{13}H_{22}N^+$ [26]	192,28	185	28,7	
ТЭА ⁺ / $C_8H_{20}N^+$ [29]	130,25	286	3,6	

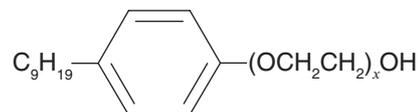
качестве катализатора в межфазном катализе. Частота его применения для модифицирования связана с легкостью синтеза и высокой рентабельностью процесса [5]. Аналогом БТЭА является ТЭА, представляющий гигроскопичные кристаллы; его используют в электрохимических процессах как электродную добавку [29].

При замещении катионов, расположенных на поверхности цеолитов и глинистых минералов (а в случае смектитов — и в межслойном пространстве), на кПАВ гидрофобизация поверхности минерала-носителя осуществляется за счет того, что гидрофобная часть кПАВ ориентируется вовне, т. е. по направлению к раствору или газовой среде, в которых находится неполярный органический загрязнитель. В межслойном пространстве ориентированные молекулы кПАВ создают гидрофобное органическое покрытие либо псевдоорганическую фазу, в которых происходит сорбция гидрофобных УВ [5]. При модифицировании глинистых минералов с набухающей структурой, в которых обменные катионы находятся в межслойном пространстве смектита, сорбция молекул модификатора происходит там же, между слоями кристаллической решетки. По достижении монослойного покрытия модификатор образует псевдоорганическую фазу между слоями кристаллической решетки минерала.

В качестве альтернативы кПАВ при органической модификации минеральных сорбентов рассматривают **анионные** (аПАВ) и **неионогенные** (нПАВ) поверхностно-активные вещества. Основным аргументом в пользу их выбора является низкая стоимость; так, цена технического сульфанола (аПАВ) составляет 35 руб./кг.

Наиболее широко изучаемые неионогенные ПАВ — оксиэтилированные алкилфенолы с разной длиной гидрофильного «хвоста», способные адсорбироваться на минеральной поверхности. Повторяющаяся оксиэтильная группа выступает в качестве гидрофильной, а алкильный или

арильный радикал — в качестве гидрофобной части молекулы. Соотношение количества оксиэтильных групп и длины углеводородного радикала определяет гидрофильно-липофильный баланс нПАВ. Типичная структура молекулы нПАВ:



В ходе модифицирования молекулы нПАВ адсорбируются на минеральной поверхности, образуя органическую гидрофобную фазу. Обычно изучают сорбцию нПАВ на глинистых минералах (в основном на монтмориллоните) [10], реже — на различных органоминеральных составах, таких как торф, почва и минералы водоносного слоя, и на песке; модифицирование цеолитов исследовано мало.

Анионные ПАВ способны, как и кПАВ, адсорбироваться на минеральной поверхности, понижая поверхностное натяжение на границе раздела фаз благодаря амфифильному строению. Как правило, их молекулы имеют гидрофобный углеводородный радикал различной длины и гидрофильную полярную группу — чаще всего карбоксильную или сульфогруппу. Однако из-за электростатического отталкивания закрепить аПАВ на поверхности трудно, поэтому чаще их используют для модифицирования набухающих глин, главным образом монтмориллонита [12]. Есть также несколько примеров модифицирования минералов водоносного слоя и некоторых видов почв [16]. Наиболее распространены аПАВ двух групп: натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот и алкилсульфонаты натрия (рис. 1).

В работе [12] было показано, что молекулы аПАВ (использовали додецилсульфонат натрия) не интеркалируют в межслойное пространство монтмориллонита. Однако если модифицировать монтмориллонит сначала кПАВ (гексадецил-

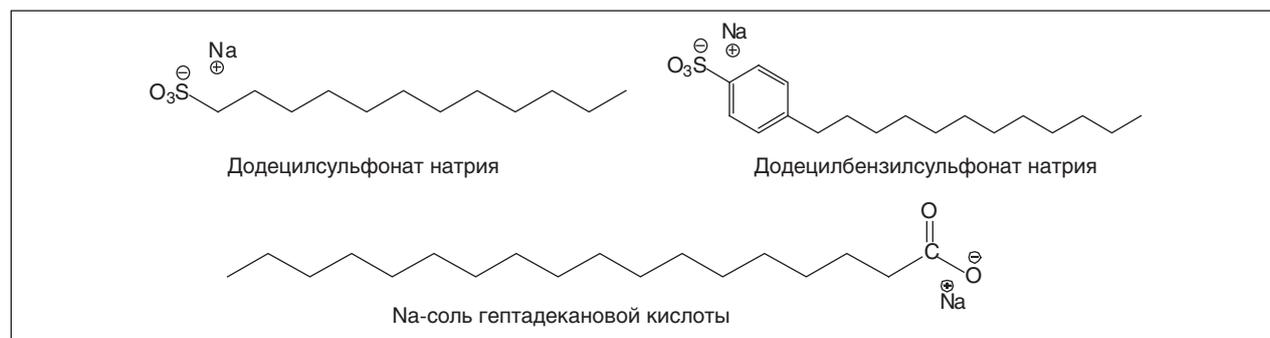


Рис. 1. Структура некоторых представителей аПАВ

триметиламмоний бромид), то интеркаляция молекул аПАВ облегчается за счет гидрофобного взаимодействия «хвостов» модификаторов. Это позволяет получить минерал с межслойным пространством, в два раза более емким, чем при модифицировании только кПАВ. В результате доля органического углерода в составе ОМС возрастает, межслойное пространство расширяется, и вследствие этого увеличивается количество сорбционных центров. Такие «смешанные» ПАВ существенно более стабильны в сравнении с «чистыми», что объясняется сильными взаимодействиями противоположно заряженных групп головной части молекул кПАВ и аПАВ.

Полимерные и олигомерные модификаторы

Использование полимеров и олигомеров при получении ОМС является перспективным направлением вследствие большого разнообразия их видов, больших объемов их промышленного производства и более низкой стоимости по сравнению с кПАВ. Тем не менее модифицирование минералов этим классом модификаторов изучено очень слабо.

В качестве модификаторов исследуют различные полиолефины, полистирол, полиметилметакрилат, полиоксиалкилены, поливиниловый спирт, полистиролсульфонат, а также полисахариды и др. Получаемые на основе полимеров (главным образом полиолефинов) и минералов (цеолитов, глин) ОМС находят все большее применение в современных технологиях. Они используются при производстве нанокомпозитов и вязкотекучих полимерных красителей, образующих широкий ряд новых материалов с особыми физическими, морфологическими, реологическими, химическими и электрохимическими свойствами, а также для синтеза ОМС, предназначенных для удерживания органических загрязнителей [33].

В целом обзор литературы показывает, что вследствие наличия обменных катионов и общего отрицательного заряда на поверхности алюмосиликатных минералов для их модифицирования преимущественно используют катионные ПАВ, чаще всего хлорид ГДТМА и бромид БТЭА — как наиболее распространенные и дешевые. В результате образуются устойчивые ОМС с высокой сорбционной активностью в отношении техногенных загрязнителей. Использование кПАВ с различной длиной алкильного «хвоста» или с различными заместителями у атома азота позволяет регулировать структуру органического слоя на поверхности минерала-основы и добиваться

селективности сорбции УВ как из паровой, так и водной фаз. В целях удешевления ОМС продолжают исследования по использованию нПАВ и аПАВ (в меньшей степени), изучению же полимерных материалов в качестве модификаторов уделяется незаслуженно мало внимания.

Способы модифицирования минералов и свойства получаемых органоимодифицированных сорбентов

Модифицирование минералов катионными ПАВ

При модифицировании поверхности минерала кПАВ происходит замещение обменных катионов, находящихся на поверхности (а в случае смектитов — и в межслойном пространстве) минерала, молекулами органического модификатора. К основным факторам, влияющим на адсорбционные свойства синтезируемых ОМС, относят тип модификатора, степень модифицирования поверхности минерала, плотность упаковки молекул кПАВ на поверхности минерала и тип минерала-носителя.

Степень модифицирования минерала выражают либо в относительном весовом содержании модификатора, либо в количестве его условных слоев (один условный слой — замещение 100% ЕКО) на поверхности минерала. Сорбционные свойства ОМС зависят также от природы модифицируемого минерала и даже от состава смешанного минерального сорбента. На основе анализа литературных данных [21] величины сорбции органических загрязнителей на органоимодифицированных цеолитах и глинах были сопоставлены с количеством содержащегося в них органического модификатора. Поскольку затраты на получение ОМС на 90% определяются стоимостью модификатора, учет такого соотношения позволяет оптимизировать соотношение эффективности сорбции и стоимости ОМС. В случае смешанных пород сорбция на ОМС тоже зависит от типа модификатора, степени модифицирования минеральной основы, ее состава и влажности, однако эта зависимость имеет более сложный характер.

Дополнительным фактором, определяющим сорбционные свойства ОМС, является упаковка катионов молекул кПАВ на внешней и внутренней межслойной (в случае органоглин) поверхностях минералов. В свою очередь, она является функцией длины углеводородной цепи при атоме азота, плотности поверхностного заряда глинистого минерала и абсолютного количества модификатора в межслойном пространстве [7].

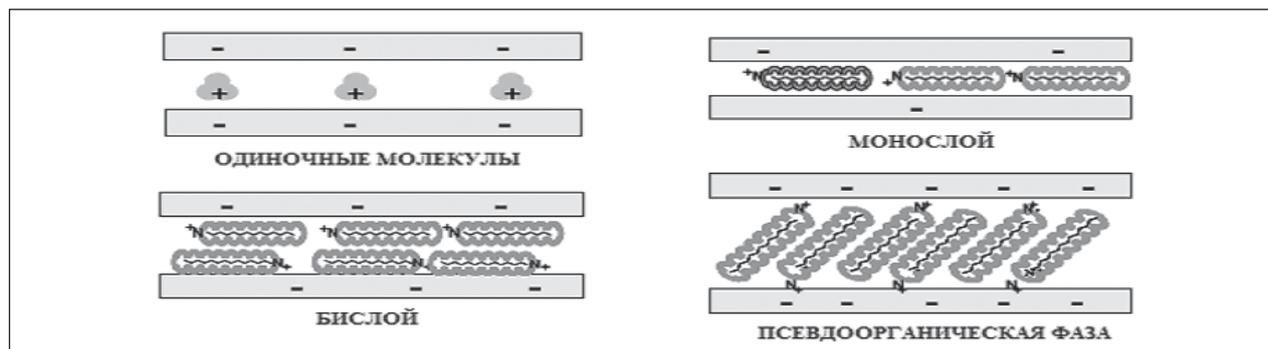


Рис. 2. Различные способы расположения органических катионов в межслойном пространстве монтмориллонита [5]

Небольшие по объему органические катионы могут существовать на поверхности как сильно, так и слабо заряженных глин, не испытывая сильного взаимного стерического воздействия. Однако с увеличением поверхностного заряда глин и, соответственно, количества модификатора в межслойном пространстве свободное пространство между ними уменьшается (рис. 3).

Так, при изучении сорбции гербицида гексацинона на бентоните штата Аризона (США) с сильно заряженной поверхностью и Вайомингском слабозаряженном бентоните, модифицированных ТМФА, менее заряженный образец обладал достоверно большим сродством к гербициду [9]. Фактор упаковки менее значим в случае модифицирования минералов кПАВ, в структуре которых содержатся функциональные группы, способные связывать органические загрязнители за счет специфических межмолекулярных взаимодействий. Описан пример сильного влияния химической природы органического катиона в межслойном пространстве на адсорбцию гербицида симазина на модифицированных монтмориллонитах. Отмечена высокая адсорбция симазина монтмориллонитом, модифицированным L-карнитином, за счет взаимодействия слабоосновного симазина с СООН-группировками карнитина в межслойном пространстве монтмориллонита [13].

Сорбционная емкость ОМС зависит также от расстояния между соседними слоями монтмориллонита (межплоскостного расстояния). Однако этот фактор является следствием действия упомянутых выше, так как именно заряд поверхности минерала, количество и плотность упаковки модификатора обуславливают степень интеркаляции межслойного пространства смектита, приводящую к увеличению межплоскостного расстояния. В работе [24] было показано, что зависимость межплоскостного расстояния монтмориллонита от степени его модифициро-

вания имеет вид кривой с двумя максимумами: вблизи степеней модифицирования, равных 100% и 200% от ЕКО минерала (рис. 3).

Модифицирование минералов анионными и неионогенными ПАВ

Из-за слабого удерживания модификатора на поверхности минерала-носителя модифицирование минералов аПАВ не получило широкого распространения. В результате при практической эксплуатации ОМС отмечается постепенный вынос аПАВ из сорбента, что приводит к потере его сорбционной активности и загрязнению очищаемой от УВ среды [16]. Низкое удерживание аПАВ в ОМС было вызвано двумя причинами. Во-первых, вследствие отрицательного заряда на поверхности минерала связывание молекул аПАВ осуществлялось за счет их алкильных фрагментов. Межмолекулярные взаимодействия алкильных групп реализуются лишь по типу слабых по энергии Ван-дер-Ваальсовых сил, поэтому они не обеспечивают прочной связи модификатора и минерала-носителя. Кроме того, ориентация карбоксильных анионов аПАВ

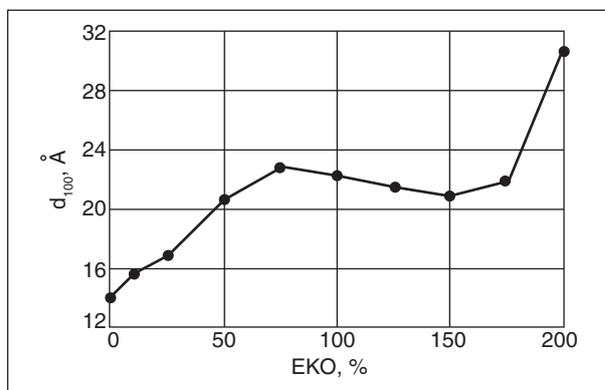


Рис. 3. Базальное расстояние у монтмориллонита, модифицированного ГДТМА, как функция степени модифицирования [24] (d₁₀₀ – индекс Миллера)

вовне приводила к расталкиванию одинаково заряженных групп модификатора, что дестабилизировало структуру ОМС [16]. В результате аПАВ не интеркалировали межслойное пространство набухающих минералов, и это резко ограничивало сорбционные возможности ОМС в отношении УВ. В качестве анионных модификаторов, как правило, используют алкилсульфонаты натрия [28]; модифицирование минералов солями высших карбоновых кислот в литературе не описано. Чаще всего модифицируют глинистые минералы, цеолиты и песок, причем на глинах лучше сорбируются нПАВ, чем аПАВ.

Неионогенные ПАВ являются более перспективными, чем аПАВ. В ОМС на основе нПАВ молекулы модификатора связываются с поверхностью носителя разнообразными по природе и энергетике межмолекулярными взаимодействиями, обеспечивающими сильное межмолекулярное связывание: неспецифическими (Ван-дер-Ваальса), ион-дипольными и специфическими (донорно-акцепторные комплексы, включая водородные связи, комплексы с переносом заряда, кислотно-основные взаимодействия). Вследствие этого нПАВ прочно удерживаются на поверхности минералов и могут образовывать на них объемные органические фазы (рис. 4). В работе [23] в качестве модификаторов были изучены аналоги тритонов — оксиэтилированные нонилфенолы NP-9, 12, 15, отличающиеся длиной гидрофильной части нПАВ. Предельная степень модифицирования находилась в прямой зависимости от длины оксиэтиленовой цепи модификатора: чем меньше длина, тем сильнее была сорбция нПАВ. Это связано с тем, что молекула с длинным гидрофильным «хвостом» связывает большее число электрофильных центров, находящихся на поверхности минерала, и,

соответственно, занимает большую площадь, снижая тем самым количество сорбированных молекул модификатора.

Обобщение данных по модифицированию минералов поверхностно-активными веществами различных типов показывает, что степень удерживания модификаторов на минеральной поверхности возрастает в ряду: аПАВ < нПАВ < кПАВ [16].

Модифицирование минералов полимерными и олигомерными веществами

Механизм модифицирования минералов полимерами зависит от типа модификатора. В случае полиэлектролитов он такой же, как при применении кПАВ, для этоксилированных олигомеров — как для нПАВ.

Модифицирование полиолефинами проводят путем либо сплавления при интенсивном перемешивании, либо полимеризации на минерале (глине или цеолите), предварительно обработанном кПАВ, обладающем свойствами катализатора полимеризации или агента роста цепи [1, 2, 33, 34]. Перспективным может быть нанесение слоя полимера на минеральную поверхность за счет сил адгезии. Этот способ технически прост и мало затратен, поскольку может осуществляться в водном растворе полимера. Полимерные молекулы покрывают минеральную поверхность, образуя гидрофобную органическую фазу, способную абсорбировать органические загрязнители различного типа и состава. Применение этого способа для модифицирования цеолитов природными высокомолекулярными веществами — полисахаридами, альгинатами или хитозаном — было описано в патенте [2]. В патенте [1] реализовано сочетание адгезионного и полимеризационного методов модифицирования. Цеолит клиноптилолитового типа пропитывали 10–16%-ным водным раствором смеси органического полимера и эпихлоргидрина (катализатора полимеризации) при их мольном соотношении (1–10):1. В качестве органического полимера использовали полигексаметиленгуанидин, полиэтиленимин или их сополимеры состава 4:1 и 1:4.

Таким образом, на основе разработанных к настоящему времени способов модификации — осуществляемых по типу ионного обмена, специфической сорбции, полимеризации и адгезии — можно получать любые по назначению и эффективности ОМС. Однако для внедрения полученных ОМС в практику необходимы дополнительные исследования по оптимизации их состава с целью достижения экономически обоснованного



Рис. 4. Изотермы сорбции нПАВ на монтмориллоните. ПАВ: ▲ — TX100; ■ — TW80; □ — TW20; ● — TX305; ○ — TX405 [37]

соотношения цена/качество. Обязательными этапами исследования, направленного на практическое использование ОМС, являются:

- подбор эффективного и дешевого модификатора,
- определение оптимальной степени модифицирования минерала,
- выбор минеральной основы для получения ОМС, отвечающего высоким требованиям к сорбционной активности и стоимости.

Сорбция углеводородов на органоимодифицированных сорбентах

Наибольший научный интерес к органоимодифицированным минералам вызван их использованием для сорбции органических соединений, прежде всего УВ, из водной фазы, например из сточных вод. Несмотря на важность разработки низкостоймых сорбентов для очистки и разделения газовых сред, содержащих смеси УВ, в производственных и экологических целях сорбция на ОМС из паровой фазы изучается реже.

Парофазная сорбция углеводородов на органоглинах

В настоящее время для сорбционного улавливания паров УВ в экологических технологиях нашли применение органоимодифицированные глины. По сравнению с чистыми минералами они проявляют намного большее сродство в отношении алифатических и моноароматических УВ-загрязнителей. Особенно важно, что и в условиях высокой влажности органоглины не теряют своей сорбционной активности в отношении гидрофобных соединений. Их активность и закономерности сорбции во многом зависят от типа органического модификатора. Небольшие кПАВ способствуют образованию равномерной гидрофобной поверхности минералов, на которой адсорбируются УВ; такой тип органоглин характеризуется нелинейностью изотерм, высокими величинами и избирательностью сорбции. Для ОМС на основе органических модификаторов с большим размером молекул характерна линейность изотерм, меньшая активность и селективность сорбции [6]. В качестве минеральной основы при этом наиболее часто используют

бentonитовые породы разных месторождений и различного состава — ввиду большого содержания в них монтмориллонита — набухающего глинистого минерала. В качестве модификатора наиболее изучен ГДТМА — наиболее дешевый и доступный кПАВ.

Результаты исследований парофазной сорбции летучих органических соединений на исходном и модифицированном монтмориллоните, показали, что в первом случае она обусловлена взаимодействиями их функциональных групп с гидрофильной поверхностью монтмориллонита или неспецифическими взаимодействиями в случае гидрофобных соединений, не имеющих таких групп. Во втором случае рост сорбции на ОМС возможен за счет дополнительных взаимодействий с органической фазой модификатора (абсорбция). При этом для сухого сорбента увеличение сорбции незначительно (влияние модификатора практически отсутствует), зато в условиях высокой влажности, когда гидрофильные центры минерала заняты водой, вклад абсорбции УВ в ОМС существенно возрастает, и активность сорбента после модифицирования значительно увеличивается (табл. 2).

Величины сорбции на ОМС зависят и от типа сорбата. Парофазная сорбция летучих органических соединений — ацетона, толуола, этилбензола, орто-, мета- и параксилолов — на глинистом минерале (бentonит месторождения Внутренняя Монголия (Китай), ЕКО 1,08 ммоль/г, основная минеральная составляющая Самонтмориллонит), модифицированном ГДТМА, была исследована гравиметрическим методом в работе [14]. Все полученные изотермы сорбции имели тип БЭТ; при этом ацетон как соединение, имеющее способные к межмолекулярным взаимодействиям С=О группы, сорбировался заметно лучше ароматических УВ (рис. 5, а). Подобная зависимость наблюдалась и при сравнении адсорбционных потенциалов сорбатов (рис. 5, б).

Жидкофазная сорбция углеводородов на органоиминералах

В настоящее время ОМС наиболее часто используются для очистки сточных и грунтовых вод от гидрофобных соединений, таких как

Табл. 2. Эффект модифицирования монтмориллонита в парофазной сорбции УВ [25]

Сорбент	Величины сорбции УВ, ммоль/г (время воздействия 3600 с)			
	Бензол	Толуол	Этилбензол	n-Пропилбензол
Монтмориллонит	1,483	0,838	1,116	0,554
ОМС (монтмориллонит + НДТМА, 100% ЕКО)	1,722	1,918	0,955	0,405
ОМС (монтмориллонит + НДТМА, 200% ЕКО)	5,574	2,539	2,060	0,562

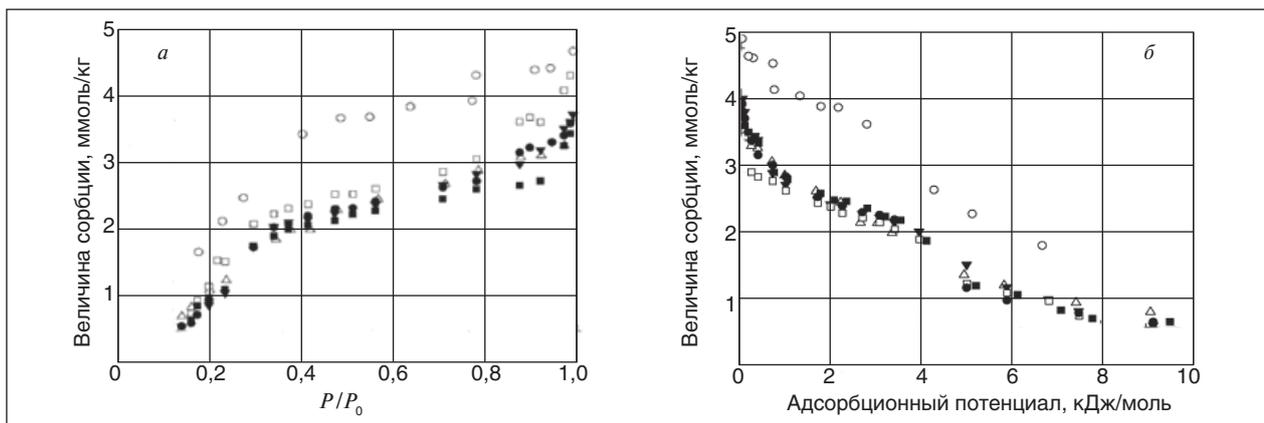


Рис. 5. Изотермы сорбции летучих органических соединений на монтмориллоните, модифицированном ГДТМА (25°С) (а) и соотношение химического сродства и величин сорбции в этих системах (б) [14]. Сорбаты: Δ — толуол; \square — этилбензол; \blacksquare — *o*-ксилол; \bullet — *m*-ксилол; \blacktriangledown — *p*-ксилол; \circ — ацетон (P/P_0 — относительное парциальное давление паров сорбата, P — парциальное давление паров, P_0 — давление насыщенного пара сорбата)

моноароматические УВ группы БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы) и полиароматические (ПАУ) — обладающие достаточной мобильностью и токсичностью, чтобы вызвать негативные эффекты на больших расстояниях от источника загрязнения.

Установлено, что ОМС намного (от 3 до 20 раз) эффективнее немодифицированных минералов [15], причем гидрофобные соединения сорбируются на ОМС существенно лучше, чем более растворимые в воде. Область применения ОМС в очистке сточных и грунтовых вод во многом зависит от типа модификатора; в этом отношении выделяют две группы сорбентов.

При больших концентрациях и/или разнообразии загрязняющих веществ предпочтительно использовать ГДТМА, БДТДМА и подобные им модификаторы с длинными алкильными «хвостами», образующие за счет них в ОМС так называемую «органогидрофобную фазу», в которой распределяются органические загрязнители — влияние их конкуренции за сорбцию в этом случае не так заметно. Сорбционная способность органоминералов этой группы растет с увеличением содержания модификатора вплоть до образования им монослоя, а затем снижается [19].

В работе Симпсона с сотр. было рассмотрено использование органоминерального сорбента, полученного на основе природного цеолита и модификатора ГДТМА, для наполнения проницаемых барьерных стенок, предназначенных для сорбции и удерживания ароматических УВ [30]. Полученные зависимости показали, что чем более гидрофобен сорбат, тем в большем количестве он сорбируется на сорбенте (рис. 6). Быстрее всего насыщал колонку наименее ги-

дрофобный и наиболее растворимый бензол, медленнее — толуол, еще медленнее — этилбензол, мета- и ортоксилолы.

Данные других исследователей также указывают на наибольшую эффективность ОМС в отношении наиболее гидрофобных загрязнителей. Так, Лемик с сотр. изучили эффективность очистных колонок, наполненных органомодифицированными цеолитами на основе природного клиноптилолита и СТБА (соль стеарилбензилдиметиламмония), в отношении смеси ПАУ [19]. Первые следы ПАУ появлялись в растворе через 770 поровых объемов пропущенной смеси. Далее после насыщения сорбционной емкости

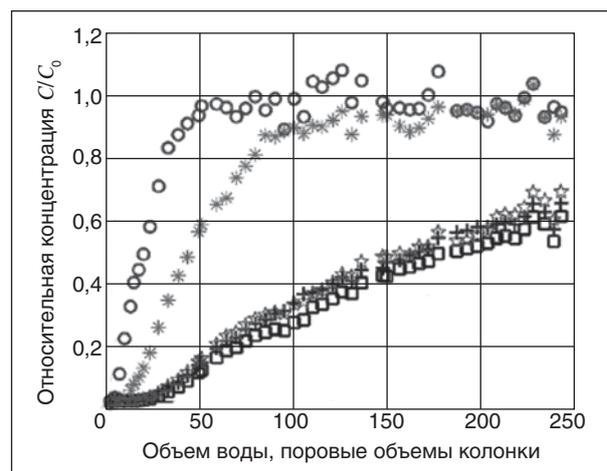


Рис. 6. Кривые выхода (концентрация растворенного вещества на выходе из колонки) УВ группы БТЭК при сорбции на органоцеолите на основе природного цеолита и модификатора ГДТМА [30]: \circ — бензол; $*$ — толуол; $+$ — этилбензол; \square — *m*-ксилол; \star — *o*-ксилол

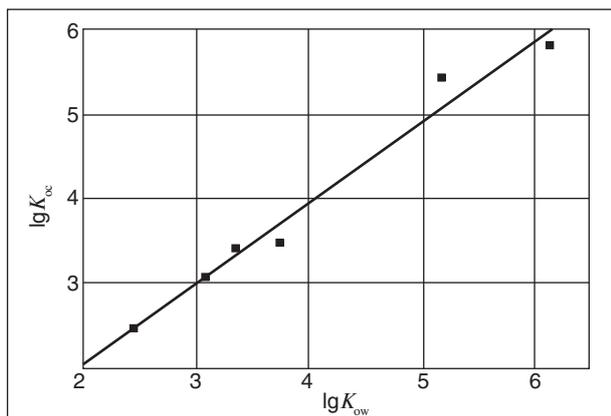


Рис. 7. Соотношение между коэффициентом распределения октанол — вода (K_{ow}) и коэффициентом сорбции, нормированным по количеству органического углерода (K_{oc}), на модифицированном ОДТМА монтмориллоните для сорбатов с различной гидрофобностью [15]

колонки сорбатов начался процесс десорбции наименее гидрофобного флуорена, при этом при достижении 7000 базальных объемов пропущенной смеси концентрация флуорена на 30% превысила его исходную концентрацию в смеси, свидетельствуя о вытеснении его более гидрофобными сорбатами. Сравнение этих результатов с предыдущей работой показывает, что ПАУ лучше сорбируются на органоцеолитах, чем ароматические УВ, что связано с большей гидрофобностью молекул ПАУ.

Гройзман с сотр. исследовали сорбцию различных по гидрофобности сорбатов на монтмориллоните, модифицированном ОДТМА (октадецилтриметиламмонием, гомологом ГДТМА), цепь которого содержит 18 атомов С — в отличие от 16 у ГДТМА [15]. По результатам работы было под-

тверждено, что чем более гидрофобен сорбат, тем лучше он сорбируется на ОМС (рис. 7).

При небольших количествах загрязнителя предпочтительнее использовать модификаторы второй группы — БТЭА, ТЭА и им подобные (образующие при взаимодействии с минералами так называемые «сорбционные органоглины»), обеспечивающие высокую степень очистки с помощью ОМС при низком содержании модификатора.

Авторы работы [31] провели сравнительное исследование сорбции бензола на органобentonитах первой (модификатор ГДТМА) и второй (модификатор БТЭА) групп при различном содержании в них модификатора. Наибольшую активность проявил ОМС с содержанием БТЭА 40% ЕКО и ОМС с содержанием ГДТМА 100 и 120% ЕКО (рис. 8). Для разных модификаторов зависимость сорбции бензола от их содержания тоже была различной. С ростом содержания БТЭА до 40% ЕКО сорбционная активность ОМС увеличилась, а при последующем его увеличении снизилась. Напротив, увеличение содержания ГДТМА до 100% ЕКО привело к росту сорбции, но далее сорбционная активность ОМС больше не менялась. Был сделан вывод о том, что сорбция на ГДТМА-бентоните происходит по распределительному механизму (бензол сорбируется в псевдоорганическом слое, созданном длинными молекулами ГДТМА на поверхности минерала-носителя), тогда как на БТЭА-бентоните она осуществляется на гидрофобной поверхности раздела фаз.

Выводы

На сегодняшний день экспериментально показано, что глинистые минералы и природные цеолиты являются перспективными материалами

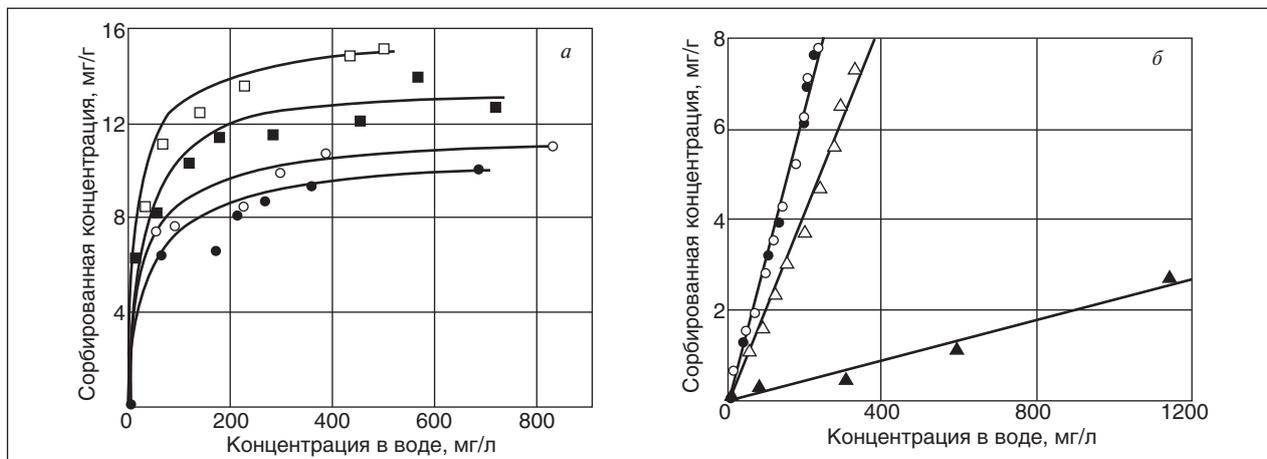


Рис. 8. Равновесные изотермы сорбции бензола на БТЭА-бентоните (а) и ГДТМА-бентоните (б) с различным содержанием модификатора из водных растворов [31], % ЕКО: \blacktriangle — 25; \square — 40; \blacksquare — 70; \triangle — 80; \circ — 100; \bullet — 120

для использования в качестве сорбентов летучих органических соединений, в частности, нефтяных и топливных углеводородов. Проявляемая ими сорбционная активность в ряде случаев сравнима с наиболее распространенными сорбентами — активированными углями и синтетическими цеолитами, а по широте распространения и стоимости последние им существенно уступают. Кроме того, при использовании природных минералов менее серьезные проблемы с прочностью, а также с регенерацией сорбентов.

Несмотря на все достоинства, в условиях высокой влажности и в жидкой фазе природные цеолиты и глинистые минералы существенно снижают свою сорбционную емкость, поскольку молекулы УВ не могут конкурировать с молекулами воды за сорбционные центры гидрофильной поверхности минералов. Для преодоления этого недостатка предложено модифицировать поверхность природных минералов для придания ей органомфильных свойств. В качестве органических модификаторов с этой целью используют ПАВ (наиболее часто) или полимерные модификаторы. Наибольшее распространение при этом получили модификаторы на основе катионных ПАВ, принцип действия которых основан на ионном обмене с поверхностью природного минерала.

По механизму и соответственно области применения катионные ПАВ подразделяют на две группы: в первую входят ГДТМА, БДТДМА и подобные им модификаторы, содержащие длинные алкильные «хвосты»; во вторую — модификато-

ры БТЭА, ТЭА и подобные им модификаторы, образующие при взаимодействии с минералами так называемые «сорбционные органоглины». Органофильные ОМС, получаемые на основе модификаторов первой группы, наиболее эффективны для удаления больших количеств и/или смесей органических соединений, тогда как при удалении небольших количеств и/или единственного органического загрязнителя эффективнее использовать «сорбционные» ОМС, обеспечивающие высокую степень очистки уже при низком содержании модификатора.

Получаемые ОМС проявляют высокую активность в отношении УВ в условиях как парофазной, так и жидкофазной сорбции. Наибольшую эффективность ОМС отмечают при сорбции наиболее гидрофобных загрязнителей.

К недостаткам ОМС относится сравнительно высокая цена, определяемая дороговизной органических модификаторов, а также недостаточный уровень исследований механизмов сорбции на таких ОМС. Последнее затрудняет выбор оптимальной степени модифицирования минералов, необходимой для достижения максимальных сорбционных активностей при минимальных степенях модифицирования минерала. Решение проблемы выбора оптимальных по цене и качеству модификаторов и оптимальных степеней модифицирования ими природных минералов позволит получать сорбенты, готовые к широкому использованию в качестве замены традиционных активированных углей и природных цеолитов.

Литература

1. Пат. 2161066 РФ, МПК В01J 20/26. Способ получения многоцелевого органоминерального сорбента на основе клиноптилолита и органического полимера.
2. Пат. 2184607 РФ, МПК В01J 20/26. Способ получения органоминеральных сорбентов (варианты).
3. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты. — М.: Химия, 1985. — С. 6–15.
4. Bergaya F., Lagaly G. Surface modifications of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* — 2001. — V. 19. — P. 1–3.
5. Betega L. P., Morales A. R., Valenzuela Diaz F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications // *Applied Clay Science.* — 2008. — V. 42. — P. 8–24.
6. Borisover M., Graber E. R., Bercovich F., Gerstl Z. Suitability of dye-clay complexes for removal of non-ionic organic compounds from aqueous solutions // *Chemosphere.* — 2001. — V. 44. — P. 1033–1040.
7. Boyd S. A., Shaobai S., Lee J. F. Pentachlorophenol sorption by organo-clays // *Clays Clay Miner.* — 1998. — V. 36. — P. 125.
8. Carmody O., Frost R. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays-Implications for oil spill remediation // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 2007. — V. 305. — N 1. — P. 17–24.
9. Celis R., Hermosin M. C., Cornejo J. Heavy metal adsorption by functionalized clays // *Environ. Sci. Technol.* — 2002. — V. 34. — N 4. — P. 4593–4599.
10. Chao H. P., Chang Y. T., Lee J. F. et al. Selective adsorption and partitioning of nonionic surfactants onto solids via liquid chromatograph mass spectra analysis // *Journal of Hazardous Materials.* — 2008. — V. 152. — P. 330–336.
11. Chen B. L., Zhu L. Z. Partition of polycyclic aromatic hydrocarbons on organobentonites from water // *Journal of Environmental Sciences.* — 2001. — V. 13. — N 2. — P. 129–136.
12. Chen D., Zhu J. X., Yuan P. Preparation and characterization of anion-cation surfactants modified montmorillonite // *J. Thermal Anal. Calorim.* — 2008. — V. 94. — N 3. — P. 841–848.

13. *Cornejo J., Celis R.* The fate of persistent organic pollutants in the environment // NATO Science for Peace and Security Series: Environmental Security. — 2003. — P. 233–255.
14. *Fang Q., Zhu L., Yang K.* Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH) // J. Hazard. Mater. — 2009. — V. 170. — P. 7–12.
15. *Groisman L., Rav-Acha C.* Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays // Applied Clay Science. — 2004. — V. 24. — N 3–4. — P. 159–166.
16. *Karapanagioti H. K., Sabatini D. A., Bowman R. S.* Partitioning of hydrophobic organic chemicals (HOC) into anionic and cationic surfactant-modified sorbents // Water Research. — 2005. — V. 39. — N 4. — P. 699–709.
17. *Khan F. I., Ghoshal A. K.* Removal of volatile organic compounds from polluted air // J. Loss Prev. Process Ind. — 2000. — V. 13. — P. 527–545.
18. *Koh S. M., Dixon J. B.* Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene // Applied Clay Science. — 2001. — V. 18 — N 3–4. — P. 111–122.
19. *Lemic J., Tomasevic-Canovic M., Adamovic M.* Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites // Microporous and Mesoporous Materials. — 2007. — P. 256–267.
20. *Li Z., Bowman R. S.* Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite // Environmental Science and Technology. — 1997. — V. 31. — N. 8. — P. 2407–2412.
21. *Li Z., Burt T., Bowman R. S.* Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite // Environmental Science and Technology. — 2000. — V. 34. — N. 17. — P. 3756–3760.
22. *Muminov S. Z., Pribylov A. A., Gulyamova D. B., et al.* Equilibrium adsorption of n-hexane and carbon tetrachloride vapors on sodium and polyhydroxyaluminum montmorillonites // Coll. Journal. — 2009. — V. 71. — N 5. — P. 687–691.
23. *Paria S., Yuet P. K.* Adsorption of Non-ionic Surfactants onto Sand and Its Importance in Naphthalene Removal // Ind. Eng. Chem. Res. — 2007. — V. 46. — N 1. — P. 108–113.
24. *Paul D. R., Zeng Q. H., Yu A. B.* The interlayer swelling and molecular packing in organoclays // J. Colloid Interface Sci. — 2005. — V. 292. — N 2. — P. 462–468.
25. *Puranik R. V., Kumar P., Bhat Y. S. et al.* A perspective of the interlamellar region of organo-clays by adsorption of aromatic hydrocarbons // J Porous Mater. — 2010. — V. 17. — P. 485–490.
26. *Redding A. Z., Burns S. E.* Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content // Journal of Colloid and Interface Science. — 2002. — V. 250. — N 1. — P. 261–264.
27. *Rosenberg E. A.* Bioremediation of petroleum contamination // R. L. a. D. L. C. Crawford (Ed.), Bioremediation: Principles and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 1996
28. *Sanchez-Martin M. J., Dorado M. C., del Hoyo C. et al.* Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays // Journal of Hazardous Materials. — 2008. — V. 150. — N 1. — P. 115–123.
29. *Shen, Y. H.* Sorption of benzene and naphthol to organobentonites intercalated with short chain cationic surfactants // Journal of Environmental Science and Health — Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. — 2002. — V. 37. — N. 1. — P. 43–54.
30. *Simpson J. A., Bowman R. S.* Nonequilibrium sorption and transport of volatile petroleum hydrocarbons in surfactant-modified zeolite // Journal of Contaminant Hydrology. — 2009. — V. 108. — N. 1–2. — P. 1–11.
31. *Smith J. A., Bartelt-Hunt S. L.* Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media // Journal of Hazardous Materials. — 2003. — V. — 96. — N. 1. — P. 91–97.
32. *Tancrede M., Wilson R., Zeise L. et al.* The carcinogenic risk of some organic vapors indoors: a theoretical survey // Atmos. Environ. — 1987. — V. 21. — P. 2187–2205.
33. Пат. 2005/0014905 A1 (США).
34. Пат. 6294118 B1 (США).
35. *Wiles M. C., Huebner H. J., McDonald T. J.* Matrix-immobilized organo-clay for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachloro-phenol from groundwater // Chemosphere. — 2005. — V. 59. — P. 1455.
36. *Xi Y., Ding Z., Hongping H. Frost R.* Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide // Spectro — chim. Acta Part A. — 2005. — V. 61. — P. 515–525.
37. *Zhu L., Zhou W.* Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to solid-sorbed nonionic surfactants // Environmental Pollution. — 2008. — V. 152. — N. 1. — P. 130–137.

G. S. Morozov, A. V. Savin, M. L. Bondyrev, S. A. Neklyudov, V. A. Breus, and I. P. Breus
**Organo-modified Minerals — Perspective Sorbents for Purification of Gas-air
 and Aqueous Media, Contaminated by Hydrocarbons**

The article is concerned with research data on perspective sorbents, produced by clay minerals and zeolite-containing rock modification with different organic compounds, such as surfactants, polymer and oligomer modifiers. Such sorbents are characterized by high sorptive activity towards hydrocarbons at different media conditions.

Key words: hydrocarbon, sorbent, clay mineral, zeolite-containing rock, organo-modified minerals, air, water, purification.

Применение полимеров итаконовой кислоты и ее производных в качестве альтернативы полиакриламиду и полимерам из ископаемого сырья

М. С. Котелев, А. А. Новиков, М. Ю. Марченко, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Проведен обзор современной научно-технической литературы в области получения полимеров итаконовой кислоты и её производных. Рассмотрены перспективы широкого внедрения данных продуктов в промышленное производство в качестве альтернативы таким крупнотоннажным полимерам как полиакриламид и полиметакрилаты. На основании анализа и сравнения ключевых свойств полиакриламида и полимеров на основе итаконовой кислоты сделаны выводы о целесообразности замены полиакриламида в отдельных областях хозяйства.

Ключевые слова: итаконовая кислота, полимеры, возобновляемое сырье, полиакриламид.

Введение

Одним из перспективных направлений «экологизации» промышленности является замена традиционных многотоннажных продуктов химических производств на альтернативные, получаемые биосинтетическими методами из возобновляемого сырья.

В настоящее время основным сырьем для производства ВМС в промышленности являются природный газ и продукты переработки нефти. Из них производят наиболее распространенные ВМС, используемые в хозяйстве: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол. Все эти материалы обладают рядом полезных свойств, в частности высокой химической стабильностью, что обуславливает их повсеместное применение. Но, с другой стороны, высокая устойчивость ВМС, получаемых из углеводородного ископаемого сырья, оборачивается для человечества серьезной проблемой — загрязнением окружающей среды полимерами.

Промышленные синтетические полимеры являются весьма устойчивыми химическими соединениями. Многие из них обладают способностью накапливаться в среде, так как способны выдерживать воздействие солнечного излучения и кислорода воздуха в совокупности с воздействием тепла и влаги в природных условиях в течение десятков лет без заметного химического разрушения.

Широкое освещение в мировой научной литературе получила в последние годы тема использования итаконовой кислоты — соединения, получаемого биотехнологическими методами из возобновляемого сырья, для синтеза полимерных материалов, способных заменить промышленные пластики [1]

Итаконовая кислота — важный промежуточный продукт для получения полимеров. Она образует сополимеры с эфирами и другими мономерами, поэтому используется при производстве синтетических волокон и смол, ряда адгезивных средств, ПАВ, красителей и других сложных органических соединений. Благодаря метиленовой группе итаконовая кислота легко участвует в реакциях сополимеризации с образованием полимеров, обладающих свободными карбоксильными группами. Сопolíмеры итаконовой кислоты и акрилатов широко используются в различных областях [2].

Получение итаконовой кислоты

Впервые синтез итаконовой кислоты был осуществлен путем пиролиза лимонной кислоты с последующим гидролизом итаконового ангидрида [3]. Другим, более ранним методом, открытым Крассо, являлся метод декарбоксилирования аконитовой кислоты. Химический синтез в основном осуществляется путем сухой перегонки лимонной кислоты с последующей обработкой её ангидрида водой [4] или с использованием метода Монтекатини (Италия) — из хлорида пропаргила, углекислого газа, карбонильного никеля и воды. Альтернативные подходы: окисление оксида мезитила и последующая изомеризация с образованием лимонной кислоты [5], а также окисление изопрена [6]. Ни один из этих процессов не может реально конкурировать с процессами микробиологического синтеза с помощью грибов, а следовательно, ни один из них не используется в промышленности [7].

Итаконовая кислота является продуктом метаболизма углеводов грибами рода *Aspergillus*. Продуцентами кислоты в промышленности являются специально селекционированные штаммы

A. terreus, которые в отличие от *A. itaconicus* не разлагают итаконовую кислоту.

Производство итаконовой кислоты сильно зависит от нескольких компонентов среды, включая Fe, Mn, Mg, Cu, Zn и P. Было проведено большое количество исследований влияния и регулирования этих веществ процессом производства. В настоящее время наиболее продуктивным, является процесс, используемый компанией Pfizer, который включает в себя погруженное культивирование с использованием взвешенной биомассы *A. terreus*. Начальный pH составляет не более 5 и не менее 3 во время начальной фазы роста. Второй этап характеризуется ограничением роста фосфатами и увеличением производства итаконовой кислоты. В процессе производства по Pfizer после повышения pH до 3,8 с известью около 150 г сахара превращаются в 71 г итаконовой кислоты на литр в течение 4 дней, что соответствует производительности в $1 \text{ г л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Непрерывный процесс с использованием взвешенной биомассы может обеспечить только низкие выходы — до 12–16 мол. %, с низкими концентрациями продукта и продуктивностью около $0,48$ и $0,32 \text{ г л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, соответственно [8].

Применение итаконовой кислоты

Полимеры метил-, этил- или виниловых эфиров итаконовой кислоты используются в качестве пластмасс, клеев и покрытий, эластомеров. Сополимеры ИК необходимы для производства резиновой смолы с превосходной прочностью и гибкостью а также для гидроизоляционных покрытий с хорошей электрической изоляцией [9]. Небольшие количества итаконовой кислоты (< 2%), добавленные к поливинилхлоридным покрытиям, могут привести к улучшению адгезии к бумаге, целлофану и полиэтилену, в частности, на упаковках и фотографиях [10]. Пигментные дисперсионные смолы, содержащие 0,1–1,5% итаконовой кислоты, обладают улучшенной износостойкостью [11]. Некоторые реакции итаконовой кислоты с аминами приводят к образованию *n*-замещенных пирролидонов, которые могут быть использованы в качестве загустителя в смазке и в моющих средствах, шампунях, фармацевтических препаратах и гербицидах [12]. Имидазолиновые производные также утвердились как активные компоненты в шампунях [13]. Термополимеры, содержащие до 10% итаконовой кислоты, могут быть использованы в качестве буровых растворов.

Итаконовая кислота также используется в качестве прекурсора для некоторых потенциальных ноотропных препаратов [14]. В 1980-х годах,

было выполнено много исследований, особенно в Восточной Европе и Японии, по выявлению влияния итаконовой кислоты на физиологию растений [15, 16].

Биополимеры на основе итаконовой кислоты и ее эфиров как альтернатива полиакриламиду

Полимеры итаконовой кислоты, её алкиловых эфиров, а также замещенных и незамещенных амидов по свойствам аналогичны полиакриламиду и полиметилакрилату, следовательно, могут заменить их в некоторых областях, так как они менее токсичны и могут быть получены весьма простыми способами.

На сегодняшний день применение полиакриламида достаточно велико, его мировое производство приближается к 2,5 млн т в год. Полимеры акриламида обладают комплексом полезных свойств и широко используются в различных областях техники и технологии. В таблице показаны некоторые важнейшие области применения полиакриламида.

Наиболее широко используются водорастворимые полимеры акриламида в качестве флокулянтов для эффективной очистки природных и промышленных сточных вод, улавливания и выделения ионов тяжелых металлов и токсичных веществ, что способствует решению экологической проблемы защиты окружающей среды, и в частности природных водоемов от загрязнений.

Особенно важную роль полиакриламид играет в современной нефтедобывающей отрасли, это следует из того, что при росте использования трудноизвлекаемых запасов нефти, повышаются требования к реагентам, используемым при бурении и эксплуатации скважин. При бурении полиакриламид применяют в качестве стабилизатора, регулятора фильтруемости и реологических свойств буровых растворов, ускорителя проходки пород и структурообразователя почв для укрепления стенок скважин. При вторичной добыче нефти добавки полиакриламида уменьшают подвижность закачиваемой в пласт воды, что способствует лучшему вытеснению нефти из пористых пород. Анионные и катионные производные полиакриламида используют для создания защитных экранов для водоносного слоя и уменьшения содержания воды в добываемой нефти. Водные растворы частично гидролизованного полиакриламида с молекулярной массой $(3,5-8) \cdot 10^6$ и степенью гидролиза 1–30% позволяют получать прибыль, в десятки раз превышающую стоимость использованного полимера.

Области применения полиакриламида	
Область применения	Назначение
Обработка воды	Флокулянты для очистки природных и промышленных сточных вод, переработки пищевых продуктов; обезвоживающие агенты для осадков
Обработка бумаги	Регуляторы прочности бумаги в сухом и влажном состоянии, добавки для улучшения качества и печатных свойств бумаги
Добыча и обработка полезных ископаемых	Флокулянты хвостов флотации руд, при обогащении и регенерации полезных ископаемых (уран, золото, титан, каменный уголь, алюминий, железо). Уменьшение запыленности в угольных шахтах, при бурении, на асбестовых заводах
Добыча нефти	Стабилизаторы, регуляторы фильтруемости и реологических свойств буровых растворов. Структурообразователи почв для укрепления стенок скважин при вторичной добыче нефти и гидравлическом разрыве пластов
Сельское хозяйство	Структурообразователи почв. Пленкообразователи для семян, удобрений, инсектицидов, гербицидов и фунгицидов
Медицина	Суперабсорбенты для гигиенических и медицинских средств. Пленкообразователи для фармацевтических препаратов пролонгированного действия. Гидрогели для контактных линз
Строительство	Структурообразователи грунтов в дорожном строительстве. Обезвоживающие агенты для абсоцементов. Регуляторы схватывания цемента. Прочностные добавки для строительных плит. Диспергаторы пигментов, регуляторы вязкости и защитные коллоиды для водно-эмульсионных красок
Другие области применения	Агенты, снижающие гидравлическое сопротивление для ускорения движения морских судов, для перекачки нефтепродуктов, суспензий и эмульсий, для увеличения дальности водных струй в пожарном деле. Шлихтующие агенты для хлопчатобумажных, шерстяных, вискозных и ацетатных нитей. Аппертирующие агенты для тканей. Клеи для бумаги и текстиля

Одной из областей применения полимеров и сополимеров акриламида является использование их в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление жидкостей при движении в турбулентном режиме (эффект Томса). Применение растворов полиакриламида в этом качестве позволяет стабилизировать буровые растворы при нефте- и газодобыче, увеличить скорость проходки пород при бурении скважин и снизить мощность силовых установок [17,18].

Однако, несмотря на все преимущества полиакриламида, у него есть ряд недостатков, главным из которых является его токсичность для человека. Причиной этому служит содержащийся в полимере мономер — акриламид, обладающий канцерогенным и мутагенным действием. Если говорить о тех областях, где его контакт с человеком исключен (нефтегазовая и рудная промышленности), то в таких областях, как очистка сточных и природных вод, медицина, сельское хозяйство, строительство и обработка бумаги, от него в скором времени придется отказаться. Европейское агентство по химикатам (ЕНСА) уже внесло это соединение в разряд особо опасных для человека [19].

Токсическое воздействие полиакриламида было обнаружено при изучении воздействия полиакриламидных гидрогелей (ПААГ), еще совсем недавно широко применявшихся в пластической хирургии. В процессе исследования было выявлено, что, попадая в организм человека,

полимеры и сополимеры на основе акриламида способны вызывать как местные, так и общие расстройства организма.

Таким образом, биополимеры на основе итаконовой кислоты и ее эфиров могут уже в ближайшее время серьезно потеснить полиакриламид и полиметакрилаты в некоторых областях применения, так как до сих пор не было обнаружено значительных токсических свойств данных продуктов. Уже сейчас итаконовая кислота нашла широкое применение в качестве сополимера в производстве синтетических волокон (улучшение окрашиваемости), модификаторов и пластификаторов, регулирующих структурно-механические и пластические свойства получаемых полимеров, при производстве синтетических присадок и добавок, средств против накипи (в том числе для промышленного применения) и других подобных продуктов. Главное преимущество использования итаконовой кислоты и ее эфиров заключается в высокой экологичности процесса их получения вследствие использования в качестве сырья только органических отходов пищевой и сельскохозяйственной промышленности.

Диаллиловые эфиры итаконовой кислоты нашли свое применение в качестве связующего компонента стеклопластиков.

Кнут и Брюинс исследовали полимеризацию эфиров итаконовой кислоты в различных условиях при нагревании до 100–150°C. Они уста-

новили, что полидибутилитаконат является эффективным пластификатором, как и мономерные эфиры итаконовой кислоты. Наиболее целесообразно заменять полиитаконами 50% диоктилфталата. Сравнительно низкомолекулярные полиитаконы имеют некоторые преимущества по сравнению с фталатами при изготовлении поливинилхлоридных паст.

Широко применяемый метод получения стеклопластиков, усиленных полиэфирами, основан на применении в качестве связующего полиэфиров малеиновой, фумаровой или других ненасыщенных кислот. Эти полиэфиры сополимеризуют со стиролом или другими мономерами, причем в этом случае происходит образование привитого сополимера. Эта реакция подробно исследована Спасским и сотрудниками. Было установлено, что даже незначительное введение алифатических полиэфиров итаконовой кислоты в полимеры, применяемые для производства стеклопластиков и оргстекла, значительно улучшает их ключевые свойства: термическую устойчивость и светостойкость [20].

Выводы

Потенциал замены акриловой или метакриловой кислот в полимерах высок, поэтому спрос на итаконовую кислоту и полимеры на её основе по-прежнему будет расти. Кроме того, ее выдающиеся свойства в полимерной химии, фармацевтике и сельском хозяйстве открывают множество новых возможностей. Реакции итаконовой кислоты и ее производных, пригодных для получения полимеров, исследованы далеко

не полностью [21]. Дальнейшие исследования в этой области, помогут найти новые или модифицированные полимеры, представляющие большой интерес в современном мире. Одна из основных областей применения — строительная индустрия, формирующая спрос на уплотнительные материалы, клеи и упругие наполнители.

Тем не менее ясно, что расширение рынка итаконовой кислоты возможно только путем дальнейшего снижения себестоимости продукции. Возможность использования недорогих субстратов для производства итаконовой кислоты хорошо известна, кроме того, производственные затраты могут быть снижены за счет внедрения новых технологий и оптимизации процесса биотехнологического получения.

Пристального внимания заслуживает область синтеза полимеров на основе итаконовой кислоты или её производных. На данный момент в мировой научной печати накоплена масса информации по данному вопросу, но публикации, как правило, несут исследовательский характер и редко преследуют цель получения того или иного материала с заданными свойствами. Следовательно, становится весьма актуальным проведение прикладных исследований в данной области на основе тех знаний, которые были накоплены мировым сообществом химиков-синтетиков, специализирующихся в области химии полимеров.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы».

Литература

1. Otsu T., Watanabe H., Yang J. -Z. et al. Synthesis and characterization of polymers from itaconic acid derivatives // *Makromolekulare Chemie.* — 1992. — N 63. — P. 87–104.
2. Velickovic J., Filipovic J., Djakov D. P. The synthesis and characterization of poly(itaconic) acid // *Polymer Bulletin.* — 1994. — N 32. — P. 169–172.
3. Baup S. Ueber eine neue Pyrogen-Citronensaure und uber Benennung der Pyrogen-Sauren überhaupt // *Ann. Chim. Phys.* — 1837. — N 19. — P. 29–38.
4. Blatt A. H. *Organic syntheses*, vol II. — New York: Wiley, 1943. — H. 328.
5. Патент № 4 100 179 (США). Preparation of citraconic anhydride.
6. Pichler H., Obenaus F., Franz G. // *Erdoel Kohle Erdgas Petrochemie.* — 1967. — N 20. — P. 188.
7. Tate B. E. Itaconic acid and derivatives // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* — N 3. — P. 865–873.
8. Willke Th., Vorlop K. -D. Biotechnological production of itaconic acid // *Appl Microbiol Biotechnol.* — 2001. — N 56. — P. 289–295.
9. Smith J. E., Nowakowska-Waszczyk A., Anderson J. G. Organic acid production by mycelial fungi // Spencer B (ed) *Industrial aspects of biochemistry.* — 1974. — P. 297–317.
10. Shekhawat D., Jackson J. E., Miller D. J. Process model and economic analysis of itaconic acid production from dimethyl succinate and formaldehyde // *Bioresource Technology.* — 2006. — N 97. — P. 342–347.
11. Заявка во Всемирную патентную организацию № 9 947 611 (to BASF). Dispersion resins containing itaconic acid for improving wet abrasion resistance.

12. Патент №3 001 000 (Германия). Mehrzweckschmiermittel.
13. Патент №1 574 916 (Великобритания). Surface active amide and amideazolines.
14. Valenta V., Urban J., Taimr J., Polivka Z. Potential nootropic agents: synthesis of some 1,4-disubstituted 2-oxopyrrolidines and some related compounds // Collect Czech Chem Commun. — 1994. — N 59. — P. 1126–1136.
15. Isogai A., Sakuda S., Nakayama J., et al. Screening search for plant growth regulators from microbial metabolites // Proc. Plant Growth Regulator Soc. Am. — 1987. — N 4. — P. 250–254.
16. Патент №4 626 277 (США). Plant growth regulator.
17. Полиакриламид / Под ред. В. Ф. Куренкова. — М.: 1992.
18. Куренков В. Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 5. — С. 48–53.
19. По материалам Интернет-сайта Европейского агентства по химикатам (European Chemicals Agency) www.echa.europa.eu
20. Аллаев Ж., Аскарлов М. А., Гафуров Б. Л. и др. Кинетика совместной полимеризации TV-винилпирролидона с диметиловым эфиром итаконовой кислоты // Узб. хим. журнал. — 1990. — № 5. — С. 39–43.
21. Rudiger Ch. Synthesen und Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten von Itaconsaurederivaten. PhD thesis, University of Wuppertal, 2000.

M. S. Kotelev, A. A. Novikov, M. Yu. Marchenko, and V. A. Vinokurov

Usage of Itaconic Acid Polymers and its Derivatives Instead of Polyacrylamide and Fossil Feedstock-derived Polymers

Recent literature in the field of itaconic acid polymers and copolymers production is reviewed. Perspectives of bulk polymer products (such as polyacrylamide and polymethylmethacrylate) displacement by itaconic acid polymers are considered. Conclusion is made of polyacrylamide displacement viability on the basis of polyacrylamide and itaconic acid polymers key properties comparison.

Key words: itaconic acid, polymers, renewable feedstock, polyacrylamide.

Вниманию специалистов!

Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, И. М. Колесников

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕФОРМИНГ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В книге рассмотрены теоретические основы, химизм и катализаторы процесса реформинга бензиновых фракций. Анализируется влияние технологических параметров и исходного сырья на выход и качество получаемых продуктов. Представлены технологические схемы процессов с периодической и непрерывной регенерацией катализатора, приводится их сравнительная характеристика. На примерах изложена методика расчета основного оборудования установок реформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья, а также может представлять интерес для специалистов в области переработки нефти.

М.: Издательство «Техника», 2012. — 176 с.

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приводится обширный справочный материал по их характеристикам и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 464 с.

Получение этанола из продуктов газификации биомассы

А. А. Новиков, М. С. Котелев, П. А. Гуцин, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Произведен обзор современных научно-информационных источников в области исследования микробиологической переработки как модельных газовых смесей, имитирующих синтез-газ, так и реальных продуктов газификации биомассы. Сформулированы основные технические проблемы изучения биотехнологических процессов получения этанола из синтез-газа.

Ключевые слова: ферментация синтез-газа, газификация биомассы, карбоксидотрофные микроорганизмы.

Газификация биомассы — это конверсия углеродсодержащего сырья растительного или прокариотного происхождения в газообразный продукт, называемый синтез-газом. Синтез-газ состоит преимущественно из водорода и монооксида углерода, с меньшими количествами диоксида углерода, воды, метана, других углеводородов (C_{2+}) и азота. В результате газификации биомассы на выходе образуется большое количество газообразных продуктов и небольшое количество конденсированных веществ — смол и древесного угля [1]. Состав получаемого из биомассы синтез-газа зависит от ряда параметров, таких как вид сырья и окислителя, содержание влаги в биомассе, рабочее давление, температура, режим контакта реагентов и др. [2]. Точный состав получаемого газа предсказать при этом довольно затруднительно. Большинство исследований газификации биомассы не включает описание содержания смол и других примесей в синтез-газе. Благодаря более высоким рабочим температурам при газификации древесного угля, образующийся синтез-газ практически не содержит смол, метана и других углеводородов. Однако, так как древесный уголь содержит серу

и азот, в сыром синтез-газе, полученном газификацией угля, присутствуют существенные количества аммиака и сероводорода. В табл. 1 приведены примеры состава синтез-газа, получаемого из различных видов биомассы.

Как видно из табл. 1, синтез-газ, получаемый газификацией биомассы, практически всегда содержит заметные количества углеводородов вследствие неполного окисления органических веществ биомассы. Кроме того, можно отметить повышение содержания монооксида углерода и водорода в синтез-газе при повышении температуры газификации и использовании пара как газифицирующего агента. Как отмечается в термозкономических исследованиях процессов газификации биомассы, применение пара может быть более выгодно, чем газификация воздухом [10].

Исследования ферментации синтез-газа с применением модельных газовых смесей

Устойчивое проведение процесса газификации биомассы возможно только в газификаторах довольно высокой производительности. В связи с этим исследователи, как правило, не

Табл. 1. Состав синтез-газа, получаемого газификацией различных видов биомассы

Сырье	Окислитель, кг/кг сырья	Температура, °С	Содержание, % об.						Источник
			CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C _x H _y	других компонентов	
Полиэтилен (11 %) и древесина (89 %)	Воздух 1,26, Пар 0,43	900	25,7	30,8	26,5	11,8	5,1	N ₂	[3]
<i>Panicum virgatum</i> («switchgrass»)	Воздух 1,25	750-850	16,5	5,0	15,5	4,5	1,85	150 ppm NO	[4]
Соевая солома	Пар 0,60	800	31,0	47,0	12,0	7,0	3,0	-	[5]
Древесина	Воздух 1,96	720	16,6	5,5	15,0	3,4	-	N ₂	[6]
Древесина	Воздух 1,32	800	24,83	7,59	13,0	5,91	0,57	48 % об. N ₂	[7]
Древесина	Воздух 0,08; Пар 0,31	820	46,5	14,9	14,6	17,8	6,2	N ₂	[8]
Древесина	Воздух 2,10	870	23,66	18,87	8,29	0,11	-	44,22 % об. N ₂	[9]

Табл. 2. Использование модельных газовых смесей для изучения процессов ферментации синтез-газа

Состав газовой смеси, % об.	Микроорганизм	Температура культивирования, °С	Выход продукта, мг/л	Источник
55CO + 20H ₂ + 10CO ₂ + Ar	<i>Clostridium ljungdahlii</i>	36	Этанол, 48000	[11]
13CO + 14H ₂ + 5CO ₂ + N ₂	<i>Clostridium ljungdahlii</i> ERI-2	37	Этанол, 2700	[12]
55,25CO + 28,11H ₂ + 10,61CO ₂ + Ar	<i>Clostridium ljungdahlii</i>	37	Этанол, 1000	[13]
20CO + 10H ₂ + 20CO ₂ + N ₂	<i>Clostridium ljungdahlii</i>	37	Этанол, 1000	[14]
20CO + 10H ₂ + 20CO ₂ + N ₂	<i>Clostridium autoethanogenum</i>	37	Этанол, 66,8	[14]
95CO + CO ₂	<i>Clostridium autoethanogenum</i>	37	Этанол, 259	[15]
25CO + 15CO ₂ + N ₂	<i>Clostridium carboxydvorans</i>	37	Этанол, -	[16]
25CO + 5H ₂ + 15CO ₂ + N ₂	<i>Clostridium ragsdalei</i>	37	Этанол, 25260, 2-пропанол, 9250, бутанол, 470	[17,18]
70CO + CO ₂	<i>Butyribacterium methylotrophicum</i>	37	Этанол, 80	[19]

имеют возможности использовать в качестве газообразного субстрата для культивирования бактерий продуктов газификации и вынуждены довольствоваться модельными газовыми смесями. Известен ряд работ по ферментации модельных газовых смесей — имитаторов синтез-газа. Данные об этих работах приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, в известных работах по ферментации синтез-газа, как правило, используются довольно простые модельные газовые смеси, в лучшем случае включающие три микробиологически значимых компонента синтез-газа: монооксид и диоксид углерода, а также водород. Влиянием метана, всегда содержащегося в синтез-газе, исследователи, как правило, пренебрегают, считая его инертным компонентом. Допуская, что это может быть верным, необходимо помнить, однако, что влияние на метаболизм бактерий других летучих углеводородов, практически всегда содержащихся в синтез-газе (этан, этилен, ацетилен, пропан, пропилен), может быть существенным. Также следует учитывать необходимость применения динамического смешения газов для моделирования синтез-газа. Это обстоятельство продиктовано опасностью коррозионного разрушения стальных баллонов при хранении в них газовых смесей, содержащих одновременно монооксид и диоксид углерода [20]. Рекомендованными мерами являются тщательное обследование газовых баллонов на предмет локальной коррозии, включая ультразвуковое обследование, принятие мер по недопущению попадания влаги в баллоны или приготовление смесей, содержащих одновременно монооксид и диоксид углерода, в баллонах из алюминиевых сплавов. Применение устройств динамического смешения газов по-

зволяет полностью устранить эту угрозу, а также более рационально расходовать приготовленные газовые смеси.

Высокоточное приготовление газовых смесей должно осуществляться гравиметрическим способом, что приводит к трудоемкости изготовления газовых смесей и необходимости их экономии [21]. Возможно приготовление баллона, включающего минорные компоненты газовой смеси — имитатора синтез-газа в значительных концентрациях в матрице диоксида углерода, при этом расходование такой смеси будет более продолжительным, и оператору стенда смешения газов будет достаточно производить смешение оставшихся мажорных компонентов — водорода и монооксида углерода. Кроме того, системы газоснабжения установок для ферментации синтез-газа в любом случае должны предусматривать подключение как минимум двух различных газов: продувочного инертного газа и сырьевого газа.

Исследования ферментации синтез-газа с применением реальных продуктов газификации биомассы

Использование синтез-газа, полученного газификацией биомассы, как правило, возможно в условиях пилотных испытаний технологий ферментации синтез-газа. Известно лишь несколько опубликованных в научной литературе исследований такого рода.

В уже упоминавшейся работе ученых из Университета Оклахомы [4] использовался синтез-газ, полученный из травянистого растения *Panicum virgatum*, известного также как «switchgrass». В недавно опубликованной диссертации на соискание степени Ph. D., защищенной в том же университете [22], также

используется такой синтез-газ. Сообщается, что после очистки в двух последовательно соединенных циклонах и двух скрубберах с 10%-ным раствором ацетона в воде синтез-газ имеет следующий состав: 16,5% CO, 15,5% CO₂, 5,0% H₂, 56% N₂, 4,5% CH₄, а также примеси: 0,1% ацетилена, 0,35% этана, 1,4% этилена и 150 ppm оксида азота (II). При этом при культивировании микроорганизмов *Clostridium carboxydivorans* было показано, что ни один из компонентов C₂ в указанных концентрациях не оказывает существенного влияния на жизнеспособность или физиологический статус клеток. Показано, что наибольшее влияние на активность клеток оказывают органические вещества (бензол, толуол, ксилолы, нафталин), переносящиеся через циклоны и скрубберы на неких мелкодисперсных частицах (0,025 мкм < d < 0,2 мкм). Также оказывают влияние монооксид углерода (при парциальном давлении свыше 1,0 атм) и оксид азота (II) (при концентрации свыше 80 ppm): они ингибируют гидрогеназу *C. carboxydivorans*, тем самым исключая возможность потребления водорода клетками. Также известно исследование ферментации синтез-газа в пилотном ферментере объемом 100 л [18], в котором, напротив, показано, что ингибирование гидрогеназы происходит не только под действием оксида азота (II), но и под действием ацетилена.

В прогнозной работе ученых из Гавайского Университета [24] указывается, что по заключению технического комитета министерств сельского хозяйства и энергетики США стратегически важными направлениями исследований считаются: 1) исследование различных источников сырья для газификации; 2) исследование процессов переработки; 3) системная интеграция и 4) развитие рынка и работа с общественными проблемами, связанными с газификацией биомассы. По направлению 4 особо указываются задачи разработки современных систем выделения целевых продуктов ферментации, оптимизация условий ферментации, а также создание конкурентоспособных малотоннажных производств по ферментации синтез-газа.

В обзоре [23] наиболее перспективным направлением проведения исследований называется генетическая модификация используемых продуцентов. В качестве примера такой модификации приводится работа [25], в которой показана возможность стимулирования продуцирова-

ния бутанола бактериями *Clostridium ljungdahlii* в результате генетической модификации, правда, с низким выходом целевого продукта.

В обзоре [26] в качестве главной проблемы развития технологий ферментации синтез-газа указывается низкая растворимость газообразных субстратов – монооксида углерода и водорода – в воде, что накладывает ограничения по массопереносу при проведении ферментации. При этом отмечается, что присутствие CO при высоком парциальном давлении выгодно отличается процессы ферментации синтез-газа, поскольку способствует сохранению стерильности среды. Подчеркивается также сравнительно низкая общая продуктивность известных микроорганизмов-продуцентов.

В обзоре [27] в качестве заключения приводится утверждение о перспективности использования недавно полученных полногеномных данных о микроорганизмах, потенциально используемых для ферментации синтез-газа, для их генетической модификации и лучшего понимания механизма ферментации, что должно привести к повышению продуктивности известных микроорганизмов-продуцентов.

Выводы

Признавая разумность общего мнения о необходимости генетической модификации используемых микроорганизмов в рассмотренных прогнозных исследованиях и обзорах по тематике, необходимо заметить, что проведение процесса ферментации синтез-газа связано с рядом нетривиальных технических проблем, недостаточно освещенных в мировой научной литературе. Во-первых, необходимо предусмотреть более эффективные, чем описанные в литературе, средства доочистки синтез-газа от ароматических соединений и высокодисперсных примесей. Во-вторых, необходимо разработать высокоэффективные средства выделения и очистки целевых продуктов процесса, образуемых в биореакторе в низких концентрациях. В-третьих, необходимо разработать модель, описывающую зависимость производительности биореактора по целевым продуктам от состава сырьевого газа и условий культивирования. Только решение этих технических проблем ферментации позволит эффективно использовать как нативные, так и генетически модифицированные микроорганизмы, способные к переработке компонентов синтез-газа.

Литература

1. Demirbas A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield // *Energy Convers Manage.* — 2002. — N 43. — P. 897–909.
2. Basu P. *Combustion and gasification in fluidized beds.* — London: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2006. — 496 p.
3. van Kasteren J. M. N. Co-gasification of wood and polyethylene with the aim of CO and H₂ production // *J Mater Cycles Waste Manag.* — 2006. — N 8. — P. 95–98.
4. Datar R. P., Shenkman R. M., Cateni B. G. et al. Fermentation of Biomass-Generated Producer Gas to Ethanol // *Biotechnology and Bioengineering.* — 2004. — N 86. — P. 587–594.
5. Wei, L., Xu, S., Zhang, L. et al. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor // *Int J Hydrogen Energy.* — 2007 — N. 32. — P. 24–31.
6. Li X. T., Grace J. R., Lim C. J. et al. Biomass gasification in a circulating fluidized bed // *Biomass and Bioenergy.* — 2004. — N 26. — P. 171–193.
7. Wu C. Z., Huang H., Zheng S. P. et al. An economic analysis of biomass gasification and power generation in China // *Bioresource Technology.* — 2002. — N 83. — P. 65–70.
8. Paisley M. A., Farris M. C., Black J. et al. Commercial Demonstration Of The Battelle/FERCO Biomass Gasification Process: Startup and Initial Operating Experience // *Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas.* — Oakland, CA, 1999. — P. 1061–1066.
9. Craig K. R., Mann M. K. Cost and Performance Analysis of Biomass-Based Integrated Gasification Combined-Cycle (BIGCC) Power Systems // *Report NREL/TP-430-21657.* — 1996.
10. Brown D., Gassner M., Fuchino T. et al. Thermo-economic analysis for the optimal conceptual design of biomass gasification energy conversion systems // *Applied Thermal Engineering.* — 2009. — N 29. — P. 2137–2152.
11. Phillips J., Klasson K., Clausen E., Gaddy J. L. Biological production of ethanol from coal synthesis gas // *Appl Biochem Biotechnol.* — 1993. — N 39. — P. 559–571.
12. Патент №6136577, США. Biological production of ethanol from waste gases with *Clostridium ljungdahlii*.
13. Патент №5173429, США. *Clostridium ljungdahlii*, an anaerobic ethanol and acetate producing microorganism.
14. Cotter J. L., Chinn M. S., Grunden A. M. Influence of process parameters on growth of *Clostridium ljungdahlii* and *Clostridium autoethanogenum* on synthesis gas // *Enzyme Microb Technol.* — 2009. — N 44. — P. 281–288.
15. Guo Y., Xu J., Zhang Y. et al. Medium optimization for ethanol production with *Clostridium autoethanogenum* with carbon monoxide as sole carbon source // *Bioresource Technol.* — 2010. — N 101. — P. 8784–8789.
16. Rajagopalan S., Datar R., Lewis R. S. Formation of ethanol from carbon monoxide via a new microbial catalyst // *Biomass Bioenergy.* — 2002. — N 23. — P. 487–493.
17. Kundiyana D. K., Wilkins M. R., Maddipati P. et al. Effect of temperature, pH and buffer presence on ethanol production from synthesis gas by *Clostridium ragsdalei* // *Bioresource Technol.* — 2011. — N 102. — P. 5794–5799.
18. Kundiyana D. K., Huhnke R. L., Wilkins M. R. Syngas fermentation in a 100-L pilot scale fermentor: design and process considerations // *J Biosci Bioeng.* — 2010. — N 109. — P. 492–498.
19. Heiskanen H., Virkajarvi I., Viikari L. The effect of syngas composition on the growth and product formation of *Butyribacterium methylotrophicum* // *Enzyme Microb Technol.* — 2007. — N 41. — P. 362–367.
20. Barthelemy H., Dorner W., Gabrielli G. et al. Avoidance of failure of CO and CO/CO₂ mixtures cylinders // *EIGA IGC Doc 95/07/E.* — 2007.
21. Колобова А. В. Исследование и разработка метрологического контроля промышленно выпускаемых стандартных образцов состава газов // Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2008.
22. Asma Ahmed. Effects of biomass-generated syngas on cell-growth, product distribution and enzyme activities of *Clostridium carboxidivorans* P7T // PhD Thesis, Oklahoma State University, December 2006.
23. Kopke M., Mihalcea C., Jason C. Bromley J. C. et al. Simpson Fermentative production of ethanol from carbon monoxide // *Current Opinion in Biotechnology.* — 2011. — N 22. — P. 320–325.
24. Munasinghe P. C., Khanal S. K. Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: Opportunities and challenges // *Bioresource Technology.* — 2010. — N 101. — P. 5013–5022.
25. Kopke M., Held C., Hujer S. et al. *Clostridium ljungdahlii* represents a microbial production platform based on syngas // *Proc Natl Acad Sci.* — 2010. — N 107. — P. 13087–13092.
26. Mohammadi M., Najafpour G. D., Younesi H. et al. Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* — 2011. — N 15. — P. 4255–4273.
27. Wilkins M. R. and Atiyeh H. K. Microbial production of ethanol from carbon monoxide // *Current Opinion in Biotechnology.* — 2011. — N 22. — P. 326–330.

A. A. Novikov, M. S. Kotelev, P. A. Gushchin, and V. A. Vinokurov
Ethanol Production from Biomass-derived Syngas

Recent literature in the field of biomass-derived syngas and syngas-modeling gas mixtures fermentation are reviewed. Main technical difficulties of syngas-to-ethanol processing research are indicated.

Key words: syngas fermentation, biomass gasification, carboxydrotrophic prokaryotes.

Обезвоживание высокоустойчивых водонефтяных эмульсий электромагнитными полями высокочастотного и сверхвысокочастотного диапазонов

Р. Р. Зиннатуллин, Ю. И. Фатхуллина
Башкирский государственный университет

В статье обосновываются физическая сущность и возможность применения электромагнитных полей высокочастотного (ВЧ) и сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазонов для обезвоживания высокоустойчивых водонефтяных эмульсий и нефтешламов. Приводятся результаты исследований частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь для некоторых модельных и реальных водонефтяных эмульсий, а также нефтешламовых соединений. Исследуется эффективность разрушения водонефтяных эмульсий в ВЧ электромагнитных полях в зависимости от их диэлектрических свойств, а также влияние ВЧ и СВЧ электромагнитных полей на микроструктуру водонефтяных эмульсий.

Ключевые слова: обезвоживание водонефтяных эмульсий, воздействие электромагнитным полем, резонансное взаимодействие, полярные диэлектрики, диэлектрические свойства водонефтяных эмульсий

Одним из отрицательных факторов при добыче, подготовке и транспортировке нефти является её обводнение, что влечет за собой проблемы, связанные с образованием стойких водонефтяных эмульсий. Аналогичная ситуация возникает при ликвидации и утилизации продукции нефтешламовых амбаров, в огромных количествах накопленных в районах нефтедобычи, трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов, а также предприятий нефтепереработки и нефтехимии. Основная часть нефтяных шламов представляет собой сверхустойчивую водонефтяную эмульсию с дополнительным содержанием окисленных углеводородов (смола, асфальтенов, парафина), песка, растительного слоя земли, солей, различных химических реагентов, использованных в процессе добычи, сбора и подготовки товарной нефти [1].

Эмульсия «вода в нефти» представляет собой гетерогенную систему, состоящую из очень мелких (до 50 мкм) капель воды, диспергированных в нефти. Каждая капля окружена так называемой бронирующей оболочкой толщиной 50–100 нм, состоящей из полярных компонентов нефти. Устойчивость эмульсии объясняется, главным образом, наличием бронирующей оболочки — структурно-механического барьера на границе двух фаз, препятствующей коалесценции капель воды. Такие эмульсии фактически не могут быть разрушены обычными методами (центрифугирование, нагрев, использование деэмульгаторов).

Устойчивость большинства нефтяных эмульсий типа «вода в нефти» со временем возрастает. В процессе старения эмульсии на глобулах воды увеличивается слой эмульгатора и, соответственно, повышается его механическая прочность.

При столкновении таких глобул не происходит их коалесценции из-за наличия прочной гидрофобной пленки. Старение эмульсий интенсивно протекает только в начальный период после их образования, а затем заметно замедляется. Особенности старения обратной эмульсии зависят от состава и свойств нефти, пластовой воды, условий образования эмульсии (температура, интенсивность перемешивания фаз). Известно, что пластовая минерализованная вода образует с нефтью более устойчивые и быстро стареющие эмульсии, чем пресная вода.

Один из перспективных методов разрушения водонефтяных эмульсий — использование ВЧ и СВЧ электромагнитных полей (ЭМ). И хотя этот метод уже прошел некоторые опытные испытания, современное понимание физики происходящих явлений весьма не полно и требует дальнейших теоретических исследований, детализированных экспериментов и численного моделирования [2, 3].

При воздействии мощных высокочастотных сверхвысокочастотных ЭМ полей на водонефтяные эмульсии выдвигаются следующие механизмы, играющие решающую роль в физике процесса снижения устойчивости эмульсий [4]:

1. Возникновение в мощном ВЧ поле различных термо- и гидродинамических эффектов в эмульсии, относительная диэлектрическая проницаемость которой имеет дисперсию из-за наличия в нефти полярных компонентов, образующих пленки межфазного раздела (бронирующие оболочки) в водонефтяных эмульсиях. Область дисперсии можно установить, изучая зависимости относительной диэлектрической

проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ эмульсии от частоты поля.

2. Возникновение неодинаковых сил, действующих на пленку межфазного раздела из-за резкого различия диэлектрических свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды и разного характера поляризационных эффектов.

3. Появление сил давления на пленку межфазного раздела вследствие неравномерного нагрева отдельных фаз эмульсии в переменных ВЧ и СВЧ полях.

4. Появление гидродинамических сил взаимодействия между каплями воды эмульсии в случае, когда частота внешнего поля соответствует собственной частоте колебания капель.

5. Изменение коэффициента межфазного поверхностного натяжения в мощном ВЧ поле.

Степень проявления того или иного фактора определяется частотой приложенного поля и диэлектрическими свойствами водонефтяной эмульсии, которые характеризуют ее поведение во внешнем поле. Поэтому в первую очередь необходимо детально исследовать зависимость диэлектрических свойств водонефтяных эмульсий от частоты поля. Параметрами среды, определяющими степень ее взаимодействия с электромагнитным полем, являются диэлектрическая проницаемость ϵ' и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$. Анализ результатов исследований частотных зависимостей диэлектрических свойств водонефтяных эмульсий показал, что для водонефтяной эмульсии обнаруживается как минимум две области дисперсии — в мега- и гигагерцовых диапазонах частот. В первом

случае (ВЧ область) дисперсия обусловлена поляризацией полярных компонентов нефти (асфальтенов, нафтенов, смол), во второй (СВЧ область) — поляризацией молекул воды. Этот факт дает возможность использовать энергию электромагнитного поля ВЧ и СВЧ диапазонов при разработке технологии обезвоживания водонефтяных эмульсий [5].

В ВЧ области ЭМ излучения были исследованы диэлектрические свойства множества образцов водонефтяных эмульсий как модельных, так и реальных, в том числе и нефтяных шламов. Исследования проводились методом куметра с использованием таких приборов как ВМ 560 (50кГц-25МГц) и Е4-11 (30–300МГц). Для исследуемых образцов в указанном диапазоне зависимости $\operatorname{tg} \delta(f)$ имеют ярко выраженные резонансные максимумы в диапазоне частот 1–100 МГц. На рис. 1 представлены частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для некоторых образцов.

Наличие максимума в частотном ходе $\operatorname{tg} \delta$ позволяет прогнозировать резонансное взаимодействие объектов с ВЧ ЭМ полем. То есть при частоте электромагнитного поля, равной частоте, при которой $\operatorname{tg} \delta$ имеет максимум, энергия поля наиболее интенсивно поглощается полярными компонентами среды, образующими бронирующие оболочки высокомолекулярных полярных компонентов нефти. Следовательно, при помещении такой эмульсии во внешнее поле с частотой, соответствующей максимуму поглощения энергии, в ней могут возникнуть интенсивные термо- и гидродинамические эффекты, и прочность молекулярной связи между дипольными

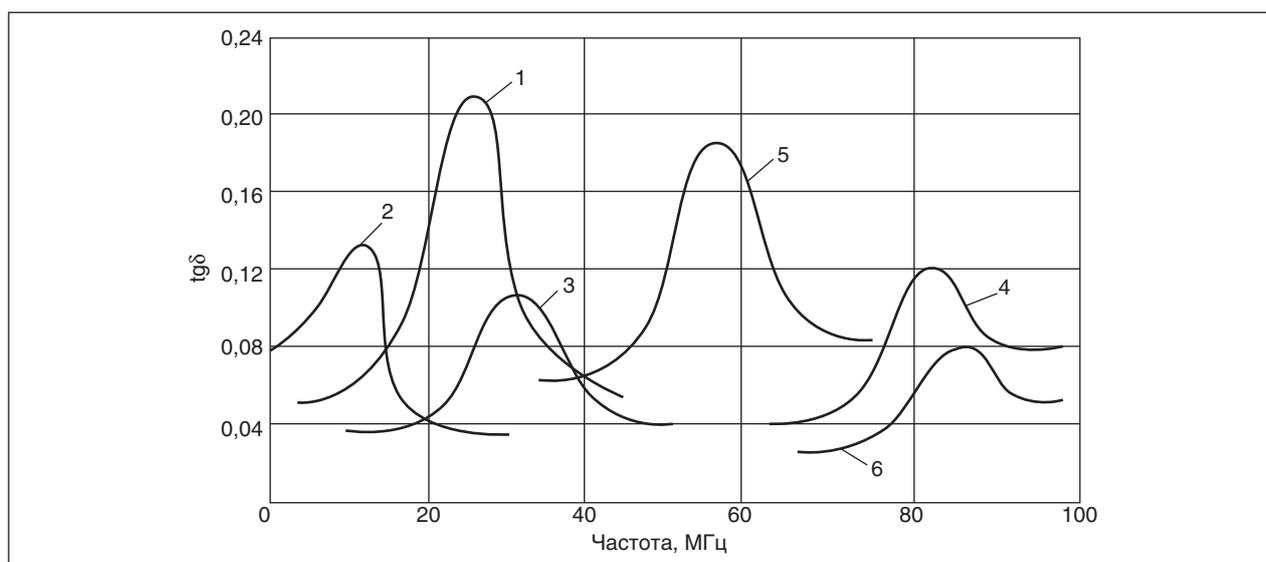


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для исследуемых образцов от частоты ЭМ поля. Цифры на кривых соответствуют номерам образцов

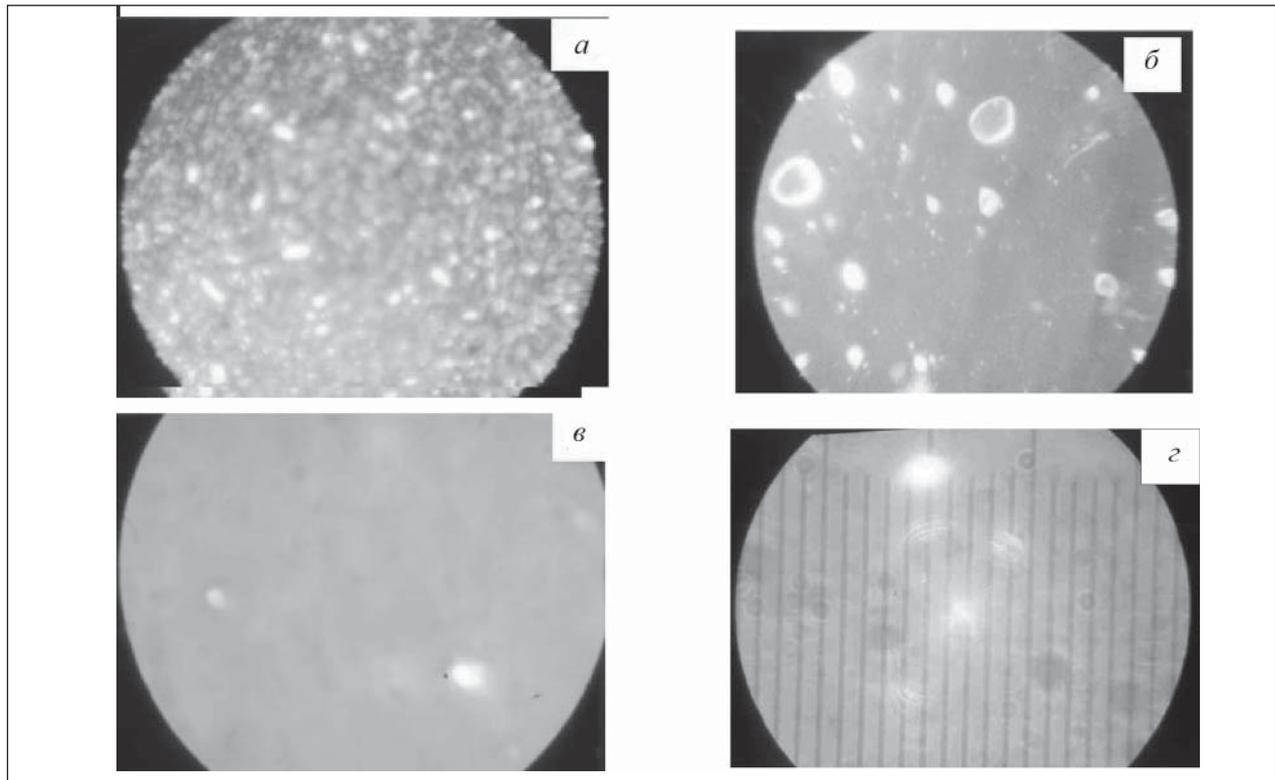


Рис. 2. Фотография микроструктуры эмульсии: *а* — до обработки ВЧ ЭМ полем; *б* — после обработки ВЧ ЭМ полем; *в* — после обработки ВЧ ЭМ полем и 30-минутного отстаивания; *з* — шкала объекта микрометр (цена деления 10 мкм, ширина экрана 0,22 мм)

молекулами оболочки снизится. Это в конечном счете ослабит прочность всей оболочки, что приведет к разрушению водонефтяной эмульсии.

Для изучения влияния воздействия ВЧ ЭМ поля на микроструктуру эмульсии были сделаны фотоснимки под микроскопом (рис. 2) при воздействии электромагнитным полем частотой 13,56 МГц и мощностью 0,85 кВт. На рис. 2, *а*, приведена фотография образца №2 до воздействия ВЧ ЭМ поля. Из фотографий видно, что эмульсия имеет дисперсное строение, состоящее из глобул воды. Сразу же после воздействия ВЧ ЭМ поля (рис. 2, *б*) наблюдается укрупнение дисперсных составляющих водной фракции. После 30-минутного отстаивания (рис. 2, *в*) наблюдается почти полное исчезновение водной фазы, что свидетельствует о полном расслоении воды.

Для определения степени разрушения эмульсии в ВЧ ЭМ поле в зависимости от меняющихся диэлектрических свойств по мере отслоения воды исследования проводили с эмульсиями, для которых частоты, соответствующие максимумам $\operatorname{tg} \delta$, с различной степенью приближены к рабочей частоте генератора, равной 13,56 МГц.

Результаты, полученные после воздействия на исследуемые эмульсии ВЧ ЭМ полем с частотой 13,56 МГц, представлены на рис. 3, где видно,

что эмульсия, у которой резонансная частота ближе к рабочей частоте ВЧ генератора (13,56 МГц), разрушается наиболее эффективно.

Однако даже при совпадении резонансной частоты эмульсии с рабочей частотой генератора полного разрушения эмульсии не наблюдается. Это можно объяснить тем, что по мере отслоения воды резонансная частота для эмульсии смещается в область высоких частот. Тогда частота воздействия после выхода её из области ширины резонансной кривой эмульсии уже не оказывает ожидаемого эффекта. Для дальнейшего раз-

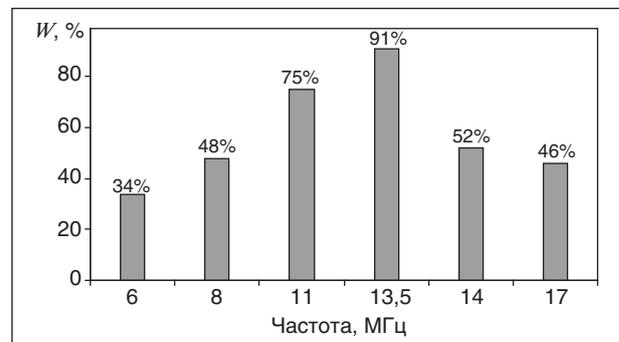


Рис. 3. Зависимость доли отслоившейся воды из водонефтяной эмульсии в зависимости от ее резонансной частоты

рушения эмульсии, необходимо перейти к иной частоте воздействия [6].

Таким образом, проведя предварительно измерения электрофизических свойств конкретных водонефтяных эмульсий и определив резонансную частоту в ВЧ диапазоне, можно использовать промышленный генератор с соответствующей частотой излучения ЭМ волн. К сожалению, электронная промышленность в настоящее время выпускает ЭМ генераторы фиксированной частоты излучения. Если эта частота совпадет с резонансной частотой полярных компонентов нефти, то эффект будет максимальным. В ином случае процесс может оказаться малоэффективным. Кроме того, последовательное отделение воды под действием поля будет способствовать изменению соотношения воды и нефти, что приведет к изменению значения резонансной частоты, и эффективность действующего генератора будет снижаться.

Исследования воздействия ЭМ полей в СВЧ области показали, что различные эмульсии ведут себя по-разному. При СВЧ электромагнитном воздействии на эмульсию основная энергия поглощается водной фазой, сосредоточенной в глобулах, покрытых бронирующей оболочкой. В результате в глобулах воды возникают объемные источники тепла, за счет чего происходит их интенсивный нагрев, приводящий к разрушению бронирующей оболочки. Однако в зависимости от прочности бронирующей оболочки температура, при которой происходит разрыв оболочки, может быть разной. Для разрыва тонких оболочек

достаточно небольшие температуры. При значительной прочности оболочки температура разрыва и давление внутри оболочки могут быть настолько большими, что в некоторый момент происходит локальный разрыв оболочки, что приводит к «впрыскиванию» глобул воды в нефтяную фазу. В результате образуется мелкодисперсная еще более устойчивая система, что подтверждается фотоснимками микроструктуры эмульсии до и после обработки СВЧ ЭМ полем (рис. 4).

Таким образом, СВЧ воздействие отличается от ВЧ воздействия тем, что ЭМ поле взаимодействует преимущественно с водной фазой в резонансном диапазоне микроволн, т. е. в достаточно узком диапазоне частот. Это обстоятельство дает возможность, в отличие от ВЧ воздействия, использовать генератор с фиксированной частотой излучения ЭМ волн. Однако, как показали приведенные результаты экспериментальных исследований, СВЧ воздействие требует более тщательного обоснования и выбора оптимальных параметров обработки (времени воздействия, мощности излучения и др.) для предотвращения локальных разрывов капель воды и перехода эмульсии в более устойчивую мелкодисперсную систему. Подтверждение этому явлению было получено при математическом моделировании процесса: на рис. 5 показана динамика изменения температурного поля внутри и вне капли, из которого видно, что капля нагревается неравномерно – интенсивнее всего нагреваются «полюса», а затем происходит медленный нагрев окружающей среды за счет

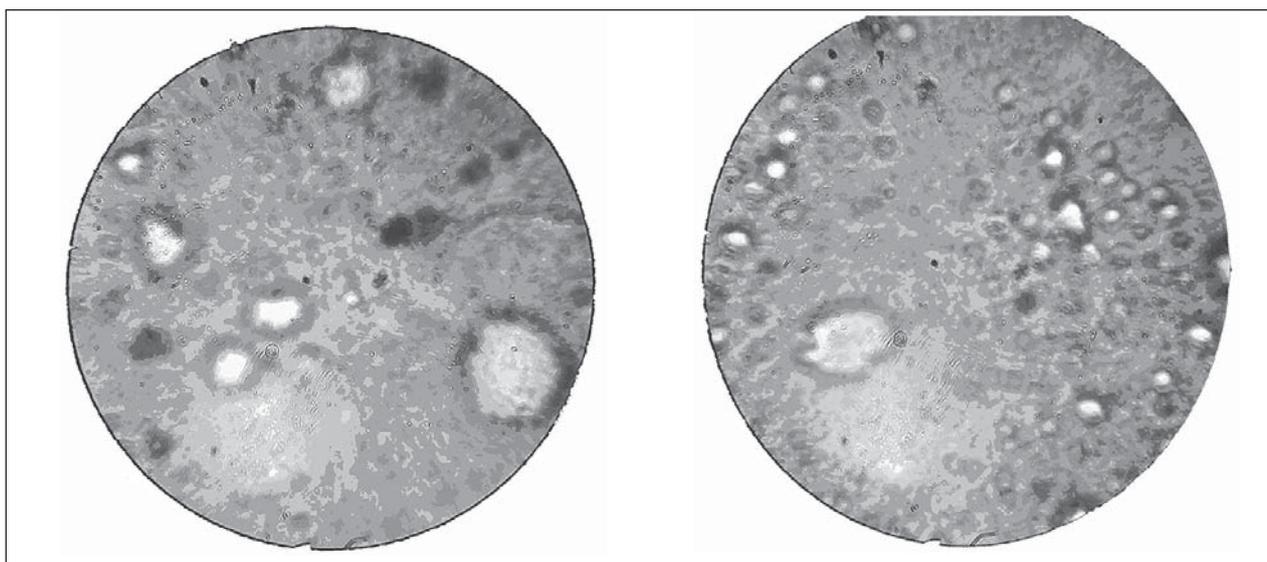


Рис. 4. Фотоснимки микроструктуры образца эмульсии до и после обработки СВЧ ЭМ поля с образованием более устойчивой мелкодисперсной системы

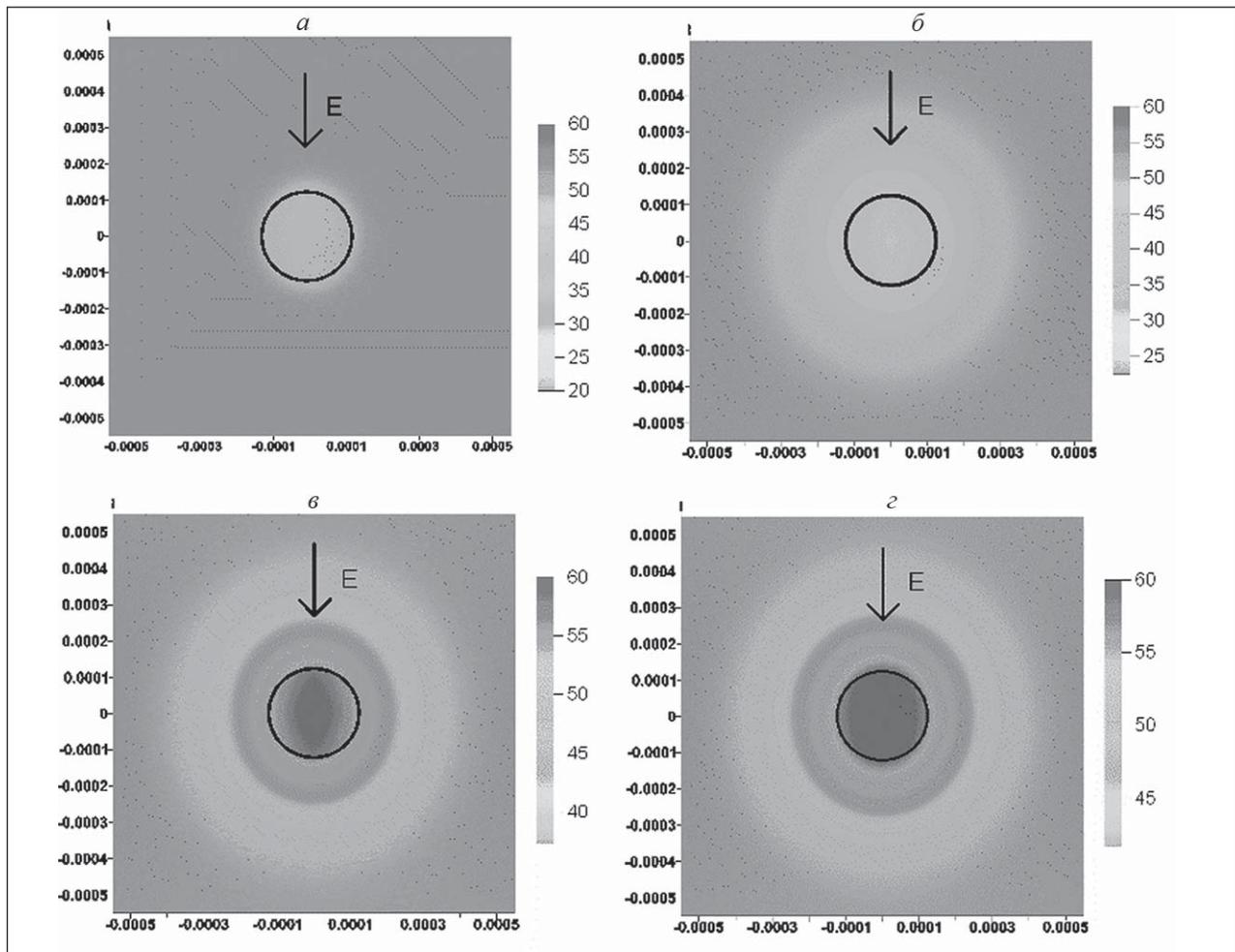


Рис. 5. Динамика температурного поля эмульсионной капли при воздействии СВЧ полем:
 а — 0,024 с; б — 1,176 с; в — 5,376 с; г — 6,624 с

теплопроводности. Вследствие того, что капля нагревается неравномерно, возможен локальный ее прорыв в местах более интенсивного прогрева, что может сделать эмульсию более высокодисперсной и трудноразрушаемой.

Проведенные исследования показывают, что электромагнитное поле как ВЧ, так и СВЧ диапазонов может быть эффективно использовано для разрушения высокоустойчивых водонефтяных эмульсий и нефтешламовых соединений. В обоих случаях речь идет о резонансном взаимодействии поля с веществом. Но существует принципиальная разница в механизме происходящих при этом взаимодействий.

При ВЧ ЭМ воздействии электромагнитная энергия диссипирует и переходит в тепловую энергию в бронирующей оболочке, окружающей каплю воды. Максимальная эффективность этого процесса достигается при совпадении собственных частот колебаний полярных компонентов нефти, сосредоточенных в бронирующей обо-

лочке, и частоты накладываемого ВЧ ЭМ поля. СВЧ воздействие отличается тем, что ЭМ поле взаимодействует преимущественно с водной фазой в резонансном диапазоне микроволн. Однако СВЧ воздействие требует более тщательного обоснования и выбора оптимальных параметров обработки для предотвращения локальных разрывов капель воды и перехода эмульсии в более мелкодисперсную фазу, а значит, в более устойчивую систему.

Таким образом, предварительным этапом технологии электромагнитного обезвоживания высокоустойчивых водонефтяных эмульсий и нефтяных шламов является выбор вида ЭМ воздействия (ВЧ или СВЧ) применительно к конкретному объекту на основании предварительных теоретических и экспериментальных исследований.

Работа выполнена при поддержке грантов Министерства образования и науки России (11.34.31.0040 и МК-3070.2011.8).

Литература

1. Миннигалимов Р. З., Нафикова Р. А. Исследование нефтяных шламов по определению состава тяжелых осадков // Технологии нефтегазового дела: Сб. научн. тр. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2007. — С. 152–154.
2. Ковалева Л. А., Миннигалимов Р. З., Зиннатуллин Р. Р. Развитие электромагнитной технологии для утилизации нефтяных шламов // Нефтяное хозяйство. — 2009. — №9. — С. 75–79.
3. Ковалева Л. А., Миннигалимов Р. З., Зиннатуллин Р. Р. Применение энергии электромагнитного поля для обезвоживания эмульсий и борьбы с асфальтосмолистыми отложениями. // Материалы международной конференции «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям». — М., 2008. — С. 181–184.
4. Саяхов Ф. Л. Исследование термо- и гидродинамических процессов в многофазных средах в ВЧ ЭМ поле применительно к нефтедобыче. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. физ.-мат. наук. — М., 1984. — 449 с.
5. Ковалева Л. А., Миннигалимов Р. З., Зиннатуллин Р. Р. К исследованию диэлектрических и реологических характеристик водонефтяных эмульсий // Теплофизика высоких температур. — 2008. — Т. 46. — №5. — С. 792–795.
6. Ковалева Л. А., Миннигалимов Р. З., Зиннатуллин Р. Р. Исследование устойчивости водонефтяной эмульсии в электромагнитном поле в зависимости от её диэлектрических свойств // Изв. вузов. Нефть и газ. — 2010. — №2. — С. 59–63.

R. R. Zinnatullin, Yu. I. Fatkhullina

High Stable Water-oil Emulsions Dewatering with High-frequency and Super-high-frequency Electromagnetic Fields

Physical principle and possibility of high-frequency and super-high-frequency electromagnetic fields application to high stable water-oil emulsions and oil sludge dewatering is proved. A research results on relation between frequency and dielectric loss tangent for some model and real water-oil emulsions and oil sludge are presented. The efficiency of water-oil emulsions separation in high-frequency fields in relation to emulsion dielectric properties is studied. High-frequency and super-high-frequency electromagnetic fields influence on the microstructure of water-oil emulsions is also studied.

Key words: water-oil emulsions dewatering, influence by electromagnetic field, resonance interaction, polar dielectric, dielectric properties of water-oil emulsions.

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ СИСТЕМ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА НЕФТИ И ГАЗА

В учебном пособии излагаются основы теории надежности систем трубопроводного транспорта нефти и газа и их практическое применение для решения научных и инженерных задач. Приводится анализ и классификация отказов газонефтепроводов, а также обработка статистических данных по отказам.

Рассматриваются методы обеспечения надежности на стадии проектирования и оценки надежности газонефтепроводов на стадии эксплуатации. Рассматриваются теория, критерии и показатели надежности невосстанавливаемых и восстанавливаемых систем.

Представлены методология исследования и оценки эксплуатационной надежности систем трубопроводного транспорта; методика построения структурных схем надежности газонефтепроводов; методика построения моделей надежности объектов газонефтепроводов; методика компьютерного моделирования в Excel для решения задач надежности; методы оценки достоверности построенных моделей надежности. Практическая реализация методов приводится в ранее изданных книгах «Оценка надежности газонефтепроводов. Задачи с решениями» и «Построение моделей надежности газонефтепроводов методом компьютерного моделирования. Лабораторный практикум», которые дополняют данное учебное пособие.

Учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ», а также может быть использовано инженерно-техническим персоналом, связанным с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

М.: Издательство «Техника», 2011. — 176 с.

Композиционная многофункциональная присадка КМ-1, улучшающая качество дизельных топлив

Ю. Б. Егоркина, С. Т. Башкатова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Разработана новая композиционная многофункциональная присадка КМ-1, которая позволяет повысить показатели качества дизельных топлив марки «Л» ГОСТ 305–82 до требований европейского стандарта EN 590.

Ключевые слова: дизельные топлива, топливная дисперсная система, многофункциональная присадка, цетановое число, предельная температура фильтруемости, температура застывания, скорректированный диаметр пятна износа, седиментационная устойчивость, поверхностное натяжение.

Наблюдаемый в последние два десятилетия во всем мире неуклонный рост потребности в дизельном топливе (ДТ), по мнению экспертов, и далее будет продолжаться. Для этого есть множество причин, одной из которых является интенсивная «дизелизация» автомобильного рынка. В настоящее время качество ДТ, вырабатываемых в России, должно соответствовать требованиям одного из двух государственных стандартов: ГОСТ 305–82 или ГОСТ Р 52368–2005 (EN 590:2004) «Топливо дизельное Евро. Технические условия». Последний стандарт, по сути, является аналогом европейского, EN 590, и он предусматривает производство в России ДТ европейского уровня.

Повысить качество российских ДТ можно различными способами, но экономически целесообразным, на наш взгляд, является использование присадок. Среди присадок различного функционального назначения наиболее перспективными являются многофункциональные присадки, которые позволяют повысить качество ДТ, одновременно влияя на несколько показателей. Именно многофункциональные присадки могут позволить получить из ДТ, ГОСТ 305–82, топлива, соответствующие европейскому уровню.

Целью настоящей работы являлась разработка многофункциональной присадки, которая позволит на базе ДТ, ГОСТ 305–82, получить ДТ, соответствующее ГОСТ Р 52368–2005 (EN 590:2004).

В качестве сырья при разработке многофункциональной присадки были использованы следующие компоненты: цетаноповышающий (ЭГН), диспергирующий (Диспергатор «А»), противоизносный (СМ-1), депрессорный (ДЭП-М), а также ДТ №1, марки «Л» ГОСТ 305–82 и ДТ №2, в качестве базы для получения ДТ, соответствующих ГОСТ Р 52368–2005 (EN 590:2004).

Разработанный нами способ получения многофункциональной присадки КМ-1 обеспе-

чил получение однородной композиции, которая одновременно влияет на следующие показатели ДТ: повышает цетановое число (ЦЧ), понижает температуру застывания (T_z) и предельную температуру фильтруемости (T_ϕ), понижает диаметр пятна износа, повышает седиментационную устойчивость при отрицательных температурах.

Для выявления оптимального состава композиционной присадки были приготовлены и исследованы четыре композиции (КМ-1; КМ-2; КМ-3; КМ-4), состав которых представлен в табл. 1.

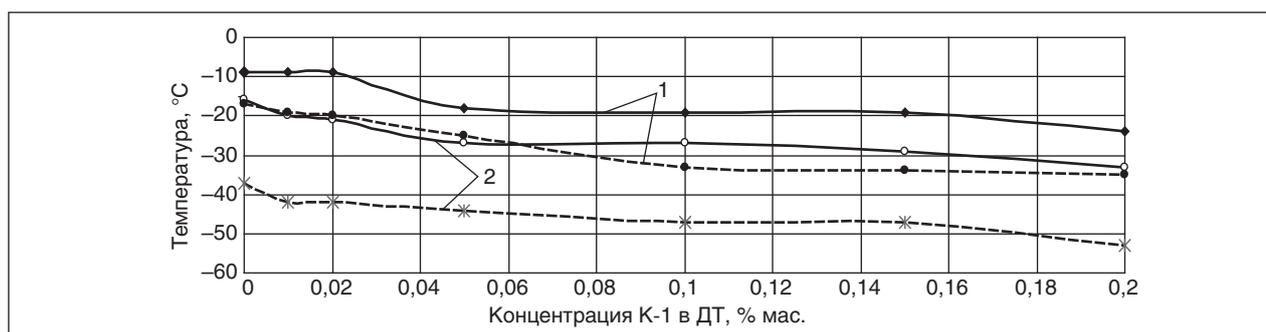
При исследовании зависимости эффективности присадок в ДТ от их состава было установлено, что максимальную эффективность проявила присадка КМ-1. В связи с этим ее состав являлся оптимальным.

На рисунке представлена зависимость низкотемпературных характеристик ДТ №1 и ДТ №2 (T_z и T_ϕ) от концентрации присадки КМ-1.

Следует заметить, что ДТ №1, согласно EN 590, соответствует сорту «С», для которого значение T_ϕ не превышает -5°C , а ДТ №2 — сорту «Е», для которого T_ϕ не выше -15°C . При введении присадки КМ-1 в концентрации 0,05% мас. в ДТ №1 она позволила на базе ДТ сорта «С», получить ДТ сорта «Е». Для получения ДТ сорта «F» в ДТ №1 необходимо добавить 0,2% мас. присадки КМ-1. При введении в ДТ №2, соответствующего сорту «Е», присадки КМ-1 в концентрации 0,02% мас. возможно получение ДТ сорта «F». Необходимо отметить, что ДТ №1

Табл. 1. Состав исследованных композиций

Присадка	ЭГН, % мас.	ДЭП-М + Диспергатор «А», % мас.	СМ-1, % мас.
КМ-1	25	35	40
КМ-2	40	25	35
КМ-3	35	40	25
КМ-4	33,33	33,33	33,33



Зависимость низкотемпературных характеристик ДТ №1 (сплошная линия) и №2 (штриховая линия) от концентрации присадки КМ-1: 1 — T_{ϕ} ; 2 — T_z

и ДТ №2 с присадками КМ-1 выдержали испытание на седиментационную устойчивость при отрицательных температурах.

В табл. 2 представлена зависимость диаметра пятна износа и цетанового числа (ЦЧ) ДТ №1 и №2 от концентрации КМ-1. Следует отметить, что ДТ №1 и №2 принадлежат к малосернистым топливам, так как содержание сернистых соединений в них составляет 0,001 и 0,004% мас., соответственно. В связи с этим значение показателя «диаметр пятна износа», с помощью которого оценивают смазывающую способность ДТ или их противоизносные свойства, превышает норму (не более 460 мкм), предусмотренную ЕН 590 и ГОСТ Р 52368–2005.

Из результатов, приведенных в табл. 2, следует, что присадка КМ-1 позволила понизить диаметр пятна износа малосернистых ДТ до значений, предусмотренных Стандартом (не > 460 мкм), и, таким образом, обеспечить малосернистым топливам противоизносные свойства, соответствующие требованиям ГОСТ Р 52368–2005 (ЕН 590:2004).

Из таблицы также видно, что композиционная присадка КМ-1 при концентрации 0,05% мас. в ДТ №1 повышает его ЦЧ до 53 единиц, а при концентрации 0,10% мас. в ДТ №2 КМ-1 повышает его ЦЧ до 54 единиц. При этом следует отметить, что содержание цетаноповышающего компонента (ЭГН) в присадке КМ-1 было минимальным и составляло 25% (см. табл. 1).

К рассмотрению механизма действия присадки КМ-1 в ДТ мы подошли, исходя из сле-

дующих положений. Во-первых, КМ-1 можно рассматривать как объект, проявляющий свойства ПАВ, так как, по определению, ПАВ называются вещества, молекула которых состоит из двух частей: полярной и неполярной [1]. Во-вторых, ДТ являются представителями топливных дисперсных систем (ТДС), так как для них характерны два основных признака, присущих классическим дисперсным системам: гетерогенность и дисперсность [2–4]. В связи с этим можно было ожидать, что присадка КМ-1 в ТДС будет вести себя так же, как ПАВ в классических дисперсных системах, повышая стабильность последних. Повышение стабильности ТДС в присутствии КМ-1 было доказано экспериментально.

Из результатов, представленных в табл. 3, следует, что присадка КМ-1 понижает значение σ на границе раздела фаз ТДС, что свидетельствует о повышении стабильности. В связи с тем, что σ — это, по определению, работа образования единицы новой поверхности, то, чем значение этого показателя меньше, тем больше площадь поверхности раздела фаз ТДС и тем система обладает большей стабильностью [1]. Вероятно, с повышением стабильности ТДС в присутствии КМ-1 связана и ее многофункциональность, то есть одновременное улучшение нескольких показателей качества ТДС (повышение ЦЧ, понижение T_{ϕ} и T_z , уменьшение скорректированного диаметра пятна износа и обеспечение седиментационной устойчивости при отрицательных температурах). Следует заметить, что минимальные значения σ для ТДС

Табл. 2. Зависимость диаметра пятна износа и ЦЧ ДТ от концентрации присадки КМ-1

ДТ	Концентрация КМ-1, % мас.	Диаметр пятна износа, мкм	ЦЧ
№1	0	629	49
	0,05	443	53
№2	0	693	48,3
	0,1	424	54

Табл. 3. Зависимость поверхностного натяжения (σ) и среднего размера частиц дисперсной фазы (r) ТДС от концентрации присадки КМ-1

Концентрация, % мас.	σ , МДж/м ²	$\Delta\sigma$, МДж/м ²	r , нм	Δr , нм
0	67,2	–	385	–
0,05	50,3	16,9	195	190
0,10	50,1	17,1	195	190
0,20	50,1	17,1	195	190

Табл. 4. Физико-химические показатели ДТ, содержащего 0,05% присадки КМ-1

Показатель качества	Норма по ГОСТ 305–82	Норма по ГОСТ Р 52368 – 2005 (ЕН 590:2004)	Фактические показатели
ЦЧ, не менее	45	51	53
Скорректированный диаметр пятна износа при 60°C, мкм, не более	–	460	443
t_s , °C, не выше	–10	–	–27
t_{ϕ} , °C, не выше	–5	–15 (для сорта «Е»)	–18
t_n , °C, не выше	–5	–	–7

наблюдались при таких концентрациях КМ-1, при которых она проявляла максимальную эффективность в ДТ. Превышение оптимальной концентрации присадки КМ-1 в ДТ не привело к дальнейшему уменьшению σ . Исходя из этого, можно ожидать, что превышение оптимального значения концентрации присадки в ДТ не повысит ее эффективность. Таким образом, контролируя значения σ ТДС, можно прогнозировать, при каких концентрациях присадка будет проявлять максимальную эффективность в ДТ.

Еще одним доказательством повышения стабильности ТДС в присутствии присадки КМ-1 явилось уменьшение среднего размера частиц дисперсной фазы ТДС. Методом светорассеяния нами было установлено, что, если средний размер частиц дисперсной фазы ТДС без присадки КМ-1 составлял 385 нм, то в присутствии 0,05–0,2% мас. КМ-1 он уменьшался до 195 нм, то есть в 1,9 раза (см. табл. 3). Значение 195 нм

было получено при минимальной концентрации КМ-1, 0,05% мас., поэтому концентрацию, равную 0,05% мас., можно считать оптимальной. Именно повышением стабильности ТДС, на наш взгляд, можно объяснить ее высокое качество.

Таким образом, в результате проведенных исследований на основе отечественного сырья разработана новая композиционная многофункциональная присадка КМ-1 для ДТ. Установлено, что КМ-1 при концентрации ее в ДТ, равной 0,05% мас., позволила на базе ДТ марки «Л» ГОСТ 305–82 получить ДТ с показателями качества, соответствующими требованиям европейского стандарта ЕН 590:2004 и ГОСТ Р 52368–2005 (табл. 4).

Экспериментально доказано, что присутствие многофункциональной присадки КМ-1 в ДТ повышает стабильность ТДС, о чем свидетельствуют понижение значений σ ТДС и уменьшение размеров частиц ее дисперсной фазы.

Литература

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Альянс, 2004. — 464 с.
2. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
3. Башкатова С. Т., Винокуров В. А. Поверхностные явления и дисперсные системы в нефтегазовых технологиях. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005. — 103 с.
4. Гришина И. Н. Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. — М.: Нефть и газ, 2007. — 230 с.

Yu. B. Yegorkina, and S. T. Bashkatova

Compositional Multipurpose Additive KM-1 for Improving Diesel Fuel Quality

A new compositional multipurpose additive KM-1 was developed. The additive makes possible to improve the quality of diesel fuel sort «L» (summer sort, GOST 305–82) up to European standard EN 590 requirements.

Key words: diesel fuel, fuel dispersed system, multipurpose additive, cetane index, cold filter plugging point, pour point, corrected wear scar diameter, sedimentation stability, interfacial tension.

Варианты совершенствования процесса экстракционной очистки алканоламиновых растворов от пенообразующих веществ

О. П. Лыков, А. М. Спасенков, В. И. Лазарев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «Газпромдобыча Оренбург»,
ОАО «ВНИИОГАЗ»

Представлены результаты определения диаметра и скорости осаждения капель полифенилового эфира (ПФЭ) в алканоламиновом растворе в процессе экстракционной очистки поглотительного раствора от пенообразующих веществ. Обоснована необходимость включения в схему процесса экстракции стадий водной промывки ПФЭ от раствора алканоламина и последующей осушки экстрагента.

Ключевые слова: экстракция, полифениловый эфир, алканоламиновый раствор, скорость осаждения и диаметр капли, промывка, осушка.

Российская Федерация располагает самыми крупными в мире запасами природного газа – около 40% ресурсов и 34% разведанных (доказанных) запасов — 47,7 трлн м³. Мировые запасы природного газа оцениваются величиной 175,2 трлн м³. Добыча газа в РФ в 2010 г. составила 650,8 млрд м³. При этом суммарная добыча газа в мире в 2008 г. составляла 3066 млрд м³.

В структуре начальных суммарных ресурсов газа (НСР) в России накопленная добыча составляет только 6%, разведанные и предварительно оцененные запасы — 26,9%, перспективные и прогнозные ресурсы — 66,8%.

Значительная часть газовых месторождений на территории РФ содержит сероводород и тиоловую серу (меркаптаны). Требования к степени очистки газов от сероводорода зависят от направления использования газа. При очистке газов, сбрасываемых в атмосферу, руководствуются значениями ПДК. Для очистки вентиляционных выбросов широко применяются методы каталитического окисления.

Перед подачей в магистральные газопроводы газы также подвергаются очистке от сернистых соединений. Содержание сероводорода и тиоловой серы в товарном газе допускается не более 20 и 36 мг/м³ (ОСТ 51.40–93).

При значительном содержании сернистых соединений в газах широко используются абсорбционные методы очистки – в первую очередь очистка водными растворами алканоламинов.

Процессы очистки природных газов в абсорберах тарельчатого или насадочного типа с противоточной подачей газа и абсорбента протекают при режимах, приближающихся к режиму эмульгирования, когда происходит интенсивное образование газовой эмульсии и пены.

Одним из эффективных способов борьбы с пенообразованием является удаление пенообразующих веществ из алканоламиновых поглотительных растворов с использованием экстрагентов [1–4].

Отработанный экстрагент — полифениловый эфир (ПФЭ) подвергается регенерации путем смешения с метилэтилкетон (МЭК) в объемных отношениях 1:(1:3) при температуре 50–70°C. Таким образом, реализуется замкнутый цикл циркуляции экстрагента.

Для создания пилотной экстракционной установки необходимо решить ряд технических вопросов таких как определение скорости осаждения и диаметра капель ПФЭ в поглотительном алканоламиновом растворе в рабочем интервале температур, изучить влияние воды и алканоламина на процесс регенерации ПФЭ, оценить возможные реальные потери ПФЭ, а также алканоламинового раствора в процессе экстракции и разработать направления их сокращения.

В работе использовался алканоламиновый раствор (15% ДЭА и 15% МДЭА) установки У-370 Оренбургского ГПЗ, отобранный до угольного фильтра.

Основная проблема расчета диаметра распылительных колонн заключается в том, что для определения скоростей захлебывания нужно знать размеры капель и скорости их осаждения. Размеры капель зависят от скорости дисперсной фазы в отверстиях распределителя, а последняя от числа этих отверстий. Число отверстий, необходимое для равномерного распределения дисперсной фазы, зависит от диаметра колонны.

Определение скорости осаждения и размеров капель ПФЭ проводилось в термостати-

рованной длительной воронке, подключенной к термостату и заполненной поглотительным раствором. Капли ПФЭ вводились в раствор с помощью шприца. Для каждой капли фиксировалось время осаждения до уровней 30, 40 и 50 см от нулевого. Исследования проводились при температурах 30, 40, 50, 60 и 70°C.

Скорость осаждения и диаметр капель экстрагента являются основными исходными данными для расчета экстракторов колонного типа. Было установлено, что в области рабочих температур экстракции пенообразующих компонентов (50–70°C) скорость осаждения капель ПФЭ составляла 7,8–10,3 см/с. Зависимость скорости осаждения от температуры носит линейный характер, а снижение температуры экстракции до 30°C приводит к уменьшению скорости осаждения капель до 6,8 см/с.

Диаметры капель ПФЭ, определенные экспериментально и полученные расчетным путем практически совпадали (0,59 и 0,61 см соответственно).

На основании полученных данных были определены размеры экстракционной колонны распределителя дисперсной фазы, рассчитаны гидродинамические параметры работы колонны и высота рабочей зоны.

Возможные потери (на примере ДЭА) определялись по изменению концентрации ДЭА в растворе до и после взаимодействия раствора с ПФЭ, путем оттитровывания кислотой вначале свободного ДЭА по фенолфталеину, а затем связанного по метиловому оранжевому.

Было показано, что расхождение в содержании ДЭА в исходном растворе и растворе, контактировавшем с ПФЭ при перемешивании в течение часа при 50°C, находится в пределах погрешности методики.

Далее определялась необходимость промывки ПФЭ от раствора ДЭА. Было установлено, что в процессе экстракции пенообразующих веществ ПФЭ добиться абсолютно четкого разделения ПФЭ и алканоламинового раствора не удается. При регенерации ПФЭ реэкстракцией пенообразующих веществ метилэтилкетон (МЭК) возможны потери алканоламинового раствора в том случае, если он не растворяется в МЭК и, следовательно, будет удаляться с пенообразующими веществами.

Растворение алканоламина в МЭК не приведет к негативным последствиям, поскольку ввиду большой разности температур кипения МЭК и ПФЭ с амином эта смесь будет четко делиться на МЭК и раствор ПФЭ с ДЭА, который будет направлен на экстракцию.

Таким образом, важной стадией проектирования схемы установки экстракционной очистки является промывка ПФЭ от алканоламина.

Было показано, что при этом присутствие воды в системе ПФЭ-МЭК в результате промывки в количествах более 1,7% недопустимо, поскольку в этом случае в осадок вместе с пенообразующими веществами попадает также ПФЭ, что приведет к потерям экстрагента. Таким образом, в схему экстракционной установки необходимо включить также стадию осушки ПФЭ перед регенерацией.

Литература

1. Спасенков А. М., Лыков О. П., Лазарев В. И. Экстракционный метод устранения вспенивания алканоламиновых растворов на установках очистки газов от H_2S и CO_2 // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2005. — №11. — С. 37–39.
2. Патент РФ №2366484.
3. Патент №69413.
4. Спасенков А. М., Лыков О. П., Лазарев В. И. Циклический экстракционный метод устранения вспенивания алканоламиновых растворов на установках очистки газов от H_2S и CO_2 // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — №12. — С. 13–15.

O. P. Lykov, A. M. Spasnikov, and V. I. Lazarev

Sophistication of Alcanolamine Solutions Extractive Purification from Foaming Agents

The article presents results of determination of polyphenil ether droplets diameter and velocity of their precipitation in alcanolamine solution at the process of extractive purification of absorbent from foaming agents. The necessity of integration into the flow sheet of extraction process a stage of polyphenil ether water washing from alcanolamine solution following by extractant drying is reasoned.

Key words: extraction, polyphenil ether, alcanolamine solution, velocity of precipitation, droplet diameter, washing, drying.

Изучение взаимного влияния минерализации воды и содержания ионов бора в воде на качество получаемого геля для гидравлического разрыва пласта*

Л. А. Силин, Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина,
Л. А. Федорова, О. Ю. Ефанова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В настоящее время в результате масштабного применения боратного сшивателя для приготовления гелеобразной технологической жидкости гидравлического разрыва пласта становится актуальной проблема накопления бора в пластовых водах. Взаимное влияние минерализации воды и содержания ионов бора в воде на качество получаемого геля для гидравлического разрыва пласта ранее никем не исследовалось. Таким образом, эта тема становится актуальной, особенно на месторождениях с большой историей проведения гидравлического разрыва пласта.

Ключевые слова: бор, пластовые воды, технологические жидкости на водной основе, нейтрализация, полисахаридные загустители, минерализация, борсодержащие сшиватели.

Для приготовления технологических жидкостей на промысле применяются чаще всего подтоварные воды, качество которых зависит от состава сточных вод. Основной объем сточных вод нефтепромыслов составляют пластовые и промливневые (технические, ливневые) воды [1]. Существенное влияние на качество технологических жидкостей с заданными параметрами оказывает ионный состав используемой воды, которую необходимо предварительно исследовать. Промысловый опыт показывает, что при приготовлении гелеобразных технологических жидкостей для гидравлического разрыва пласта (ГРП) использование минерализованной воды, содержащей в своем составе более 500 мг/л 2-валентных катионов (ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.), не допустимо, так как эти ионы за счет взаимодействия с гидроксильными группами препятствуют гидратации молекул полисахаридов и последующей сшивке их боратным сшивателем. Содержание ионов бора в воде, с помощью которой готовятся жидкости на полисахаридной основе для гидравлического разрыва пласта, негативно сказывается на таких характеристиках геля, как эффективная вязкость, пескоудерживающая способность, фильтрационные характеристики и др. В пласте, где в нагнетательных и добывающих скважинах многократно проводились операции гидравлического разрыва пласта с применением полисахаридных жидкостей, с течением времени начинают накапливаться ионы бора [2].

Грузинскими учеными были выявлены зависимости содержания бора в воде от минерализации. В зависимости от типа воды содержание в

ней бора меняется от 9 до 507 мг/л. Была выявлена тенденция накопления иона бора в хлоридных водах. Наиболее благоприятными для накопления бора оказались соленые, хлоридно-натриевые, хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые воды [3]. Однако взаимное влияние минерализации воды и содержания ионов бора в воде на качество получаемого геля для гидравлического разрыва пласта ранее никем не исследовалось. Таким образом, эта тема становится актуальной, особенно на месторождениях с большой историей проведения ГРП.

Для исследования было принято решение использовать воду Арланского и Ромашкинского месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, где за долгие годы неоднократно проводился ГРП.

При приготовлении геля использовались дистиллированная вода, солевые растворы хлоридов, сульфатов, нитратов и нитритов, а также пластовая вода Арланского месторождения, пластовая и модельная вода Ромашкинского месторождения различной концентрации.

В табл. 1 представлены реологические характеристики полученного полисахаридного геля (использовались одинаковые загрузки реагентов), такие как эффективная вязкость, n — показатель неньютоновского поведения жидкости, k — коэффициент консистенции, направление сдвига.

Из табл. 1 видно, что гель, приготовленный на дистиллированной воде, отличается лучшими реологическими свойствами, чем гель, приготовленный на минерализованной воде. Наименьшим показателем вязкости отличается

* Проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Табл. 1. Реологические характеристики полисахаридного геля для гидроразрыва пласта

Используемая вода для приготовления полисахаридного геля	n	k, Па·с	Скорость сдвига 170 с ⁻¹ , 20°C	
			Вязкость, мПа·с	Напряжение сдвига, мПа·с
Вода дистиллированная	0,47	13,38	857,73	1458,14
1 г/л NaCl	0,47	13,38	578,72	983,83
10 г/л NaCl	0,48	5,39	367,34	624,6
10 г/л NaCl, 0,5 г/л CaCl	0,41	11,46	541,45	920,47
10 г/л NaNO ₂	0,41	7,58	358,13	608,81
10 г/л MgSO ₄	0,4	1,98	91,47	155,5
10 г/л Ca(NO ₃) ₂	0,45	5,89	341,25	580,13
Пластовая вода Ромашкинского месторождения с содержанием солей 290,8 г/л	0,28	0,13	3,38	5,75
Модель воды Ромашкинского месторождения с содержанием солей, г/л:				
182,824	0,51	5,33	438,03	744,66
91,412	0,79	0,56	193,51	328,97
45,706	0,64	1,62	249,88	424,8
18,282	0,43	3,98	216,18	367,5
9,141	0,41	4,14	199,41	399,01
4,571	0,53	3,69	324,44	551,55
1,828	0,56	3,48	371,14	630,94
Пластовая вода Арланского месторождения с содержанием солей, г/л:				
279,56	0,31	14,47	427,21	726,25
139,78	0,56	0,86	92,07	156,51
69,89	0,45	4,24	257,49	437,25
27,96	0,41	6,82	323,9	550,63
13,98	0,39	5,45	241,99	411,39
6,98	0,32	5,54	166,29	281,7
2,79	0,43	7,77	415,92	707,07
1,40	0,38	10,58	447,04	759,96

гель, приготовленный с использованием воды, содержащей 10 г/л сульфата магния. При использовании пластовой воды Ромашкинского месторождения гель не получился. Таким образом, подтверждено, что на качество геля ГРП влияют соли, содержащиеся в природных водах.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение взаимного влияния минерализации воды и содержания ионов бора в воде на качество получаемого геля. Исследование проводилось с использованием той же воды.

Качественное определение ионов бора в воде с использованием содовой вытяжки с образованием глицеринборной кислоты показало, что в пластовой воде Ромашкинского месторождения присутствуют ионы бора, а в пластовой воде Арланского месторождения бор не обнаружен. Определение количественного содержания ионов бора в пластовых водах проводилось методом атомно-эмиссионной спектроскопии в

индуктивно связанной плазме. В пластовой воде Ромашкинского месторождения присутствуют ионы бора в количестве 17,3 мг/л. Из табл. 1 видно, что модельная вода, приготовленная на основе анализа содержания солей Ромашкинского месторождения, успешно гелируется, а на пластовой воде затворение геля невозможно. Таким образом, можно сделать вывод, что присутствие ионов бора в воде негативно влияет на образование геля.

На следующем этапе исследования проводилось приготовление гелеобразной технологической жидкости ГРП с дополнительным введением в пластовую воду Арланского месторождения и модельную воду Ромашкинского месторождения ионов бора в количестве 1 и 2 мг/л. В табл. 2 представлены реологические характеристики полученных гелей.

Из данных таблицы видно, что гель, в который не вводились ионы бора, имеет более

ИССЛЕДОВАНИЯ

Табл. 2. Реологические характеристики гелей, приготовленных с искусственным введением ионов бора в модельную воду Ромашкинского месторождения и пластовую воду Арланского месторождения

Используемая вода для приготовления полисахаридного геля	[B ⁺³], мг/л	n	k, Па·с	Скорость сдвига 170 с ⁻¹ , 20°С	
				Вязкость мПа·с	Напряжение сдвига, мПа·с
1	2	3	4	5	6
Вода дистиллированная	0	0,47	13,38	857,73	1458,14
	0,5	0,28	0,13	3,38	5,75
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
1 г/л NaCl	0	0,47	13,38	578,72	983,83
	0,5	0,28	0,13	3,38	5,75
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
10 г/л NaCl ₂	0	0,48	5,39	367,341	624,6
	0,5	0,28	0,13	3,38	5,75
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
10 г/л NaC, 0,5 г/л CaCl	0	0,41	11,46	541,45	920,47
	0,5	0,28	0,13	3,38	5,75
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
10 г/л NaNO ₂	0	0,41	7,58	358,13	608,81
	0,5	0,28	0,13	3,38	5,75
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
10 г/л MgSO ₄	0	0,4	1,98	91,47	155,5
	0,5	0,28	0,13	3,38	5,75
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
10 г/л Ca(NO ₃) ₂	0	0,45	5,89	341,25	580,13
	0,5	0,28	0,13	3,38	5,75
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
Модель воды Ромашкинского месторождения с содержанием солей, г/л					
182,824	0	0,47	5,33	438,03	744,66
	1	0,28	4,03	271,67	461,84
	2	0,79	0,13	3,38	5,75
91,412	0	0,79	0,56	193,51	328,97
	1	0,57	2,6	285,94	468,1
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
45,706	0	0,64	1,62	249,88	424,8
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
18,282	0	0,43	3,98	216,18	367,5
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
9,141	0	0,41	4,14	199,41	399,01
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
4,571	0	0,53	3,69	324,44	551,55
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
1,828	0	0,56	3,48	371,14	630,94
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
Пластовая вода Арланского месторождения с содержанием солей, г/л					
139,78	0	0,56	0,86	92,07	156,51
	1	0,61	0,4	54,13	92,03
	2	0,28	0,13	3,38	5,75

Окончание табл. 2

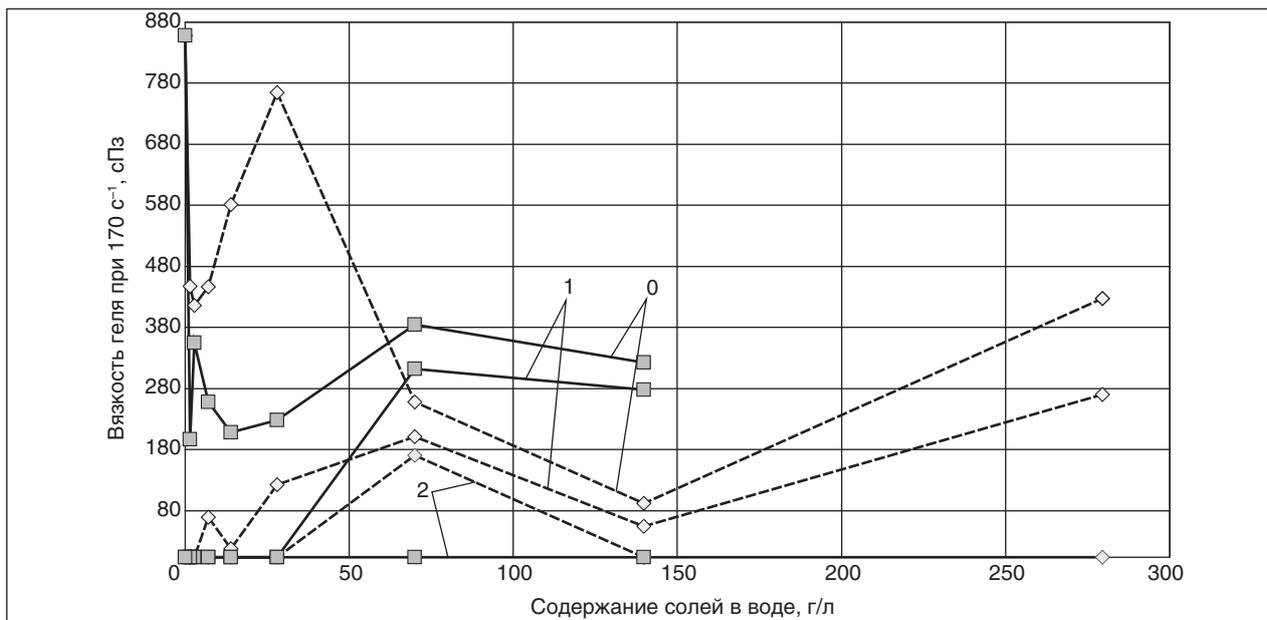
1	2	3	4	5	6
69,89 г/л	0	0,45	4,24	257,49	437,25
	1	0,45	3,46	201,15	341,96
	2	0,59	0,57	170,06	119,11
27,96 г/л	0	0,41	6,82	323,9	550,63
	1	0,43	2,31	122,64	208,48
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
13,98 г/л	0	0,39	5,45	241,99	411,39
	1	0,45	1,57	17,61	29,94
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
6,98 г/л	0	0,32	5,54	166,29	281,7
	1	0,39	2,57	69,35	117,9
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
2,79 г/л	0	0,43	7,77	415,92	707,07
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
	2	0,28	0,13	3,38	5,75
1,40 г/л	0	0,38	10,58	447,04	759,96
	1	0,28	0,13	3,38	5,75
	2	0,28	0,13	3,38	5,75

* В данном эксперименте использовали модель пластовой воды Ромашкинского месторождения, чтобы исключить влияние бора.

высокие значения эффективной вязкости. Наибольшим значением эффективной вязкости обладает гель, приготовленный на дистиллированной воде без добавления ионов бора. Однако при введении 1 мг/л бора в дистиллированную воду гель не сшивался, а при введении такого же количества бора в модельную воду Ромашкинского месторождения с общей минерализацией

от 90 до 180 г/л и в пластовую воду Арланского месторождения с общей минерализацией от 6 до 140 г/л гель успешно образуется.

В соответствии с данными табл. 2 был построен график зависимости эффективной вязкости геля ГРП от концентрации солей в воде при содержании ионов бора от 0 до 2 мг/л. График изображен на рисунке. График носит по-



Зависимость эффективной вязкости геля ГРП от концентрации солей в воде Арланского (сплошная линия) и Ромашкинского (штриховая линия) месторождений при различном содержании ионов бора, мг/л (см. цифры на кривых)

лиэкстремальный характер. Из графика видно, что присутствующие в модельной и пластовой воде ионы солей частично нейтрализуют влияние ионов бора на качество приготавливаемого геля ГРП. Становится очевидным, что введение 1 мг/л бора значительно снижает вязкость геля, а введение 2 мг/л бора исключает возможность

получения геля как на модельной, так и на пластовой воде.

Таким образом, для определения минимального количества бора, при котором уже не происходит процесса гелеобразования, необходимо проведение исследований в диапазоне значений содержания бора 1–2 мг/л.

Литература

1. Миронов Е. А. Закачка промысловых сточных вод в продуктивные и поглощающие горизонты — М.: Недра, 1971. — 176 с.
2. Силин М. А., Магадова Л. А., Федорова Л. А. Анализ содержания бора в пластовых водах с целью оценки возможности применения этих вод для приготовления жидкости гидроразрыва пласта // Нефтепромысловое дело. — №8. — 2010. — С. 17–19.
3. Абрамишвили М. А., Мацаберидзе Т. Г. // Химический журнал Грузии. — 2006. — №3. — С. 244–245.

L. A. Silin, L. A. Magadova, L. F. Davletshina, L. A. Fedorova, and O. Yu. Yefanova

Research on Cross Impact of Water Mineralization and Boron Ions Content in Water on the Quality of Produced Gel for Hydraulic Fracturing

The problem of boron accumulation in formation water becomes important. It is due to widespread employment of borate crosslinker at preparation of gel-like fluid for hydraulic fracturing. Cross impact of water mineralization and boron ions content in water on the quality of produced gel for hydraulic fracturing has never been studied before. So, this direction becomes up-to-date, particularly at fields with considerable history of hydraulic fracturing employment.

Key words: boron, formation water, water-based fluid, neutralization, polysaccharide gelling agents, mineralization, boron-containing crosslinkers.

Вниманию специалистов!

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Под ред. проф. Н. Г. Дигурова и проф. Б. П. Туманяна

В учебном пособии рассмотрены основные теоретические и технологические аспекты переработки нефти. Отражены базовые аспекты теории нефтяных дисперсных систем. Особое внимание обращено на прикладную кинетику и моделирование химических реакторов, а также на анализ и синтез химико-технологических систем. Приведены примеры расчетов технологического оборудования.

Учебное пособие ориентировано на студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся в направлении технологии переработки нефти и газа. Может быть полезно широкому кругу инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области нефтепереработки и нефтехимии.

М.: Издательство «Техника», 2012. — 496 с.

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Изложены основные гипотезы происхождения нефти.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 288 с.

Оптимизация разработки группы залежей углеводородов

А. И. Ермолаев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Рассматриваются задачи оптимизации группы залежей нефти (газа), связанные либо ресурсными ограничениями, либо требованиями по суммарной добыче углеводородных ресурсов. Предлагается подход к решению поставленных задач, основанный на применении моделей и методов частично-целочисленного программирования. Приведен пример применения предлагаемого подхода к решению задачи оптимального распределения добычи нефти по залежам.

Ключевые слова: оптимизация, модель, алгоритм, нефть, газ, разработка, залежь, выбор вариантов.

Введение

В данной статье основное внимание уделено вопросам формирования предпроектных (предварительных) вариантов разработки залежей, из которых в дальнейшем с помощью процедур многокритериального анализа можно выбрать вариант, подлежащий реализации.

Под *вариантом разработки* понимается конечное множество, элементами которого могут быть номера качественных технологических характеристик, значения технологических параметров и соответствующие им значения технико-экономических показателей. Причем технико-экономические показатели зависят и от технологических параметров, и от природных факторов. К качественным характеристикам, например, относятся схема размещения скважин (система заводнения), тип вытесняющего агента, к количественным параметрам — число эксплуатационных скважин, объемы нагнетания в пласт вытесняющих агентов, забойные давления и др. Формирование варианта разработки сводится к формированию множества, каждый элемент которого принимает одно из допустимых значений. Если заранее, до стадии формирования варианта, значение какого-либо количественного параметра фиксируется и поэтому на стадии формирования не подвергается изменению, то такой параметр становится качественной характеристикой. Вариант разработки представляет собой проектное описание *системы разработки*.

Ситуация с формированием вариантов разработки осложняется, если проектируется разработка группы залежей, связанных какими-либо общими ограничениями (например, ресурсными). Это связано, по крайней мере, с тем, что число вариантов, подлежащих анализу, резко возрастает, а наличие общих ограничений не позволяет осуществлять выбор рационального варианта

отдельно по каждой залежи. Необходимость в рассмотрении системы залежей возникает, к примеру, при проектировании разработки многопластового месторождения или эксплуатации группы объектов, имеющих выход на один магистральный трубопровод. Кроме того, залежи могут разрабатываться одной нефтегазодобывающей компанией. В этом случае компания, обладая ограниченным объемом финансовых ресурсов (инвестиций), заинтересована в получении приемлемых значений технико-экономических показателей эффективности разработки не по отдельной залежи, а по всей группе в целом.

С учетом сделанных замечаний рассмотрим проблему (назовем её *проблемой согласования*), возникающую при разработке группы залежей. С одной стороны, распределить ресурсы между залежами возможно лишь после того, как станут известными качественные характеристики и значения технологических параметров для каждой залежи. С другой стороны, выбрать наиболее целесообразное сочетание качественных характеристик и значений технологических параметров возможно лишь при известных объемах ресурсов, выделяемых каждой залежи. Следовательно, необходимо согласованное и одновременное решение всех указанных задач. Другими словами, объемы ресурсов, значения технологических параметров и номера выбранных качественных характеристик должны представлять собой компоненты вектора, который формируется как решение единой общей задачи выбора и оптимизации систем разработки группы залежей, связанных общими ограничениями.

Существующие подходы к оптимизации разработки группы залежей

Одним из двух, ставших традиционными, подходов к решению указанной задачи, является применение моделей и методов дискретного

программирования (см., например, [1]). Для реализации «дискретного» подхода требуется для каждой залежи заранее сформировать множество исходных вариантов, отличающихся значениями технологических параметров и качественными характеристиками. Поэтому, по сути дела, дискретная модель распределяет ресурсы и выбирает варианты только лишь для заданных заранее наборов значений технологических параметров для каждого сочетания качественных характеристик и каждой залежи. Следовательно, качество сформированных проектных решений полностью зависит от того, какие варианты составляют исходные множества. Очевидно, что при использовании дискретного подхода единственной возможностью «не пропустить» варианты с приемлемыми технико-экономическими показателями эффективности является увеличение их количества в каждом исходном множестве. Учитывая низкую эффективность методов дискретной оптимизации при решении задач большой размерности и вычислительные трудности, сопровождающие применение точных моделей фильтрации для расчета исходных параметров задачи, например объемов добычи нефти, можно с уверенностью прогнозировать в этом случае неоправданно большие затраты времени на разработку проектов. Поэтому попытка повысить качество проектных решений наталкивается на практически непреодолимые трудности в решении проблемы согласования. Таким образом, возможности дискретного подхода в повышении качества проектов крайне ограничены.

Второй из применяемых в настоящее время подходов к оптимизации и выбору систем разработки по группе залежей основан на использовании непрерывных зависимостей между технологическими параметрами и технико-экономическими показателями эффективности и реализуется в виде моделей и методов нелинейного программирования (см., например, [2]). Анализируя «непрерывный» подход, назовем определенное сочетание качественных характеристик «технологией» разработки. Если на каждой залежи предполагается применение одной из нескольких заранее заданных технологий разработки, то выбор наиболее предпочтительной из них для каждой залежи с помощью моделей нелинейной оптимизации становится крайне затруднительным. Чтобы в этой ситуации решение задач нелинейного программирования позволяло одновременно с распределением ресурсов и определением значений технологических параметров выбирать и рациональную технологию для каждой залежи, необходимо повторять решение этой задачи для

каждого варианта распределения технологий по залежам. Если число залежей равно t , а число технологий, предложенных к применению, равно l , то число всех вариантов размещения технологий по залежам будет равно l^t .

Отмеченные выше недостатки полностью дискретных или непрерывных моделей не позволяют ограничиться лишь их применением для оптимизации систем разработки группы взаимосвязанных залежей. Однако, объединяя эти модели и используя их положительные стороны, можно предложить еще один класс частично-целочисленных моделей [3], в значительной степени свободный от отмеченных недостатков, присущих выше рассмотренным моделям.

Частично-целочисленная задача выбора вариантов

При описании предлагаемого «частично-целочисленного» подхода будем использовать терминологию, характерную для задач выбора вариантов. Под вариантом в таких задачах обычно подразумевается некоторая качественная характеристика, например режим функционирования, технологический способ или стратегия управления каким-либо объектом. Под выбором понимается распределение вариантов по объектам (элементам некоторой системы). Задача ставится следующим образом.

Имеется J элементов, объединенных в систему общими запасами ресурсов, необходимыми для их функционирования, и единым для всех элементов показателем эффективности функционирования. Эффективность всей системы является суммой эффективностей ее элементов. Пусть $X_j = (\dots, x_{jr}, \dots)^T$ — вектор контролируемых параметров j -го элемента, где x_{jr} — r -я компонента этого вектора, $j = 1, \dots, J$, $r = 1, \dots, R$. Эффективность и потребность в ресурсах каждого элемента зависят от значений контролируемых параметров. Каждый элемент может функционировать в одном из I вариантов (режимов, способов). Пусть $f_{ij}(X_j)$ — показатель эффективности функционирования j -го элемента в i -м варианте в зависимости от значений контролируемых параметров, $i = 1, \dots, I$, $f_{ij}(X_j): \mathbf{E}^R \rightarrow \mathbf{E}^1$. Пусть $g_{ijk}^0(X_j)$ — затраты ресурсов k -го вида на функционирование j -го элемента в i -м варианте в зависимости от значений контролируемых параметров, $g_{ijk}^0(X_j): \mathbf{E}^R \rightarrow \mathbf{E}^1$. Известны b_k — запасы ресурсов k -го вида, $b_k > 0$, $k = 1, \dots, K$.

Требуется так распределить варианты по элементам и найти такие значения контролируемых параметров для каждого элемента, которые обеспечат наибольшую величину показателя

эффективности системы при выполнении ограничений по ресурсам.

Для математической формулировки задачи, кроме искомого переменных — X_j , введем искомые переменные y_{ij} , отвечающие за выбор вариантов. А именно $y_{ij} = 1$, если для j -го элемента выбран i -й вариант, и $y_{ij} = 0$ в противном случае. Тогда ресурсные ограничения принимают вид:

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J g_{ijk}^0(X_j) y_{ij} \leq b_k, \quad k = \overline{1, K}.$$

Умножим обе части каждого из приведенных ограничений-неравенств на (b/b_k) , где b – некоторое число, $b > 0$. Для всех i, j, k введем функции $g_{ijk}(X_j)$ такие, что

$$g_{ijk}(X_j) \equiv g_{ijk}^0(X_j) (b/b_k).$$

Такое преобразование, приводящее к безразмерным функциям $g_{ijk}(X_j)$, облегчает в дальнейшем сравнение ресурсных ограничений между собой.

Теперь задача принимает вид

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J f_{ij}(X_j) y_{ij} \rightarrow \max_{X, y}; \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J g_{ijk}(X_j) y_{ij} \leq b, \quad k = \overline{1, K}; \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^I y_{ij} = 1, \quad j = \overline{1, J}; \quad (3)$$

$$x_{jr} \geq 0, \quad j = \overline{1, J}, \quad r = \overline{1, R}; \quad (4)$$

$$y_{ij} \in \{0, 1\}, \quad i = \overline{1, I}, \quad j = \overline{1, J}. \quad (5)$$

Очевидно, что с помощью незначительных изменений в модели (1)–(5), которую назовем *основной моделью*, ее можно приспособить к ситуации, когда число возможных вариантов для каждого элемента не одинаково. Наличие блочных ограничений (3), наложенных на булевы переменные, позволяет отнести основную модель к классу задач выбора вариантов. Причем в данном случае модель (1)–(5) уместно назвать *обобщенной задачей выбора вариантов* (ОЗВВ), так как коэффициенты при булевых переменных являются не постоянными величинами, как это характерно для классической задачи выбора вариантов [4], а функциями от искомого переменных.

Пусть

– $f'(X)$ — градиент функции $f(X)$;

– $f'_r(X)$ — частная производная функции $f(X)$

по r -й компоненте вектора X .

Будем считать, что

1) $f_{ij}(X_j)$ — непрерывно дифференцируемые, строго вогнутые, возрастающие по каждой компо-

ненте вектора X_j функции, причем $f_{ij}(\mathbf{0}) = 0, f'_{ij}(\mathbf{0}) < \infty$, где $\mathbf{0}$ — вектор с нулевыми компонентами;

2) $g_{ijk}(X_j)$ — непрерывно дифференцируемые, выпуклые, возрастающие по каждой компоненте вектора X_j функции, причем $g_{ijk}(\mathbf{0}) = 0, g'_{ijk}(\mathbf{0}) > 0$.

При введенных требованиях к виду функций $f_{ij}(X_j)$ и $g_{ijk}(X_j)$ ОЗВВ всегда имеет допустимое решение, например, $y_{1j} = 1, y_{ij} = 0, X_j = \mathbf{0}, i = 2, \dots, I, j = 1, \dots, J$. Являясь возрастающими функциями по каждой компоненте вектора X_j , функции $f_{ij}(X_j)$ и $g_{ijk}(X_j)$ также исключают случай, когда ни один из элементов не должен функционировать, т. е. предполагается, что задача (1)–(5) имеет смысл. Введенные требования к виду функций $f_{ij}(X_j)$ и $g_{ijk}(X_j)$ позволяют сформулировать *необходимое условие оптимальности решений* ОЗВВ:

пусть наборы $\{y_{ij}^*\}, \{X_j^*\}$ являются оптимальным решением ОЗВВ; тогда найдется, по крайней мере, один индекс $l \in \{1, \dots, K\}$ такой, что

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij}^* g_{ijl}(X_j^*) = b.$$

Если обратиться к «нефтегазовой» трактовке ОЗВВ, то под «вариантом» в модели (1)–(5) понимается не все множество значений технологических и технико-экономических характеристик, как было ранее определено, а лишь подмножество, состоящее только из качественных технологических характеристик. Тогда распределение вариантов эквивалентно распределению технологий разработки по залежам, связанным, например, общими запасами ресурсов. Под вектором контролируемых параметров следует понимать вектор технологических параметров разработки. Под функцией $f_{ij}(X_j)$ можно подразумевать, например, зависимость объема добычи нефти или газа от технологических параметров при разработке j -й залежи i -й технологией, а под функцией $g_{ijk}(X_j)$ — зависимость затрат ресурсов k -го вида на разработку j -й залежи i -й технологией, отнесенные к b_k — суммарным запасам ресурсов этого вида. Набор булевых искомого переменных будет устанавливать размещение технологий по залежам. В этом случае, решая задачу (1)–(5), можно для каждой залежи сформировать варианты разработки, т. е. получить согласованные между собой размещение технологий по залежам и оптимальные значения технологических параметров для каждой залежи. Таким образом, в решении проблемы согласования не возникает принципиальных трудностей.

Алгоритм решения частично-целочисленной задачи выбора вариантов

Ниже предлагается метод приближенного решения задачи (1)–(5), представляющий собой

итерационную процедуру. На ее n -м шаге необходимо задать значения штрафных коэффициентов ξ_{kn} , играющих роль множителей Лагранжа, причем $\xi_{kn} \geq 0$, $k = 1, \dots, K$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Итерация с номером n состоит из следующих этапов.

1. Для каждой пары индексов $\{i, j\}$ любым известным методом [5] определяется S_{ijn} — оптимальное решение задачи с вогнутой функцией цели:

$$\Phi_{ijn}(X_j) \rightarrow \max_{x_{jr} \geq 0}, \quad (6)$$

где

$$\Phi_{ijn}(X_j) \equiv f_{ij}(X_j) - \sum_{k=1}^K \xi_{kn} g_{ijk}(X_j). \quad (7)$$

2. Определяется набор $\{y_{ijn}\}$ — n -е приближение к оптимальному решению по булевым переменным:

$$y_{ijn} = \begin{cases} 1, & c_{ijn} = \max_{1 \leq l \leq I} \{c_{ljn}\}, \\ 0, & c_{ijn} < \max_{1 \leq l \leq I} \{c_{ljn}\}, \end{cases} \quad (8)$$

где

$$c_{ijn} \equiv \Phi_{ijn}(S_{ijn}), \quad l \in \{1, \dots, I\}, \quad j = 1, \dots, J.$$

В j -м столбце матрицы $\{c_{ijn}\}$ могут оказаться несколько c_{ijn} , удовлетворяющих правилу (8). Тогда один из них, например соответствующий наибольшему значению $f_{ij}(S_{ijn})$, принимается за максимальный элемент j -го столбца матрицы $\{c_{ijn}\}$. Тем самым для набора $\{y_{ijn}\}$ выполняются ограничения (3) и (5).

3. Проверяется достаточное условие оптимальности. Для этого при фиксированном наборе по булевым переменным $\{y_{ijn}\}$ любым известным методом выпуклого программирования [5] находится набор $X_n \equiv \{X_{jn}\}$ — оптимальное решение задачи:

$$F_n(X) \equiv \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ijn} f_{ij}(X_j) \rightarrow \max_{x_{jr} \geq 0}, \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ijn} g_{ijk}(X_j) \leq b, \quad k = \overline{1, K}. \quad (10)$$

Если в каком-либо из векторов X_{j^*} найдется хотя бы одна компонента, равная 0, то проверка на оптимальность прерывается, и осуществляется переход к следующему 4 этапу. В ином случае, для набора X_n , исходя из условий Куна-Таккера для задачи (9), (10) (необходимых и достаточных условий оптимальности в силу требований к виду функций $f_{ij}(X_j)$ и $g_{ijk}(X_j)$ [5]), определяются множители Лагранжа λ_{k^*} , $k = 1, \dots, K$, как положительные корни системы уравнений:

$$f'_{ij^*}(X_{j^*}) - \sum_{k=1}^K \lambda_{k^*} g'_{ijk^*}(X_{j^*}) = 0, \quad j = \overline{1, J}, \quad r = \overline{1, R}, \quad i \in I_{jn},$$

$$\lambda_{k^*} \cdot (d_{k^*} - b) = 0, \quad k = 1, \dots, K,$$

где $I_{jn} = \{i: y_{ijn} = 1\}$, $j = 1, \dots, J$,

$$d_{k^*} \equiv \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ijn} g_{ijk}(X_{j^*}).$$

Для каждой пары индексов $\{i, j\}$ решается задача (6), в которой вместо ξ_{kn} используются λ_{k^*} , $k = 1, \dots, K$. Затем по правилу (8) находится набор $\{y_{ijn^*}\}$. Если окажется, что $y_{ijn} = y_{ijn^*}$ для всех i и j , то наборы $\{y_{ijn^*}\}$, $\{X_{j^*}\}$ являются оптимальным решением ОЗВВ, и все вычисления заканчиваются [6]. В ином случае осуществляется переход к 4-му этапу.

4. Определяется набор $\{X_{jn}\}$ — n -е приближение к оптимальному решению по непрерывным переменным:

$$X_{jn} = \sum_{i=1}^I y_{ijn} S_{ijn}.$$

5. Проверяется выполнение ограничений (13) для $\{y_{ijn}\}, \{X_{jn}\}$:

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ijn} g_{ijk}(X_{jn}) \leq b, \quad k = \overline{1, K}. \quad (11)$$

Если все неравенства (11) выполнены, то осуществляется переход к 6-му этапу. В ином случае необходимо задать новые значения штрафных коэффициентов по правилу ($n = 0, 1, 2, \dots$) [7]:

$$\xi_{kn+1} = \max\{0, \xi_{kn} + \theta_{n+1}(d_{kn} - b)\}, \quad k = \overline{1, K},$$

где

$$\sum_{n=0}^{\infty} \theta_n = \infty, \quad \theta_n > 0, \quad \theta_n \rightarrow 0,$$

$$d_{kn} \equiv \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ijn} g_{ijk}(X_{jn}), \quad k = \overline{1, K},$$

положить $n \equiv n+1$ и перейти к пункту 1.

6. Проверяются условия остановки итерационной процедуры:

6.1) если

$$(d_{kn} - b) \cdot \xi_{kn} = 0, \quad k = 1, \dots, K, \quad (12)$$

то наборы $\{y_{ijn}\}, \{X_{jn}\}$ являются оптимальным решением задачи (1)–(5) [7], и на этом все вычислительные операции заканчиваются;

6.2) если же найдутся индексы $k \in \{1, \dots, K\}$, для которых равенства (12) нарушаются, то для таких индексов проверяется выполнение неравенства:

$$\max_{1 \leq k \leq K} \left\{ \frac{|\xi_{kn} - \xi_{kn-1}|}{\xi_{kn}} \right\} \leq \varepsilon, \quad (13)$$

где ε — заданный параметр, характеризующий необходимую точность вычисления штрафных коэффициентов ($\varepsilon > 0$); если неравенство (13) выполнено, то наборы $\{y_{ijn}\}, \{X_{jn}\}$ являются допустимым решением задачи (1)–(5), которое подлежит уточнению на 7-м этапе; в ином случае необходимо задать новые значения штрафным коэффициентам, положить $n \equiv n+1$ и перейти к пункту 1.

7. Приближенное решение — $\{y_{ijn}\}, \{X_{jn}\}$ уточняется по непрерывным переменным — X_j , т. е. при фиксированном наборе по булевым переменным — $\{y_{ijn}\}$ определяется $\{X_{jn}\}$ — оптимальное решение задачи (9), (10), и после проверки на оптимальность (3-й этап алгоритма) наборы $\{y_{ijn}\}, \{X_{jn}\}$ принимаются за окончательное решение ОЗВВ.

Назовем приведенный метод приближенного решения ОЗВВ (задачи (1)–(5)) *основным алгоритмом*. Теоретическое обоснование основного алгоритма (доказательство достаточного условия оптимальности, сходимости к допустимому решению за конечное число итераций, оценки сверху и снизу для значения целевой функции в оптимальном решении) приведено в работе [6].

Модель и алгоритм оптимального распределения добычи нефти по залежам

В качестве одной из возможных реализаций предлагаемого подхода рассмотрим решение задачи оптимизации и выбора систем разработки по группе залежей, связанных общим планом по добыче нефти. Под залежами можно понимать отдельные нефтеносные пласты многопластового месторождения, если предполагается их раздельная эксплуатация.

Допустим, что рассматривается стратегия разработки залежей, соответствующая постоянным отборам жидкости из пласта в единицу времени. Будем считать, что для каждой залежи задан перечень исходных предварительных вариантов разработки, содержащих неполные наборы технологических параметров. Варианты отличаются друг от друга дебитами добывающих и нагнетательных скважин, их числом и взаимным расположением (схемой размещения скважин и системой заводнения). Под таким предварительным вариантом можно подразумевать технологию разработки. А именно для j -й залежи, $j = 1, \dots, J$, i -й вариант (технология), $i = 1, \dots, I$, представляет собой набор $\{m_{ij}, n_{ij}, q_{ij}^a, q_{ij}^n\}$, в котором m_{ij} — количество добывающих, а n_{ij} — количество нагнетательных скважин, q_{ij}^a — дебит по жидкости одной добывающей скважины, а q_{ij}^n — дебит одной нагнетательной скважины. Будем предполагать, что значения дебитов скважин, их

число и расположение в каждом из вариантов выбраны с учетом взаимовлияния скважин. Рассмотрим водонапорный режим дренирования залежей, при котором приближенно выполняется балансовое соотношение

$$m_{ij} \cdot q_{ij}^a = n_{ij} \cdot q_{ij}^n. \quad (14)$$

Рассмотрим случай, когда необходимо учитывать, что функция Баклея-Левретта — $f(\cdot)$, определяющая долю нефти в добываемой жидкости [6], может зависеть не только от $Q(t)$ — объема накопленной добычи нефти за период $[0, t]$, но и от числа и схемы размещения скважин. Тогда при разработке j -й залежи i -м вариантом агрегированная модель разработки принимает вид балансового соотношения

$$\frac{dQ_j}{dt} = q_j^{*k}(t) f_{ij}(Q_j(t)),$$

$$0 \leq Q_j(t) \leq Q_{ij\max}, \quad Q_j(0) = 0, \quad (15)$$

где $q_j^{*k}(t)$ — отбор жидкости в единицу времени из j -й залежи (суммарный дебит по жидкости всех добывающих скважин, равный суммарному дебиту всех нагнетательных скважин), $Q_{ij\max}$ — максимально возможная добыча нефти на j -й залежи при ее разработке i -м вариантом: $f(Q_{ij\max}) = 0$.

В качестве критерия оптимальности будем использовать минимум накопленной добычи жидкости со всех залежей.

С учетом сделанных замечаний задачу оптимизации и размещения систем разработки сформулируем следующим образом: *найти такие объемы добычи нефти и жидкости, срок разработки и вариант разработки каждой залежи из группы, которые обеспечат минимум суммарной добычи жидкости со всех залежей при выполнении требования к суммарной добыче нефти.*

Для математической формулировки задачи введем обозначения. Пусть Q — задание по накопленной добыче нефти со всех залежей, причем

$$Q \leq \sum_{j=1}^J \min_i \{Q_{ij\max}\}.$$

Значение Q может быть задано исходя из потребности в энергоносителях, или с учетом ограничения на пропускную способность трубопровода, «завязанного» на данную группу залежей.

Пусть $Q_j(t)$ — объем накопленной добычи нефти за период $[0, t]$ на j -й залежи, $Q_j(0) = 0$, а $f_{ij}(Q_j)$ — доля нефти в добываемой жидкости при разработке j -й залежи i -м вариантом.

Введем искомые переменные: T_j — срок разработки j -й залежи; x_j — отбор жидкости из j -й залежи за весь срок ее разработки; $z_j = Q_j(T_j)$ — объем накопленной добычи нефти за период $[0, T_j]$ на j -й залежи;

Кроме непрерывных искомых переменных z_j, x_j, T_j ($j = 1, \dots, J$), введем булевы искомые переменные: $y_{ij} = 1$, если для j -й залежи выбран i -й вариант, и $y_{ij} = 0$ в ином случае. Теперь с учетом (15) поставленная задача принимает вид

$$Q \leq \sum_{j=1}^J \min_i \{Q_{ij \max}\}; \quad (16)$$

$$\sum_{j=1}^J z_j \geq Q; \quad (17)$$

$$\frac{dQ_j}{dt} = \frac{1}{T_j} x_j \sum_{i=1}^I y_{ij} f_{ij}(Q_j), \quad Q_j(0) = 0, \quad j = \overline{1, J}; \quad (18)$$

$$\sum_{i=1}^I y_{ij} = 1, \quad j = \overline{1, J}; \quad (19)$$

$$z_j = Q_j(T_j), \quad z_j \leq \sum_{i=1}^I y_{ij} Q_{ij \max}, \quad j = 1, \dots, J, \quad (20)$$

$$x_j \geq 0, \quad y_{ij} \in \{0, 1\}, \quad i = 1, \dots, I, \quad j = 1, \dots, J. \quad (21)$$

Соотношения (18)–(21) позволяют выразить переменные x_j через другие переменные по формуле

$$x_j = \int_0^{z_j} \frac{dz}{\sum_{i=1}^I y_{ij} f_{ij}(z)} = \sum_{i=1}^I y_{ij} \int_0^{z_j} \frac{dz}{f_{ij}(z)}. \quad (22)$$

Пусть

$$\Psi_{ij}(z_j) \equiv \int_0^{z_j} \frac{dz}{f_{ij}(z)}. \quad (23)$$

Тогда с учетом формул (19), (21)–(23), а также того, что $f_{ij}(z) \geq 0$ при $z \geq 0$, исходная задача (16)–(21) преобразуется к виду

$$\sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I y_{ij} \Psi_{ij}(z_j) \rightarrow \min_{y, z}; \quad (24)$$

$$\sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I y_{ij} z_j \geq Q; \quad (25)$$

$$\sum_{i=1}^I y_{ij} = 1, \quad j = \overline{1, J}; \quad (26)$$

$$0 \leq z_j \leq \sum_{i=1}^I y_{ij} Q_{ij \max},$$

$$y_{ij} \in \{0, 1\}, \quad i = 1, \dots, I, \quad j = 1, \dots, J. \quad (27)$$

Полученная задача (24)–(27) принципиально ни чем не отличается от ОЗВВ (модели (1)–(5)). Поэтому для ее решения можно использовать основной алгоритм с незначительными изменениями, которые будут вызваны лишь тем, что задача (23)–(27) поставлена на минимум, в ограничении (25) используется знак неравенства « \geq », а переменная z_j ограничена не только снизу, но и сверху (неравенства в (27)).

Итак, применяя модификацию основного алгоритма для задачи (24)–(27), получим ее оптимальное (или приближенное) решение: наборы $\{z_j^*\}$, $\{y_{ij}^*\}$. Тогда m_j^* — число добывающих и n_j^* — число нагнетательных скважин для j -й залежи, а также q_j^N — дебит по жидкости одной добывающей скважины и q_j^H — дебит одной нагнетательной скважины будут определяться из выражений

$$m_j^* = \sum_{i=1}^I y_{ij}^* m_{ij}, \quad n_j^* = \sum_{i=1}^I y_{ij}^* n_{ij},$$

$$q_j^N = \sum_{i=1}^I y_{ij}^* q_{ij}^N, \quad q_j^H = \sum_{i=1}^I y_{ij}^* q_{ij}^H.$$

Объем добычи жидкости за весь срок разработки j -й залежи (x_j^*) получим по формуле (22)

$$x_j^* = \sum_{i=1}^I y_{ij}^* \int_0^{z_j^*} \frac{dz}{f_{ij}(z)}.$$

Откуда T_j^* — срок разработки j -й залежи будет вычисляться по формуле

$$T_j^* = \frac{x_j^*}{m_j^* q_j^N} = \frac{x_j^*}{n_j^* q_j^H}.$$

Исходя из найденных значений m_j^* , q_j^N ($j = 1, \dots, J$), можно для каждой залежи построить $Q_j(t)$ — зависимость накопленной добычи нефти от времени. Для этого одним из известных численных или аналитических способов при $t \in [0, T_j^*]$ необходимо решить дифференциальное уравнение, подобное уравнению (15):

$$\frac{dQ_j}{dt} = q_j^*(t) f_j(Q_j(t))$$

с учетом условий: $Q_j(0) = 0$, $Q_j(t) \leq Q_{j \max}$, где $q_j^*(t) = m_j^* \cdot q_j^N$,

$$f_j(Q_j(t)) = \sum_{i=1}^I y_{ij}^* f_{ij}(Q_j(t)), \quad Q_{j \max} = \sum_{i=1}^I y_{ij}^* Q_{ij \max}.$$

Кроме этого, можно построить $q_j^H(t)$ — зависимость от времени суммарного дебита нефти всех добывающих скважин, которая в соответствии с моделью (15) составит

$$q_j^H(t) = q_j^*(t) f_j(Q_j(t)).$$

Таким образом, решение задачи (16)–(21) позволяет не только выбрать для каждой залежи наилучший вариант ее разработки, но и дополнить этот вариант рациональными значениями объемов добычи нефти и жидкости за весь срок и на каждый год разработки. Тем самым расширяется объем исходной проектной информации, что способствует принятию более обоснованных решений по выбору систем разработки группы взаимосвязанных по добыче залежей нефти.

Отметим также, что при использовании модели (16)–(21) можно учесть случаи, когда какую-либо залежь не следует разрабатывать. Например, если в оптимальном решении $z_k^* = 0$, то это означает, что в разработке k -й залежи нет необходимости. Если же для оптимального решения есть возможность расчета прибыли от разработки группы залежей, то ее отрицательное значение указывает на то, что при использованных значениях цены на нефть (и/или стоимости оборудования) задание по суммарной накопленной добыче нефти является завышенным.

Остановимся на «мотивах» использования минимума суммарной добычи жидкости со всех залежей в качестве критерия эффективности (16). Такой выбор оправдан тем, что минимум накопленной добычи жидкости соответствует во многих случаях минимуму затрат на эксплуатацию объектов добычи нефти. Кроме этого, при его использовании не требуется знать значения экономических нормативов, получение которых в некоторых случаях крайне затруднено. Задача (16)–(21) является задачей, решаемой на предпроектной стадии. Ее решение может быть реализовано только через некоторый промежуток времени. При использовании вместо

функции цели (16) какого-либо экономического показателя возникает необходимость в учете и прогнозировании цены на нефть, затрат на основные технологические операции, стоимости технических средств на момент реализации проекта по разработке группы залежей, что является сложной проблемой. Ошибки в оценке значения этих параметров могут привести к принятию нерациональных проектных решений.

Заключение

Можно заметить, что при фиксированных значениях технологических параметров частично-целочисленные модели выбора вариантов превращаются в полностью дискретные модели, а при фиксированном наборе булевых переменных — в модели нелинейной оптимизации. Поэтому решение частично-целочисленной задачи (1)–(5) позволит осуществить «просмотр» большего количества вариантов, что приведет к повышению качества проектных работ.

Из описания метода решения задачи (1)–(5) следует, что его можно отнести к классу методов оптимизации, основанных на так называемом «лагранжевом ослаблении» [7]. Это позволяет перейти от решения исходной задачи большой размерности к решению задач (7) значительно меньшей размерности и выбору максимального элемента в столбцах матрицы, что не является сложной процедурой и при больших значениях I и J . Это достигается ценой отказа от гарантированного получения точного решения основной задачи. Однако в практических приложениях, когда исходные параметры часто заданы с погрешностями, гарантия получения точного решения не является основным достоинством метода.

Литература

1. Вилков Н. Л., Краснов Б. С., Шагаев Р. П. Экономико-математическая модель разведки и разработки нефтяных месторождений // Нефть и газ Тюмени. — 1971. — № 10. — С. 57–61.
2. Коротаев Ю. П., Сениюков Р. В. Методы оптимизации и их применение в задачах нефтяной и газовой промышленности. — М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1976. — 59 с.
3. Андреев О. П., Ермолаев А. И., Цвиркун А. Д. Проектирование систем на основе частично-целочисленных моделей оптимизации // Автоматика и телемеханика. — 1988. — №10. — С. 111–118.
4. Черкасов Ю. М., Гринштейн Ю. Б., Радашевич В. И. и др. Автоматизация проектирования АСУ с использованием пакетов прикладных программ. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 328 с.
5. Зангвилл У. И. Нелинейное программирование. Единый подход. — М.: Советское радио, 1973. — 312 с.
6. Ермолаев А. И. Системный анализ и модели формирования вариантов разработки группы залежей нефти и газа. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2001. — 284 с.
7. Михалевич В. С., Кукса А. И. Методы последовательной оптимизации. — М.: Наука, 1983. — 207 с.

A. I. Yermolayev

Optimization of Hydrocarbon Accumulations Group Development

Problems of optimization of a group of oil (gas) accumulations, connected with each other by resource limitations or requirements to cumulative production, are concerned. An approach to solving the problems concerned is offered, based on application of models and mixed-integer programming methods. An application of the suggested approach to solving the problem of optimal crude production distribution between accumulations is shown by an example.

Key words: optimization, model, algorithm, oil, gas, development, accumulation, selection screening.

Области эффективного применения установок погружных центробежных насосов с газосепаратором и без него

А. Н. Дроздов, Р. Г. Сальманов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, ООО «ПК Борец», г. Москва

Проведенный анализ режимов работы в скважинах погружных центробежных насосов с газосепаратором и без него показал, что применение газосепаратора с постоянным коэффициентом сепарации не всегда приводит к увеличению дебита скважины. В области низких газосодержаний подача насоса с газосепаратором несколько меньше, чем без него. При высоких газосодержаниях применение газосепаратора приводит к возрастанию дебита скважины — тем большему, чем выше величина газосодержания у входа в насос.

Ключевые слова: погружной центробежный насос, газосепаратор, скважина.

Применение газосепаратора (ГС) является одним из наиболее эффективных способов снижения отрицательного влияния свободного газа на работу погружных центробежных насосов (ЭЦН). Однако использование газосепаратора, улучшая характеристику насоса при больших входных газосодержаниях, приводит к уменьшению использования полезной работы газа в насосно-компрессорных трубах (НКТ). Основная часть свободного газа, отделенная на приеме насоса газосепаратором, уходит в затрубное пространство скважины. Поэтому интересным и важным является вопрос о том, в каких условиях газосепаратор приводит к увеличению добычи нефти насосом из скважины, а в каких — нет.

В современных публикациях данная проблема зачастую излагается недостаточно корректно. Например, из представленной в работе [1] диаграммы (рис. 1) следует, что погружные насосы вообще нецелесообразно применять при откачке газожидкостной смеси без предвключенных устройств (газосепараторов, диспергаторов, мультифазных секций и т. п.).

Для внесения ясности по рассматриваемому вопросу были проведены аналитические расчеты по определению областей эффективного применения газосепаратора.

При расчетах анализировали режимы работы в скважинах насосов ЭЦН5–80–1200, ЭЦН5–130–1200, ЭЦН5–200–800 с газосепаратором и без него при различных давлениях у входа в насос ($P_{вх}$). В табл. 1 приведены исходные данные для нефти и скважин разных месторождений, использованные в расчетах. Газонасыщенности нефтей Γ_n для месторождений А, Б и В составляли соответственно 48,9; 125,1 и 209,5 м³/м³.

Расчеты проводили для двух значений пенообразующих свойств нефтей — 30 и 60

мм. Пенообразующие свойства (пенистость) жидкости, как известно [2], являются одним из важных факторов, определяющих степень влияния свободного газа на работу ЭЦН. Величины пенистости 30 и 60 мм практически охватывают диапазон пенообразующих свойств большинства нефтей месторождений нашей страны (по данным ВНИИСПТнефть).

Расчеты были проведены для откачки нефтегазовых смесей по всем упомянутым выше насосам и нефтям. Кроме того, с целью оценки влияния обводненности скважинной продукции были рассчитаны режимы работы насоса ЭЦН5–130–1200 на водонефтегазовых смесях с обводненностью жидкости 0,4 и 0,8 для нефти с $\Gamma_n = 125,1$ м³/м³. При расчетах забойное давление

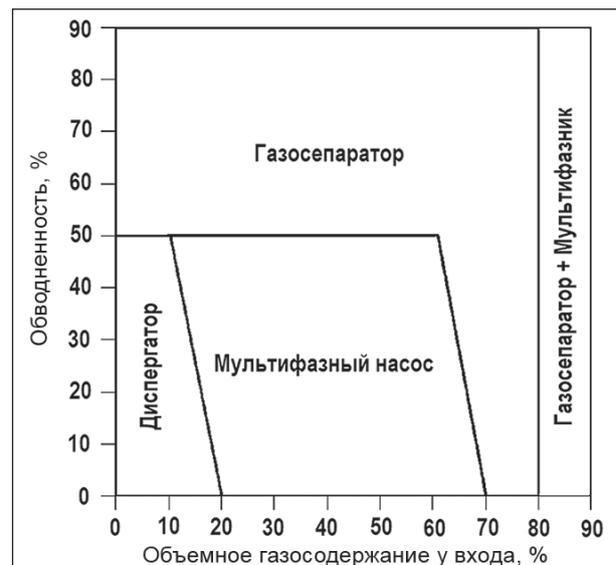


Рис. 1. Области применения предвключенных устройств (газосепараторов, диспергаторов, мультифазных секций) [1]

Табл. 1. Параметры нефтей и скважин

Параметр	Месторождение		
	А	Б	В
Газонасыщенность, м ³ /м ³	48,9	125,1	209,5
Давление насыщения, МПа	8,9	12,0	20,0
Объемный коэффициент	1,16	1,51	1,67
Плотность, кг/м ³ :			
сепарированной нефти	856	849	807
газа	1,3	1,3	1,2
попутной воды	–	1000	–
Вязкость сепарированной нефти при $t = 20^{\circ}\text{C}$, мПа·с	6,7	16,7	3,3

и коэффициент продуктивности скважин для каждого типоразмера насоса выбирали такими, чтобы производительность системы пласт — насос — скважина при нулевом газосодержании на приеме ЭЦН соответствовала оптимальному по подаче, режиму работы данного насоса. В табл. 2 приведены принятые значения коэффициентов продуктивности скважин для различных расчетов.

Характеристики ЭЦН при работе на нефтегазовых и водонефтегазовых смесях рассчитывали по методике [3], позволяющей с достаточной для практических целей точностью определять параметры работы ЭЦН на газожидкостных смесях в широком диапазоне газосодержаний как в бескавитационных, так и в кавитационных режимах, во всем интервале обводненности откачиваемой жидкости. Методика [3] была дополнена блоком, учитывающим изменение давления насыщения и кривых разгазирования нефти, проходящей через насос, в зависимости от сепарации части газа в затрубное пространство, согласно рекомендации [4].

Кривые распределения давления в колонне НКТ и в стволе скважины рассчитывали по методике, предложенной в [5], имеющей хорошую сходимость с экспериментальными данными.

Коэффициент сепарации K_c в случае работы ЭЦН без газосепаратора рассчитывали по формуле П. Д. Ляпкина — А. С. Гуревича [6].

При работе ЭЦН с газосепаратором принимали $K_c = 0,85$.

На рис. 2 и 3 представлено сопоставление расчетных и фактических параметров работы ЭЦН и кривых распределения давления в НКТ без газосепаратора и с ним (P_H — давление, развиваемое насосом, $P_{вх}$ — давление у входа, $Q_{ж.ст}$ — подача жидкости в стандартных условиях, $\beta_{вх}$ — газосодержание у входа в насос).

Фактические режимы получены при проведении экспериментальных работ [7]. Значение пенности нефти $d_{кр} = 35$ мм, использованное при расчетах характеристик ЭЦН, определили на скважине по пробе нефти, только что отобранной с устья. Входные параметры при расчетах характеристик ЭЦН брали как средние арифметические значения соответствующих величин для фактических режимов. Так, фактические величины абсолютного давления на входе в насос $P_{вх}$ при работе насоса без газосепаратора на четырех режимах менялись от 5,12 до 5,22 МПа; при расчетах было взято среднее арифметическое значение $P_{вх} = 5,18$ МПа и т. д.

Как следует из рис. 2 и 3, наблюдается достаточно хорошее соответствие расчетных и фактических величин, что еще раз подтверждает применимость методик [4] и [5] для практического использования.

Режимы совместной работы УЭЦН с газосепаратором и без него для исходных данных,

Табл. 2. Значения коэффициентов продуктивности

Газонасыщенность нефти, м ³ /м ³	Обводненность продукции	Коэффициенты продуктивности, м ³ /сут/МПа		
		ЭЦН5-80-1200	ЭЦН5-125-1200	ЭЦН5-200-800
48,9	0	8,62	11,3	23,4
125,1	0	8,81	11,7	24,2
209,5	0	4,49	6,21	10,9
125,1	0,4	–	30,2	–
125,1	0,8	–	15,7	–

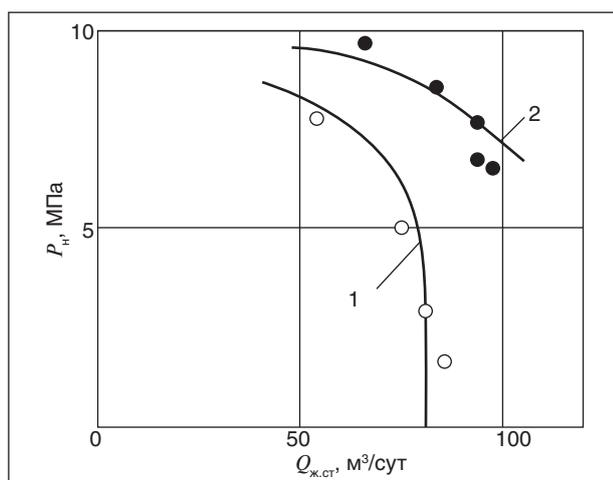


Рис. 2. Сопоставление расчетных и фактических характеристик ЭЦН5-130-1200 в скважине Сосновского месторождения: 1 — расчетная кривая $P_H-Q_{ж.ст.}$ для насоса без газосепаратора при $P_{вх} = 5,18$ МПа, $d_{кр} = 35$ мм, обводненности 0,051 и $\beta_{вх} = 0,38$; ○ — фактические режимы работы насоса без газосепаратора при $P_{вх} = 5,12-5,22$ МПа, обводненности 0,017–0,100, $\beta_{вх} = 0,37-0,40$; 2 — расчетная кривая $P_H-Q_{ж.ст.}$ для насоса с газосепаратором при $P_{вх} = 3,1$ МПа, $d_{кр} = 35$ мм, нулевой обводненности, $\beta_{вх} = 0,61$ и $K_c = 0,85$; ● — фактические режимы работы насоса с газосепаратором при $P_{вх} = 2,9-3,45$ МПа, нулевой обводненности, $\beta_{вх} = 0,57-0,63$ и $K_c = 0,75-1,0$

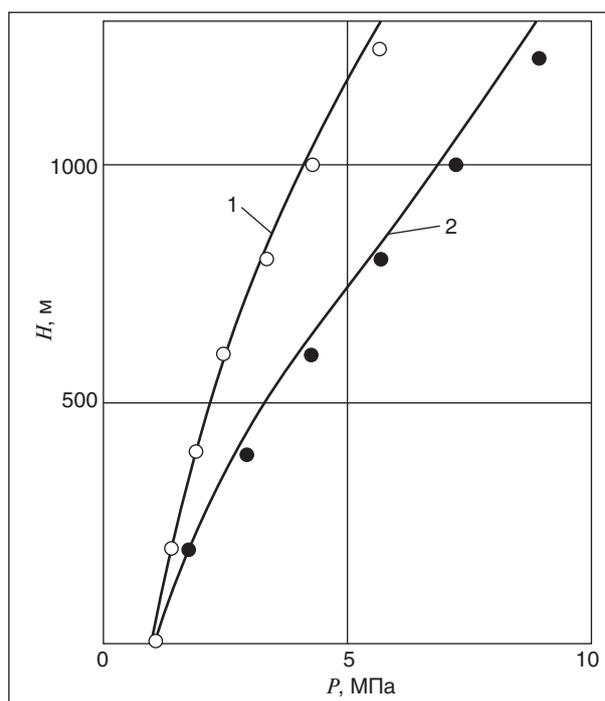


Рис. 3. Сопоставление расчетных кривых и фактических точек распределения давления в НКТ (Сосновское месторождение): 1 и ○ — работа насоса без газосепаратора, $\beta_{вх} = 0,53$ и $Q_{ж.ст.} = 62$ м³/сут; 2 и ● — работа насоса с газосепаратором, $\beta_{вх} = 0,62$ и $Q_{ж.ст.} = 97$ м³/сут

приведенных в табл. 1 и 2, определяли, используя рекомендации А. Н. Кезя, следующим образом (рис. 4 и 5).

Строили кривые распределения давления по стволу скважины и НКТ при заданных значениях $P_{вх}$ и подачи жидкости в стандартных условиях $Q_{ж.ст.}$. Из этих кривых при данной величине $P_{вх}$ находили значения давления, необходимого для подъема $Q_{ж.ст.}$, соответственно при работе насоса без газосепаратора (P_1) и с газосепаратором (P_2). Затем эту процедуру повторяли для других значений $Q_{ж.ст.}$ и строили зависимости требуемого для подъема скважинной продукции давления от подачи $Q_{ж.ст.}$ при данном $P_{вх}$ (кривые 3 — без газосепаратора и 4 — с газосепаратором, рис. 5), которые накладывали на характеристики насоса без газосепаратора (кривая 1) и с ним (кривая 2).

Точки пересечения зависимостей требуемого давления от подачи и характеристик ЭЦН определяют режимы совместной работы насоса, скважины и пласта. Так, из рис. 5 видно, что при $P_{вх} = 3,1$ МПа подача жидкости Q_2 насосом с газосепаратором существенно превышает подачу обычного серийного насоса. Строя графи-

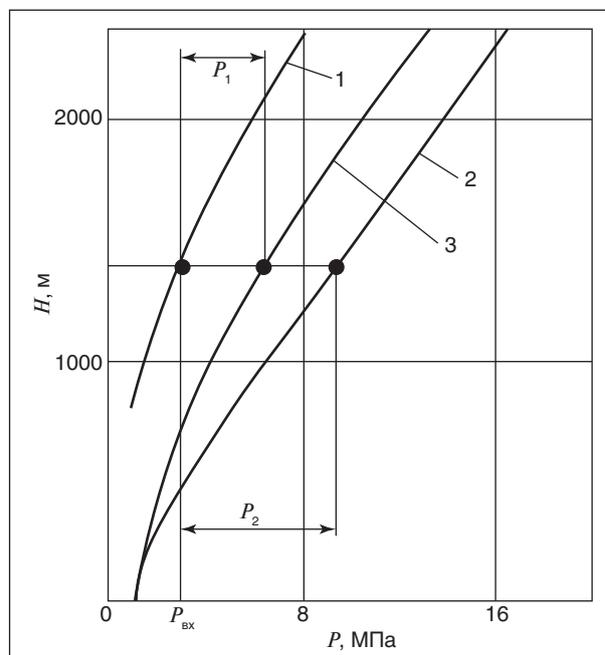


Рис. 4. Определение требуемого давления для подъема продукции, кривые распределения давления: 1 — по обсадной колонне; 2, 3 — по НКТ при работе ЭЦН с газосепаратором и без него

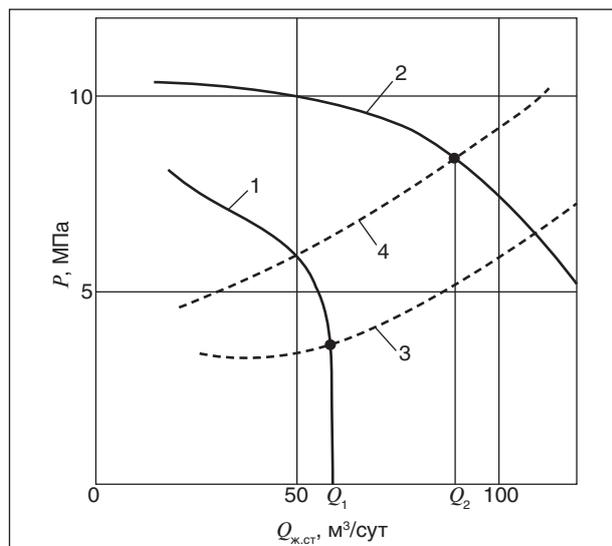


Рис. 5. Определение режимов совместной работы системы «пласт — насос — скважина» (при $P_{вх} = 3,1$ МПа). 1 и 2 — соответственно характеристики $P-H-Q_{ж.ст.}$ насоса без газосепаратора и с газосепаратором; 3 — зависимость $P_1-Q_{ж.ст.}$; 4 — зависимость $P_2-Q_{ж.ст.}$

ки, подобные представленным на рис. 4 и 5 для различных $P_{вх}$, можно определить зависимости подач Q_1 и Q_2 от газосодержания $\beta_{вх}$ (под $\beta_{вх}$ понимали отношение объемного расхода газа к объемному расходу смеси при термодинамических условиях в стволе скважины перед приемной сеткой УЭЦН).

На рис. 6 представлены такие зависимости для насосов ЭЦН5-80-1200, ЭЦН5-130-1200 и ЭЦН5-200-800, откачивающих безводную нефтегазовую смесь с $d_{кр} = 60$ мм и $\Gamma_H = 48,9$ m^3/m^3 . Из рисунка видно, что до газосодержаний около 17% дебиты жидкости, обеспечиваемые насосом без газосепаратора, несколько выше, чем с ним.

При дальнейшем увеличении $\beta_{вх}$ дебит жидкости в стандартных условиях при работе ЭЦН без газосепаратора значительно снижается из-за сильного влияния газа на работу насоса (см. рис. 6), тогда как при работе насоса с газосепаратором он остается примерно постоянным или даже несколько повышается. Последнее связано с увеличением создаваемого насосом давления за счет увеличения плотности и уменьшения объемного коэффициента жидкости, текущей в насосе. Чем больше газосодержание, тем сильнее превышение подачи насоса с газосепаратором над подачей обычного серийного ЭЦН, т. е. тем выгоднее применение газосепаратора.

Разделив Q_2 на Q_1 при одинаковых $\beta_{вх}$, получим безразмерную величину относительной

подачи \bar{Q} . Она показывает, приводит ли применение газосепаратора к увеличению дебита скважины при неизменном $\beta_{вх}$ (если $\bar{Q} > 1$, то приводит, если $\bar{Q} \leq 1$, то нет), а также степень изменения дебита при использовании газосепаратора.

Как показали расчеты, зависимости \bar{Q} от $\beta_{вх}$ при заданных $d_{кр}$ и других свойствах нефти для всех трех типоразмеров насосов описываются едиными кривыми.

На рис. 7 и 8 представлены зависимости \bar{Q} от $\beta_{вх}$ при откачке насосами различных нефтегазовых и водонефтегазовых смесей.

Анализируя эти зависимости, можно отметить следующее. Относительная подача при увеличении $\beta_{вх}$ в безводной нефтегазовой смеси до 15–35% (в зависимости от свойств нефти) незначительно уменьшается (на 2–5%), а затем быстро растет, увеличиваясь до 2 и более раз. При этом применение газосепаратора дает больший эффект при меньших значениях пенистости. Наличие воды в откачиваемой продукции не меняет общего характера поведения зависимостей $\bar{Q}(\beta_{вх})$. При обводненности 0,4 относительная подача для значений $\beta_{вх} \geq 35\%$ резко возрастает, и зависимости $\bar{Q}(\beta_{вх})$ становятся почти вертикальными. Это объясняется, по-видимому,

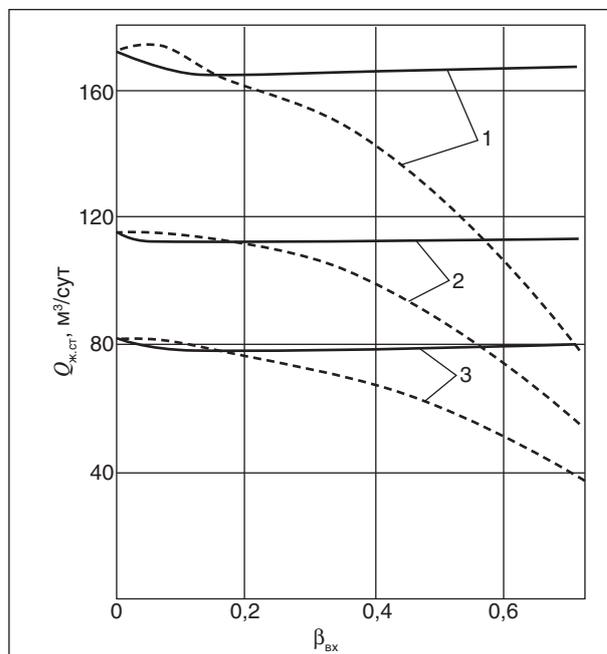


Рис. 6. Кривые изменения производительности системы «пласт — насос — скважина» от газосодержания откачиваемой смеси ($\Gamma_{ф} = 48,9$ m^3/m^3 и $d_{кр} = 60$ мм) с ГС (сплошная линия) и без него (штриховая линия): 1 — для ЭЦН5-200-800; 2 — для ЭЦН5-130-1200; 3 — для ЭЦН5-80-1200

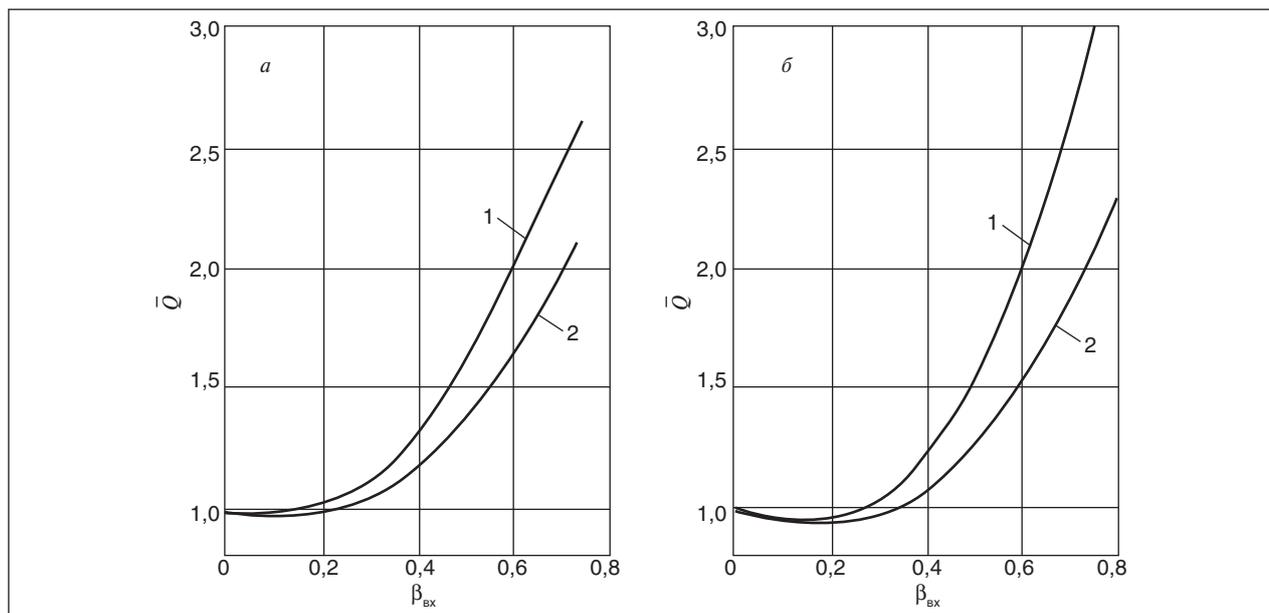


Рис. 7. Зависимости относительной подачи от газосодержания перекачиваемой смеси для нефти с $\Gamma_{\phi} = 48,9 \text{ м}^3/\text{м}^3$ (а), с $\Gamma_{\phi} = 125,1 \text{ м}^3/\text{м}^3$ (б): 1 — $d_{кр} = 30 \text{ мм}$; 2 — $d_{кр} = 60 \text{ мм}$

увеличением вредного влияния газа на работу ЭЦН без газосепаратора вследствие снижения пенности жидкости из-за роста обводненности добываемой продукции. Кроме того, при откачке обводненной продукции плотность смеси в стволе скважины больше плотности смеси в НКТ из-за большей скорости относительного скольжения воды, нефти и газа, благодаря чему возрастает требуемое для подъема жидкости давление.

Таким образом, проведенный анализ режимов работы в скважинах ЭЦН с газосепаратором и без него показал, что для рассмотренных условий эксплуатации, определяющих исходные данные для расчета, применение газосепаратора с постоянным коэффициентом сепарации $K_c = 0,85$ не всегда приводит к увеличению дебита скважины. В области низких газосодержаний до определенных значений $\beta_{вх}$ подача насоса

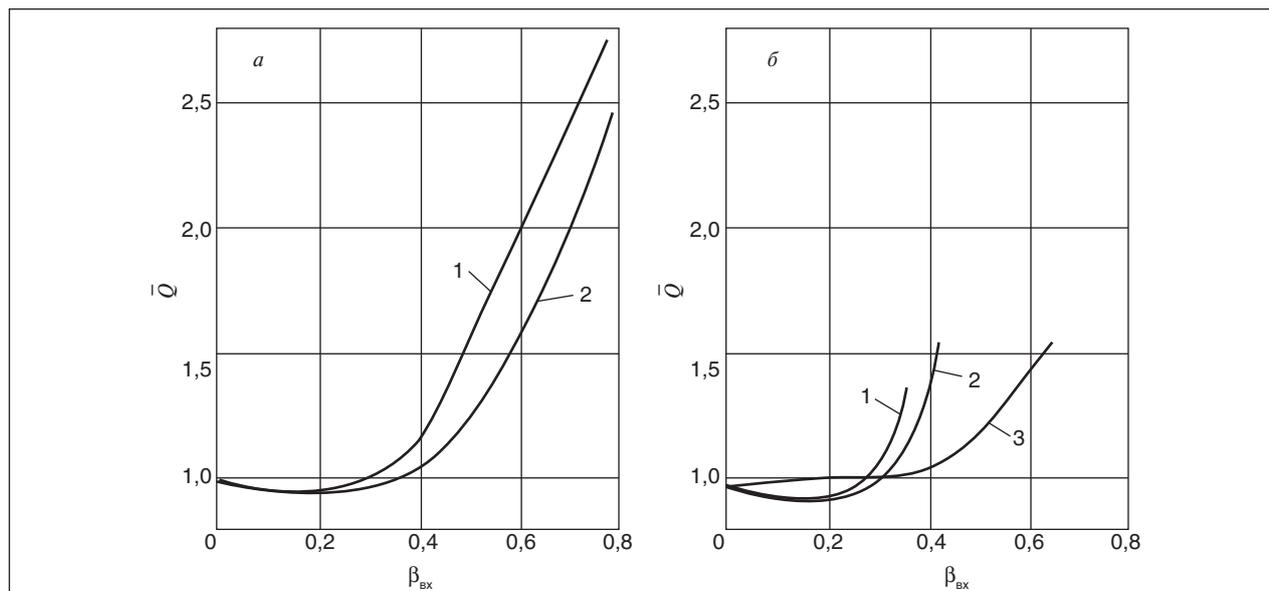


Рис. 7. Зависимости относительной подачи от газосодержания перекачиваемой смеси для безводной нефти с $\Gamma_{\phi} = 209,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ (а) и нефти с $\Gamma_{\phi} = 125,1 \text{ м}^3/\text{м}^3$ при обводненности 0,4 (б): 1 — $d_{кр} = 30 \text{ мм}$; 2 — $d_{кр} = 60 \text{ мм}$; 3 — нефть при обводненности 0,8

с газосепаратором несколько меньше, чем без него.

При увеличении газосодержания применение газосепаратора приводит к возрастанию дебита скважины — тем большему, чем выше величина $\beta_{вх}$. Исходя из анализа результатов проведенных исследований и предварительных расчетов, можно заключить, что применение газосепараторов приводит к увеличению дебита жидкости из скважины в области газосодержаний откачиваемой ГЖС у входа в насос $\beta_{вх}$ свыше

0,17–0,20 для нефтей с газонасыщенностью $\Gamma_n = 46,9 \text{ м}^3/\text{м}^3$, $\beta_{вх} > 0,26–0,32$ с $\Gamma_n = 125,1 \text{ м}^3/\text{м}^3$ и $\beta_{вх} > 0,28–0,34$ с $\Gamma_n = 209,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Необходимо отметить, что полученные значения $\beta_{вх}$ не учитывают положительного влияния ГС на освоение трудно выводимых на непрерывный режим работы скважин и на надежность оборудования. Если учесть упомянутые факторы, то минимальное значение газосодержания, начиная с которого целесообразно применять ГС, сдвигается в сторону меньших газосодержаний.

Литература

1. Пещеренко С., Долгих А. Области применения мультифазных насосов и газосепараторов // Нефтегазовая вертикаль. — 2010. — № 11. — С. 64–67.
2. Универсальная методика подбора УЭЦК к нефтяным скважинам /УПМ ЭЦН-79/. — М.: ОКБ БН, 1979. — 169 с.
3. Дроздов А. Н., Ляпков П. Д., Игrevский В. И. Зависимость степени влияния газовой фазы на работу погружного центробежного насоса от пенности жидкости // Нефтепромысловое дело. — 1982. — № 4. — С. 16–18.
4. Дроздов А. Н. Разработка методики расчета характеристики погружного центробежного насоса при эксплуатации скважин с низкими давлениями у входа в насос. — Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — 1982. — 212 с.
5. Ляпков П. Д. Подбор погружного центробежного электронасоса. В кн. : Справочная книга по добыче нефти / Под ред. Ш. К. Гиматудинова. — М., 1974. — С. 402–419.
6. Ляпков П. Д., Гуревич А. С. Об относительной скорости газовой фазы в стволе скважины перед входом в глубинный насос // Нефтепромысловое дело. — 1973. — № 8. — С. 6–10.
7. Балыкин В. И., Дроздов А. Н., Игrevский В. И. и др. Промысловые испытания УЭЦН с газосепаратором // Нефтяное хозяйство. — 1985. — № 1. — С. 62–65.

A. N. Drozdov, and R. G. Sal'manov

The Efficient Usage of Submersible Centrifugal Pumps with Gas Separator and without it

The analysis of modes of submersible centrifugal pumps operation with gas separators and without it in the wells showed, that usage of gas separator with a constant coefficient of separation does not always lead to well production increase. At low gas-bearing capacity a pump capacity with gas separator is slightly smaller, than without separator. At high gas-bearing capacity gas separator usage leads to well production increase, the larger the higher gas-bearing capacity at the entrance to the pump.

Key words: submersible centrifugal pump, gas separator, well.

Вниманию специалистов!

Н. П. Лебединец

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ТРЕЩИНОВАТЫМИ КОЛЛЕКТОРАМИ

В книге представлены некоторые результаты исследований по геолого-промысловой характеристике и анализу разработки массивных и массивно-пластовых залежей нефти с трещиноватыми коллекторами. Большое внимание уделяется формированию систем разработки таких объектов в соответствии с их геолого-промысловыми особенностями. Рассматриваются многие известные месторождения такого типа — Ардалинской группы, Вала Гамбургцева, Приразломное, Нижнего Поволжья, Грозненского района, Белый Тигр и др. Обсуждаются также некоторые общие вопросы оценки и разработки нефтяных месторождений безотносительно к типу коллекторов и залежей.

Для научных и инженерно-технических работников нефтяной промышленности, преподавателей и студентов нефтяных вузов.

М.: ООО «ИНСОФТ», 2011. — 187 с.

Расчетный метод определения фракционного состава нефтяного сырья

Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, Ю. В. Вострикова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Предложен альтернативный метод оценки содержания в нефтяном сырье фракций с концом кипения в интервале 200–500°C. Метод основан на вычислении выхода отдельных фракций нефти по уравнениям множественной линейной регрессии, независимыми переменными в которых являются значения выхода отдельных фракций, полученные по результатам атмосферной разгонки, и вычисленные определенным способом условные параметры углов наклона линии ИТК. Оценена достоверность полученных уравнений регрессии. Составлены эмпирические уравнения для расчета содержания серы в дизельной фракции, вакуумном дистилляте и гудроне.

Ключевые слова: нефть, газовый конденсат, фракционный состав, расчетный метод, математическая модель, множественная линейная регрессия, кривая ИТК, содержание серы.

Фракционный состав является важнейшей характеристикой нефтяного сырья, которая учитывается при оценке качества нефтей и газовых конденсатов, поступающих в трубопроводы и на нефтеперерабатывающие предприятия, определяется при анализе функциональных свойств моторных топлив, учитывается при проведении многих технологических расчетов. Фракционный состав нефти и нефтепродуктов определяют в аппарате АРН-2 в соответствии с ГОСТ 11011–85, согласно которому осуществляют отбор дистиллятных фракций до 200°C при атмосферном давлении, а полученный остаток перегоняют под вакуумом при более высоких температурах. Несмотря на широкое применение данного метода, очевидна его трудоемкость, особенно стадии вакуумной разгонки. В этой связи представляет интерес расчетное определение фракционного состава нефтяного сырья в области температур, при которых атмосферная перегонка невозможна. Разработка универсального расчетного метода определения выхода фракций при температурах 200–500°C позволила бы значительно упростить предварительную оценку качественных характеристик нефтей, а также оперативное прогнозирование содержания отдельных фракций в нефти.

В настоящее время известны многочисленные методики расчета сопряженных свойств нефтей и нефтепродуктов. Так, известны корреляции вязкости и плотности, молекулярной массы и средней температуры кипения, молекулярной массы и вязкости, молекулярной массы и плотности, температуры застывания дизельных топлив и их вязкости, высоты некоптящего пламени и плотности реактивных топлив, октанового числа бензиновых фракций и их группового углеводородного состава, цетанового числа и

плотности дизельных фракций, содержания серы в дизельной фракции и нефти [1]. В работе [2] показана возможность вычисления содержания серы во фракциях н.к.–180°C, 180–360°C по известным плотности нефти, содержанию в ней серы и выходу рассматриваемой фракции.

Достаточно большое число исследований посвящено выявлению возможности расчета потенциального содержания в нефти светлых фракций, а также бензиновой и дизельной фракций. Как показано в работе [3], содержание в нефти фракции н.к.–350°C можно вычислить из уравнения линейной зависимости плотности нефти и содержания в ней светлых фракций. Предложены [4] зависимости выхода фракций н.к.–180°C, н.к.–360°C от плотности нефти, а также уравнения для вычисления содержания серы во фракциях 180–360 и 240–350°C по известному содержанию серы в нефти. В работе [5] предложена схема расчета потенциального содержания светлых фракций в нефти при известной плотности на основе последовательного вычисления молекулярной массы, энтальпии испарения, давления насыщенных паров. Очевидно, все указанные методы позволяют вычислить лишь содержание в нефти широких фракций и остатка. Для определения с удовлетворительной точностью выхода узких фракций, выкипающих в интервале температур 250–500°C, данных о плотности нефти будет явно недостаточно.

Авторы работы [6] обнаружили, что фракционный состав нефтей и нефтепродуктов может быть с высокой точностью аппроксимирован в виде кривой нормального распределения Гаусса с параметрами: a — математическое ожидание, имеющее физический смысл средней температуры кипения ν (приблизительно равной температуре выкипания 50%) и σ — среднее

квадратичное отклонение, характеризующее размазанность кривой разгонки. Можно принять $\sigma = 0,95(t_{70} - t_{30})$, где t_{70} и t_{30} — температуры выкипания соответственно 70 и 30% об. В работах А. С. Эйгенсона [7–9] показано, что нормальное распределение применимо для характеристики не только фракционного состава нефти, но и содержания серы, азота, ароматических углеводородов. Согласно работам [7–9], нормальному распределению компонентов по температурам кипения должна подчиняться нефть в том составе, в котором она образовалась в пласте. Такую нефть можно представить в виде большого числа компонентов, находящихся между собой в нестабильном термодинамическом равновесии. Однако нефть, поступающая на анализ, представляет собой лишь часть от этой равновесной исходной нефти. Растворенные газы и легкие компоненты в процессе добычи, транспортировки и хранения отделяются в виде попутного газа и физических потерь. Нефть, содержащая все эти компоненты, должна иметь равновесный состав, отвечающий нормальному распределению фракций по температурам кипения.

Легкие компоненты, потерянные нефтью на пути от пласта до аналитической лаборатории, обозначают как «неучтенный отгон» a . Содержание какой-либо фракции x' в выветренной (равновесной) нефти определяется уравнением

$$x' = (x + a)/(1 + a), \quad (1)$$

где x — содержание фракции в выветренной нефти.

В соответствии с нормальным распределением компонентов по температурам кипения отгон x' от равновесной нефти определяется уравнением

$$x' = 0,5 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z e^{-z^2/2} dz = 0,5 + \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{t_0}^t e^{-1/2 \left(\frac{t-t_0}{\sigma} \right)^2} dt, \quad (2)$$

где $z = (t - t_0)/\sigma$; t — температура кипения.

Если известны три точки ИТК ($x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3$), уравнение (1) можно решить. В работе [7] предлагается графический метод решения этого уравнения и вычисления значений x . Для некоторых нефтей были вычислены значения констант a, v и σ , с помощью которых можно описать полный фракционный состав нефти.

Авторы работы [10] предлагают более простой вид функции распределения фракционного состава, которая в дифференциальном виде имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \beta(1 + \alpha x)(1 - x),$$

где α и β — расчетные коэффициенты для данной нефти.

В интегральной форме такая зависимость описывается уравнением

$$\beta \int_{t_0}^t dt = \int_{t_0}^t \frac{dx}{(1 + \alpha x)(1 - x)},$$

где t_0 — начальный предел интегрирования области температуры.

Решением вышеприведенного уравнения является выражение

$$t - t_0 = \frac{1}{\beta(1 + \alpha)} \ln \frac{1 + \alpha x}{1 - x}.$$

В результате расчета коэффициентов t_0, α и β для конкретной нефти можно вычислить значения отгона при разных температурах.

В работах [11, 12] показано, что нормальному закону распределения подчиняются плотности фракций равновесной пластовой нефти, т. е. возможно вычисление плотности продленных фракций нефти.

Предложенная А. С. Эйгенсоном модель распределения фракций по температурам кипения может использоваться для быстрого прогнозирования фракционного состава нефтяного сырья, поступающего на нефтеперерабатывающие предприятия. Так, в работе [13] предложен алгоритм для расчета потенциального содержания узких фракций газовых конденсатов. Данный алгоритм в работе [14] применяется для расчета материального баланса переработки газового конденсата на установке АВТ.

Одним из методов расчета фракционного состава нефтей и нефтепродуктов, а также определения других характеристик является универсальная модель М. Р. Рирази [15]

$$P^* = \frac{P - P_0}{P_0} = \left[\frac{A}{B} \ln \left(\frac{1}{1 - x} \right) \right]^{1/B}, \quad (3)$$

где x — отгон, % (мас., об., мольн.); P — характеристика (температура выкипания, молекулярная масса, плотность, показатель преломления); A, P_0 — параметры, индивидуальные для каждого исследуемого образца и каждой характеристики; B — параметр, индивидуальный для каждой характеристики, но одинаковый для всех исследуемых образцов (для температуры выкипания $B_T = 1,5$).

Таким образом, при известном значении B уравнение становится двухпараметрической моделью. Для определения неизвестной характеристики нефти или фракции необходимо вычислить параметры P_0 и A . Ниже приведен алгоритм составления математических моделей

распределения молекулярной массы M , температуры выкипания T_b , относительной плотности S , параметра I . Последний связан с показателем преломления следующим уравнением:

$$I = (n_2 - 1)/(n_2 + 2).$$

1. Исходными данными являются средние молекулярная масса M_{av} , плотность S_{av} и показатель I_{av} нефти или фракции.

2. На начальном этапе принимают значение параметра P_0 для молекулярной массы (M_0) равным, например, 72. Из уравнения

$$M_{av} = (M_{av} - M_0)/M_0$$

вычисляют значение M_{av} .

3. Вычисляют параметр A_M из уравнения $M_{av} = A_M$.

4. Выбирают 20 мольных фракций по 5% мольн. и вычисляют для каждой молекулярную массу.

5. С учетом молекулярной массы мольных фракций вычисляют выход этих фракций в % мас.

6. Принимают начальное значение плотности $S_0 = 0,59$.

7. Вычисляют параметр A_S из уравнений: при $A_S > 0,05$

$$S_{av} = S_0(1,3818 + 0,3503A_S - 0,1932A_S^2 + 0,059 \ln A_S);$$

при $A_S \leq 0,05$

$$S_{av} = S_0(1,25355 + 1,44886A_S - 5,9777A_S^2 + 0,02951 \ln A_S).$$

8. Из уравнения (3) находят относительную плотность каждой фракции.

9. По известной плотности весовых фракций вычисляют их выход в % об.

10. Температуру выкипания (К) весовых фракций находят из уравнения

$$T_b = 3,76587 \cdot \exp(3,7741 \cdot 10^{-3} M + 2,98404 S - 4,25288 \cdot 10^{-3} M S) M^{0,40167} S^{-1,58262}.$$

11. Показатель I вычисляют из уравнения

$$I = 0,12399 \cdot \exp(3,4622 \cdot 10^{-4} M + 0,90389 S - 6,0955 \cdot 10^{-4} M S) M^{0,02264} S^{0,2223}.$$

12. После этого вычисляют среднее значение I_{av} :

$$I_{av} = 0,619 A_I^{1/3};$$

$$I_{av} = (I_{av} - I_0)/I_0.$$

13. Вычисляют относительную погрешность определения I_{av} :

$$\varepsilon_1 = |(I_{ав.выч} - I_{ав.эксп})/I_{ав.эксп}|,$$

где $I_{ав.выч}$, $I_{ав.эксп}$ — соответственно вычисленное и экспериментальное значения.

Если $\varepsilon_1 \leq 0,005$, переходят к шагу 15. В противном случае переходят к шагу 6, прибавляя к заданному значению средней плотности 0,005.

14. Вычисляют I_0 из уравнения

$$I_0 = 0,7454 \cdot \exp(-0,01151 M_0 - 2,37842 S_0 + 0,01225 M_0 S_0) M_0^{0,2949} S_0^{1,53147}.$$

15. Определяют относительную погрешность определения I_0 :

$$\varepsilon_2 = |(I_{0выч} - I_{0эксп})/I_{0эксп}|.$$

16. Повторяют операции 2–17 до $\varepsilon_2 \leq 0,005$.

17. По известным температурам выкипания весовых фракций из уравнения (3) находят значения T_0 и A_T , получая распределение фракций по температурам кипения.

Очевидно, все описанные вычисления чрезвычайно трудоемки и требуют разработки программы, основанной на алгоритме 1–17. В целях упрощения данного метода в работе [16] для вычисления распределения характеристик нефти по известным средним молекулярной массе и плотности предлагается использовать искусственные нейронные сети (ИНС). Соответственно, средние молекулярная масса и плотность, а также фракции (например, 0–10, 10–20% мас. и т. д.), для которых необходимо вычислить характеристики, являются входными нейронами ИНС. Выходными нейронами являются температура выкипания, плотность и молекулярная масса каждой фракции, заданной на входном уровне. Отмечается, что средняя относительная погрешность вычисления температуры выкипания фракций составляет 4,07%.

При анализе вышеизложенных расчетных методов определения фракционного состава становится очевидной сложность вычислений, требующая создания программ, которые включают расчетные уравнения и алгоритм поиска оптимальных решений. В этой связи представляет интерес создание метода расчета фракционного состава, универсального для всех нефтей, основанного на уравнениях множественной линейной регрессии. Универсальность коэффициентов регрессии в таких уравнениях обеспечит быстрый расчет фракционного состава различного нефтяного сырья (легких и тяжелых нефтей, газовых конденсатов) без использования сложного программного обеспечения. Далее в работе описан принцип расчета выхода отдельных фракций нефтяного сырья по уравнениям множественной линейной регрессии

$$e_j = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n, \quad (4)$$

где e_j — выход фракции н.к.– j °С (где j соответствует температуре, при которой атмосферная разгонка невозможна); a_0 – a_n — коэффициенты регрессии; x_1 – x_n — независимые переменные (факторы), в качестве которых в данной регрессионной модели используются котангенсы углов наклона кривой ИТК и выход двух фракций в атмосферной области.

Анализировали выборку, содержащую данные о фракционном составе 128 нефтей [17–22]. Уравнения вида (4) составляли для двух вариантов: наличия данных о разгонке нефти до 250 и до 200 °С. Очевидно, в первом случае получить данные о фракционном составе нефти без применения вакуумной разгонки (в области 200–250 °С) невозможно, поэтому второй вариант предпочтителен. Уравнение (4) было составлено для обоих вариантов.

Для первого варианта составляли уравнения для вычисления выхода фракций н.к.–290, н.к.–320, н.к.–350, н.к.–380, н.к.–410, н.к.–440, н.к.–470 и н.к.–500 °С. По второму варианту, в дополнение к указанным уравнениям, составляли уравнения для расчета выхода фракций н.к.–230 и н.к.–260 °С. Следует отметить, что фракции, различающиеся на 30 °С, были выбраны исходя из возможности построения кривой ИТК по этим точкам без искажения. Аналогичным образом уравнения регрессии могут быть составлены и для других фракций, например н.к.–300, н.к.–400, н.к.–450 °С и т. д. Независимые переменные для обоих вариантов приведены в табл. 1.

Табл. 1. Независимые переменные для двух вариантов расчета фракционного состава

Независимая переменная	Вариант расчета	
	I	II
x_1	$(e_{250} - e_{60})/190$	$(e_{200} - e_{60})/140$
x_2	$(e_{150} - e_{60})/90$	$(e_{200} - e_{100})/100$
x_3	$(e_{250} - e_{150})/100$	$(e_{140} - e_{60})/80$
x_4	$(e_{200} - e_{100})/100$	$(e_{200} - e_{150})/50$
x_5	$(e_{250} - e_{200})/50$	e_{60}
x_6	e_{250}	e_{200}
x_7	e_{60}	–

В качестве целевой функции была задана остаточная сумма квадратов отклонений вычисленных значений выхода фракций н.к.– j °С от справочных:

$$F = f(a_0, a_1 \dots a_7) = \sum_{i=1}^n (e_{i\text{расч}} - e_{i\text{справ}})^2,$$

где $e_{i\text{расч}}$, $e_{i\text{справ}}$ — расчетные и справочные значения выхода фракций н.к.– j °С.

Минимум целевой функции и, соответственно, коэффициенты регрессии определяли методом Ньютона. В табл. 2 представлены значения коэффициентов регрессии уравнений вида (4) для вычисления выхода отдельных фракций по двум вариантам.

Исходя из табл. 2, можно записать уравнения вида (4) для вычисления выхода каждой фракции. Так, например, для выхода фракции н.к.–350 °С (в % мас.) по варианту II можно записать уравнение

Табл. 2. Коэффициенты регрессии для двух вариантов расчета фракционного состава

Коэффициент a	Выход фракции н.к.– j °С									
	230	260	290	320	350	380	410	440	470	500
Вариант I										
a_1	–	–	264,81	467,87	763,86	866,10	1055,52	1193,06	1234,99	1311,31
a_2	–	–	–85,09	–148,24	–246,09	–251,53	–310,69	–320,57	–321,20	–322,62
a_3	–	–	–103,32	–169,00	–246,54	–238,22	–305,14	–309,70	–297,99	–296,36
a_4	–	–	19,47	20,01	–12,00	–40,09	–9,22	–13,89	–24,86	–16,63
a_5	–	–	35,33	46,33	43,55	32,18	49,55	60,95	61,93	74,91
a_6	–	–	0,44	0,07	–0,31	–0,65	–1,24	–1,93	–2,17	–2,75
a_7	–	–	0,49	0,79	1,01	1,30	1,82	2,47	2,62	3,27
a_0	–	–	3,17	6,64	10,10	15,28	20,37	25,24	30,43	36,68
Вариант II										
a_1	1,51	1,91	301,32	518,79	792,50	847,24	1065,96	1234,07	1312,39	1413,69
a_2	18,85	14,32	38,22	47,54	7,59	–43,74	–14,68	–4,49	10,72	22,81
a_3	–12,94	–58,75	–94,23	–81,32	–145,05	–250,43	–289,27	–300,91	–221,25	–225,51
a_4	7,53	4,53	–7,64	10,07	5,58	–34,51	–51,35	–55,18	–11,21	–8,73
a_5	–0,09	–0,65	1,17	2,84	3,82	2,78	4,13	5,30	6,76	7,72
a_6	1,05	1,57	–0,31	–2,06	–3,18	–2,16	–3,56	–4,77	–6,35	–7,26
a_0	1,34	3,33	6,45	10,31	14,44	19,43	24,60	30,33	36,22	42,86

Табл. 3. Результаты оценки достоверности уравнений регрессии

Параметры оценки	Выход фракции н.к.– <i>j</i> °С									
	230	260	290	320	350	380	410	440	470	500
Вариант I										
$S^2_{\text{ост}}$	–	–	0,955	2,064	4,279	5,486	8,228	9,979	11,807	15,945
r	–	–	0,995	0,989	0,979	0,973	0,960	0,950	0,939	0,913
R^2	–	–	0,989	0,979	0,959	0,946	0,921	0,903	0,882	0,834
F -статистика	–	–	1567,908	791,970	399,231	301,000	199,475	159,878	128,570	86,089
α	–	–	9,68E–115	3,14E–97	6,11E–80	6,07E–73	5,89E–63	1,02E–57	1,14E–52	9,49E–44
$1 - \alpha$	–	–	1	1	1	1	1	1	1	1
Вариант II										
$S^2_{\text{ост}}$	0,483	1,770	2,976	4,129	6,337	7,252	10,576	14,226	17,913	23,618
r	0,996	0,988	0,983	0,978	0,968	0,962	0,946	0,926	0,902	0,863
R^2	0,992	0,977	0,966	0,957	0,936	0,926	0,895	0,857	0,814	0,745
F -статистика	2624,555	843,462	568,295	445,144	296,790	252,693	171,269	120,700	88,500	58,857
α	1,42E–125	3,52E–96	4,13E–86	5,99E–80	7,04E–70	5,95E–66	1,14E–56	1,20E–48	7,17E–42	1,41E–33
$1 - \alpha$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

$$e_{350} = 792,5x_1 + 7,59x_2 - 145,05x_3 + 5,58x_4 + 3,82x_5 - 3,18x_6 + 14,44.$$

Достоверность полученных уравнений регрессии оценивали следующим образом:

- вычисляли коэффициент корреляции r ;
- определяли коэффициент детерминации R^2 , равный квадрату коэффициента корреляции;
- рассчитывали наблюдаемое значение F -статистики:

$$F = \frac{R^2 (n - m - 1)}{1 - R^2 m},$$

где n — объем выборки ($n = 128$); m — число независимых переменных в уравнении регрессии;

- производили оценку коэффициента детерминации с помощью F -распределения, т. е. вычисляли вероятность α недостоверности уравнения регрессии и, соответственно, вероятность $1 - \alpha$ достоверности;

- рассчитывали остаточную дисперсию [23, 24]:

$$S^2_{\text{ост}} = \frac{1}{n - m - 1} \sum_{i=1}^n (e_{i\text{справ}} - e_{i\text{вычисл}})^2.$$

Результаты оценки достоверности полученных уравнений регрессии для двух вариантов приведены в табл. 3.

Как видно, коэффициент детерминации во всех случаях превышает 0,7. Согласно данным шкалы Чеддока, если значение коэффициента детерминации находится в пределах 0,7–0,9, то теснота связи между вычисляемыми значениями выхода фракций и независимыми переменными является высокой, в пределах 0,9–1 — очень высокой. Анализируя значения вероятностей достоверности уравнений, можно сделать вы-

вод о том, что полученные уравнения адекватно описывают справочные данные и могут использоваться для расчета фракционного состава нефтяного сырья. Из табл. 3 также видно, что остаточная дисперсия увеличивается с температурой выкипания фракции, а коэффициент детерминации — уменьшается, т. е. наибольшая точность расчета обеспечивается для фракций, выкипающих до 410°С.

В качестве примера на рис. 1 представлены построенные по справочным данным кривые ИТК нефтей разных регионов, значительно различающихся по фракционному составу, а точками показаны вычисленные значения выходов фракций согласно вариантам I и II. Видно, что вычисленные значения с достаточной точностью ложатся на кривую ИТК, построенную по справочным данным.

Была также выявлена зависимость выхода фракции н.к.–350°С и остатка >500°С от отдельных котангенсов углов наклона кривой ИТК. При наличии данных о разгонке нефти до 200°С выход фракции н.к.–350°С (Y_{350}) с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,831$ (рис. 2) описывается линейным уравнением

$$Y_{350} = 201,1x_3 + 23,44,$$

где $x_3 = (e_{140} - e_{60})/80$.

Выход остатка >500°С ($Y_{>500}$) с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,716$ описывается следующей линейной зависимостью:

$$Y_{>500} = 201,1x_4 + 23,44,$$

где $x_4 = (e_{200} - e_{150})/50$.

При наличии данных о разгонке нефти до 250°С выход фракции н.к.–350°С с еще большей

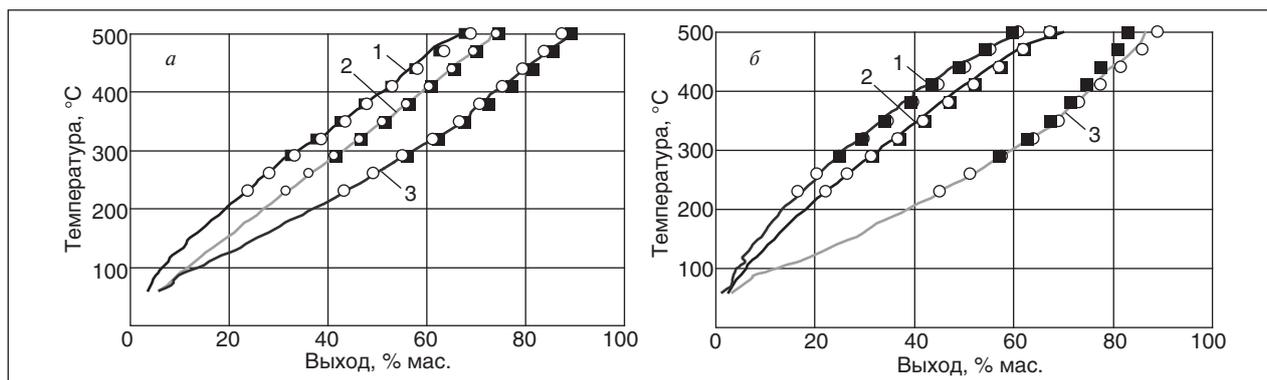


Рис. 1. Сравнение вычисленных и справочных значений выходов фракций нефтей: а: 1 — усть-балыкской; 2 — покровской бобриковского горизонта; 3 — эльдаровской; б: 1 — речичкой (скв. 8); 2 — олейниковской I структуры; 3 — узеньской 16 горизонта. ■ — по методу I, ○ — по методу II

точностью ($R^2 = 0,917$) может быть вычислен по уравнению

$$Y_{350} = 243,8x_1 + 13,57,$$

где $x_1 = (e_{250} - e_{60})/190$.

Зависимость выхода фракции н.к.–350°С от котангенса x_1 угла наклона кривой ИТК приведена на рис. 3.

Как видно из рис. 1, расхождение расчетных и экспериментальных значений выхода фракций не превышает 1% мас., что свидетельствует о достаточной для экспресс-метода точности. Следует отметить предпочтительность варианта II, в котором используются данные о фракционном составе нефти до 200°С без необходимости проведения вакуумной разгонки. Таким образом, предлагаемый расчетный метод может использоваться как альтернативный способ определения фракционного состава при экспресс-анализе и мониторинге качества нефтяного сырья и оперативном прогнозировании содержания в нем дистиллятных фракций.

Вместе с тем при мониторинге качества нефтяного сырья необходимо определять не только содержание в нем отдельных фракций, но и физико-химические характеристики: плотность, вязкость, содержание серы. Для расчета плотности и вязкости нефтяных фракций известны эмпирические уравнения, независимыми переменными в которых являются средняя температура кипения, плотность нефти, показатель преломления и т. д. [25]. Поэтому представляет интерес создание расчетного метода определения содержания серы в нефтяных фракциях и остатках, который позволил бы еще до проведения тщательных лабораторных анализов оценить качество нефтяного сырья и возможные направления его переработки. Существующие методы расчета основаны на зависимости содержания серы в нефтяных фракциях от содержания серы в нефти и ее плотности [2, 4].

Зависимости содержания серы во фракциях 180–350°С, 35–500°С и остатке >500°С от содержания серы в нефти, построенные по данным для

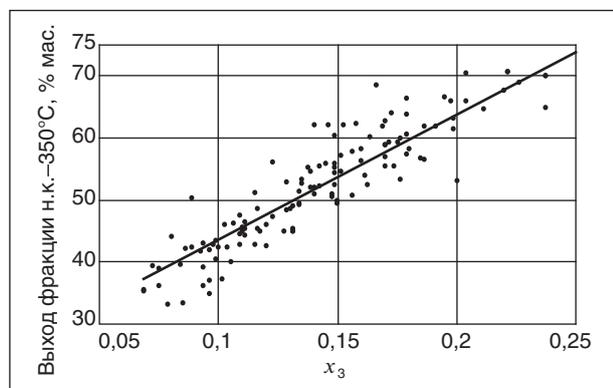


Рис. 2. Зависимость выхода фракции н.к.–350°С от котангенса угла наклона кривой ИТК
 $x_3 = (e_{140} - e_{60})/80$

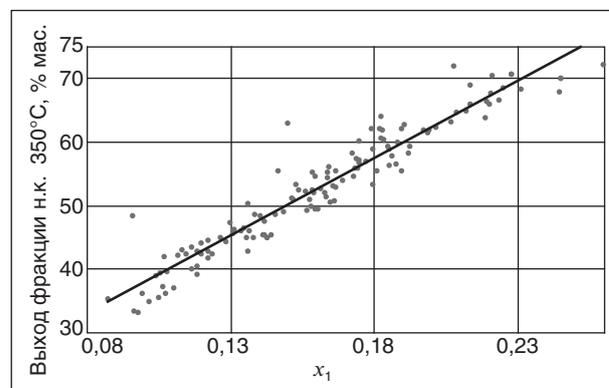


Рис. 3. Зависимость выхода фракции н.к.–350°С от котангенса угла наклона кривой ИТК
 $x_1 = (e_{250} - e_{60})/190$

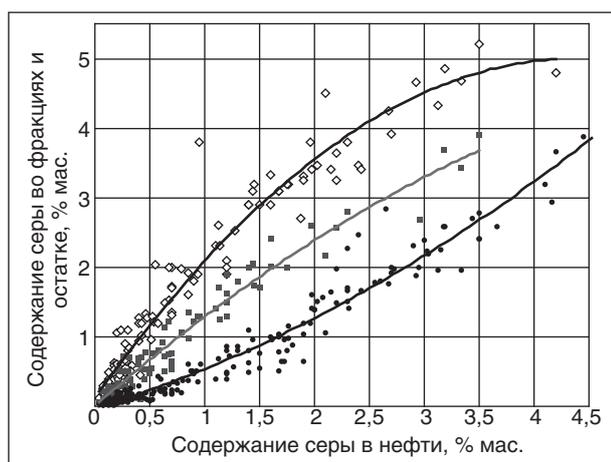


Рис. 4. Зависимость содержания серы во фракциях 180–350°C (●), 350–500°C (■) и остатке >500°C (◇) от содержания серы в нефти (кривые – расчетные данные, точки – справочные)

более 110 нефтей [17–20, 26, 27], представлены на рис. 4. Корреляция между содержанием серы в нефти, ее фракциях и остатке очевидна (коэффициенты детерминации для уравнений регрессии для расчета содержания серы во фракциях 180–350°C, 35–500°C и остатке >500°C составляют соответственно 0,96; 0,96 и 0,95), однако для более точного расчета эмпирическое уравнение регрессии должно быть дополнено другими независимыми переменными: плотностью нефти и выходом рассматриваемых фракций.

Статистическая обработка данных [17–20, 26, 27] позволила методом наименьших квадра-

тов найти коэффициенты регрессии и получить следующие уравнения для расчета содержания серы:

- во фракции 180–350°C (объем выборки — 201 нефть)

$$S_{180-350} = 0,7475 - 1,3689\rho_4^{20} + 0,5785S_H + 0,072S_H^2 + 0,01Y_{180-350}; \quad (5)$$

- во фракции 350–500°C (объем выборки — 103 нефти)

$$S_{350-500} = 0,1616 + 1,3707S_H - 0,092S_H^2 - 0,065Y_{350-500}; \quad (6)$$

- в остатке >500°C (объем выборки — 114 нефтей)

$$S_{>500} = 0,3415 + 2,3647S_H - 0,2643S_H^2 - 0,0153Y_{>500}; \quad (7)$$

где ρ_4^{20} — относительная плотность нефти; S_H — содержание серы в нефти, % мас.; Y_i — содержание в нефти соответствующей фракции (остатка), % мас.

Средняя абсолютная погрешность при расчете по формуле (5) составляет 0,11% мас., по формуле (6) — 0,127% мас., по формуле (7) — 0,202% мас. Коэффициент детерминации во всех случаях превышает 0,96. Оценка достоверности коэффициентов уравнений с помощью распределения Стьюдента показала, что вероятность достоверности всех коэффициентов каждого уравнения превышает 0,89. В табл. 4 приведены расчетные и справочные данные о содержании серы во фракциях и остатке некоторых нефтей.

Табл. 4. Справочные и расчетные результаты определения содержания серы

Нефть	Содержание серы, % мас.					
	Фракция 180–350°C		Фракция 350–500°C		Остаток >500°C	
	справочное	расчетное	справочное	расчетное	справочное	расчетное
Вэнга-Яхинская	0,05	0,06	0,28	0,27	0,63	0,52
Бахиловская	0,09	0,06	0,21	0,22	0,46	0,45
Западносибирская малосернистая	0,10	0,26	0,77	0,71	1,29	1,25
Умсейская	0,11	0,11	0,31	0,36	0,63	0,66
Ловинская	0,16	0,18	0,68	0,53	1,20	1,02
Муравленковская	0,16	0,16	0,52	0,55	1,20	1,00
Гун-Еганская	0,17	0,20	0,61	0,56	0,94	1,03
Ноябрьская товарная	0,21	0,23	0,76	0,74	1,22	1,24
Средне-Ботубинская	0,37	0,43	0,97	1,08	1,60	1,73
Вать-Еганская	0,47	0,34	1,22	1,16	1,80	1,86
Западносибирская сернистая	0,77	0,88	1,71	1,84	2,90	2,95
Шкаповская товарная	0,99	0,98	2,01	1,97	3,32	3,07
Оренбургская товарная	1,10	0,92	2,00	1,77	2,90	2,91
Югомашевская	1,48	1,44	2,56	2,60	3,64	3,77
Наратовская	2,40	2,69	3,90	3,66	5,20	4,88

Несмотря на значительное в некоторых случаях отклонение расчетных значений от справочных, результаты можно считать вполне приемлемыми для использования в предварительной оценке нефтяного сырья и возможных схем его переработки.

Вполне очевидно, что предложенные расчетные методы определения фракционного состава и содержания серы не могут заменить

лабораторные методы при исследовании нефтей перед началом проектирования технологических установок, а также при комплексном исследовании новых нефтей. Однако точность расчетных методов достаточна для экспресс-оценки качества нефтяного сырья в тех ситуациях, когда необходимы предварительный анализ вариантов переработки сырья разного качества и составление предположительных схем его переработки.

Литература

1. Бочавер Н. З., Дейнеко П. С., Шокина Л. И. и др. Расчетные методы оценки качественных показателей нефтей и нефтепродуктов. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1982. — 52 с.
2. Шабалина Т. Н., Занозина И. И., Занозин И. Ю. и др. Прогнозирование содержания серы в светлых нефтяных фракциях // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2003. — № 9. — С. 29.
3. Мостовой Н., Хохлов А., Цодиков Ю. Перед тем как смешать // Нефть России. — 2000. — № 3. — С. 39–41.
4. Шабалина Т. Н., Бадыштова К. М., Елашева О. М. и др. Прогнозирование потенциала светлых фракций и содержания в них серы // Химия и технология топлив и масел. — 1999. — № 3. — С. 6–7.
5. Овчаров С. Н., Колесников С. И., Колесников И. М. и др. Определение потенциального содержания светлых фракций в нефти // Там же. — 2006. — № 4. — С. 53–54.
6. Альтшулер С. А., Агафонов А. В. Некоторые вопросы математического описания процесса гидрокрекинга // Там же. — 1968. — № 3. — С. 14–16.
7. Эйгенсон А. С. Закономерность распределения фракций в нефтях по температурам кипения // Там же. — 1973. — № 1. — С. 1–5.
8. Эйгенсон А. С., Шейх-Али Д. М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей // Там же. — 1987. — № 4. — С. 32–37.
9. Эйгенсон А. С., Шейх-Али Д. М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей // Там же. — 1987. — № 10. — С. 32–36.
10. Ахметов С. А., Аль-Окла В. А. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем. — Уфа, РИО РУНМЦ МО РБ, 2003. — 160 с.
11. Ахмадеева Е. А., Илембитова Р. Н. Метод расчета плотности нефтяных фракций. — В кн.: Исследование сернистых нефтей и нефтепродуктов и проблемы их ректификации. Сборник научных трудов. — ЦНИИТЭНефтехим, 1980. — С. 133–144.
12. Ахмадеева Е. А., Илембитова Р. Н., Креймер М. Л. Метод расчета по ИТК нефти ее полного фракционного состава и свойств узких фракций. — В кн. Нефтепереработка и нефтехимия. Сборник научных трудов. Вып. XXXIII. — Уфа, 2001. — С. 90–92.
13. Хабибуллин С. Г., Быстров А. И., Панченко О. Ю. и др. Математическая модель прогнозирования результатов переработки карачаганакского газового конденсата по данным анализа его химического состава // Сфера нефтегаз. — 2010. — № 1. — С. 88–91.
14. Хайрудинов И. Р., Панченко О. Ю., Быстров А. И. и др. Определение экспресс-методами выхода товарной продукции при переработке газовых конденсатов Казахстана // Химия и технология топлив и масел. — 2011. — № 2. — С. 3–6.
15. Riazi M. R. A Continuous Model for C7+ Fraction Characterization of Petroleum Fluids // Ind. Eng. Chem. Res. — 1997. — V. 36. — N. 10. — P. 4299–4306.
16. Moradi G. R., Khoshmaram A. A., Riazi M. R. Estimation of Properties Distribution of C7+ by Using Artificial Neural Networks // Journal of Petroleum Science and Engineering. — 2011. — V. 76. — P. 57–62.
17. Нефти СССР: справочник. В 4 т. Т. 1. Нефти северных районов Европейской части СССР и Урала. — М.: Химия, 1971. — 504 с.
18. Нефти СССР: справочник. В 4 т. Т. 2: Нефти Среднего и Нижнего Поволжья. — М.: Химия, 1972. — 391 с.
19. Нефти СССР: справочник. В 4 т. Т. 3: Нефти Кавказа и западных районов Европейской части. — М.: Химия, 1972. — 616 с.
20. Нефти СССР: справочник. В 4 т. Т. 4: Нефти Средней Азии, Казахстана, Сибири и о. Сахалин. — М.: Химия, 1974. — 787 с.
21. Павлова С. Н., Дриацкая З. В. и др. Нефти восточных районов СССР: справочная книга. — М.: Гостоптехиздат, 1962. — 608 с.
22. Павлова С. Н., Дриацкая З. В. и др. Новые нефти восточных районов СССР: справочник. — М.: Химия, 1967. — 669 с.
23. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. Прикладной линейный регрессионный анализ: пер. с болг. — М.: Финансы и статистика, 1987. — 239 с.

24. Крамер Г. Математические методы статистики: пер. с англ. — М.: Мир, 1975. — 648 с.
 25. Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. — М.: Химия, 2011. — 568 с.
 26. Нефти и газовые конденсаты России: Справочник. — Т. 1. Нефти Европейской части и газовые конденсаты России / Под ред. К. А. Демиденко. — М.: Техника, 2000. — 192 с.
 27. Нефти и газовые конденсаты России: Справочник. — Т. 2. Нефти Сибири / Под ред. К. А. Демиденко. — М.: Техника, 2002. — 160 с.

B. P. Tumanyan, N. N. Petrukina, and Yu. V. Vostrikova

A Computational Method to Determine TBP Curve from Oil Feedstock

An alternative method is put forward for calculation a content of fractions with end boiling point within the range 200–500°C in petroleum feedstock. The method is based on calculation of oil fractions mass percent, using multiple linear regression equations. Independent variables in such equations are mass percents of several fractions, obtained at distillation at atmospheric pressure, and calculated apparent parameters of TBP curve slope. Certainty of regression equations was assessed. Empiric equations for calculation of sulphur content in gasoil, vacuum gasoil and vacuum residue are presented.

Key words: oil, gas condensate, TBP composition, computational method, mathematical model, multiple linear regression, TBP curve, sulphur content.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) и список ключевых слов на русском и английском языках.
2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные подписи.
3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.
4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.
5. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.
6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.
7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.
8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться Международной системы единиц СИ.
9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.
10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.
11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2011 ГОДУ

Статья	№ журн.	С.	Статья	№ журн.	С.
ВЫПУСК, ПОСВЯЩЕННЫЙ 20-ЛЕТИЮ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК			ИЗВЕСТИЯ РАЕН		
А. Г. Коржубаев, И. В. Филимонова, Л. В. Эдер Прогноз развития нефтяной и газовой промышленности Восточной Сибири и Дальнего Востока	4	3	Е. А. Мазлова, Ю. А. Анурина Проблемы загрязнения подземных вод на ОАО «Московский НПЗ» и пути их решения	2	43
Р. Х. Муслимов, Р. Н. Салиева Правовое регулирование геологического изучения недр, поиска и разведки месторождений нефти и газа	4	10	А. В. Клейменов Способ определения источника загрязнения атмосферы	5	40
А. В. Лобусев, Л. С. Кулик, Ю. А. Вертиевец Литологические особенности формирования природных резервуаров нефти в отложениях баженовской свиты	4	17	С. В. Крупин, Г. В. Булидорова Физико-химические основы применения бентонитовых глин Бехтеревского месторождения для создания перспективных материалов многоцелевого назначения	6	32
И. А. Ларочкина Девонский терригенный комплекс — объект поисков месторождений нефти на западе Татарстана	4	21	ИССЛЕДОВАНИЯ		
В. В. Кадет, П. В. Чагиров К вопросу об определении верхней границы применимости линейного закона фильтрации (закона Дарси)	4	26	Н. А. Аббакумова, Л. М. Петрова, Т. Р. Фосс, Г. В. Романов, А. А. Елпидинский Влияние структурирующих компонентов на вязкость нефтей	1	3
Н. Н. Михайлов, И. П. Гурбатова Масштабный эффект при лабораторном определении фильтрационно-емкостных свойств сложнопостроенных карбонатных коллекторов	4	32	А. М. Козлов, Д. С. Худяков, А. Л. Лапидус, А. А. Дергачёв Ароматизация пропан-бутановой фракции на пентасиле, модифицированном солями цинка	1	7
Р. С. Хисамов Регулирование разработки и повышение нефтеотдачи пластов — основы энергосберегающей эксплуатации нефтяных месторождений	4	37	Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, В. В. Пономарева, И. П. Киселева Реологические исследования комплексов, образующихся при получении железных солей органических ортофосфорных эфиров в растворах углеводородов	1	11
Р. Д. Каневская, С. Ю. Жучков Опыт моделирования и мониторинга разработки нефтяного месторождения в условиях массового проведения гидроразрыва пласта	4	41	Е. Н. Рохманько, О. М. Елашева, Н. А. Плешакова, В. Г. Кузнецов, В. А. Тыщенко, А. А. Пимерзин Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения в сопоставлении с нефтями Ванкорского месторождения	1	14
В. И. Петренко Геолого-физическая и геохимическая роль газозапоригенной влаги природных парогазовых смесей	4	48	А. П. Семенов, М. С. Котелев, Д. А. Кожевников Изучение кинетики гидратообразования метана в присутствии трет-бутанола	1	20
Р. А. Гасумов, Э. Р. Гасумов Использование энергии пласта при очистке забоя газовых скважин	4	56	С. Е. Уханов, В. Г. Рябов, С. С. Галата Применение поверхностно-активных веществ в процессе демеркаптаннизации углеводородного сырья	2	21
А. В. Завгороднев, Е. В. Маслова, Н. И. Литвинова Экологические аспекты транспортировки природного газа	4	60	Л. А. Магадова, М. Н. Ефимов, Н. Н. Ефимов, М. А. Черыгова Управление технологическими свойствами углеводородных суспензий цемента с помощью композиции ПАВ	2	25
ГЕОЛОГИЯ			Бать Тхи Ми Хьен, Ю. Л. Шишкин, В. Г. Спиркин, Н. М. Николаева Исследование влияния процессов мицеллообразования на эффективность защитных водовытесняющих составов на основе растительно-минерального сырья Вьетнама	2	31
Н. П. Запывалов Улучшение параметров продуктивного пласта за счет метасоматической доломитизации коллекторов	5	43	М. Н. Котельникова, Н. М. Алыков Влияние сольвофобных процессов на формирование пен в аминовых растворах	2	34

Л. И. Фаррахова, А. А. Гречухина, А. А. Елпидинский, Р. Ф. Хамидуллин Испытания катионных ПАВ в процессах деэмульгирования нефтей	2	39		
М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. А. Цыганков Эффективные жидкости для интенсификации нефтедобычи высококарбонатных терригенных коллекторов с повышенными и экстремально высокими температурами	3	16		
К. Е. Станкевич, Н. К. Кондрашева Улучшение эксплуатационных свойств профилактических смазочных материалов	3	20		
Г. В. Власова, Н. А. Пивоварова, Л. Б. Кириллова, С. Р. Рамазанов, Л. В. Пахместеров Влияние волновых воздействий на процесс очистки углеводородного сырья от механических примесей	3	25		
В. М. Капустин, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова, В. Ю. Асаула Процесс пиролиз биомассы как источник получения альтернативного топлива	3	31		
П. А. Гущин, В. А. Винокуров, И. Б. Фуртат Робастное управление ректификационной колонной с компенсацией возмущений	3	36		
А. Л. Лapidус, О. Л. Елисеев, М. В. Крючков Получение углеводородов из синтез-газа, забалластрированного азотом	5	9		
А. В. Шарифуллин, В. Н. Шарифуллин, Р. Р. Хуснуллин, Л. Р. Байбекова Особенности турбулентных течений нефтяных эмульсий в присутствии полимеров и поверхностно-активных веществ	5	12		
И. О. Герашенко., А. Л. Лapidус Расчет процесса теплоотдачи при синтезе Фишера — Тропша	5	18		
С. И. Колесников, И. М. Колесников, А. С. Овчарова Параметрические уравнения для изменения свойств газоконденсатов и топлив	5	24		
А. В. Старковский, Е. М. Дзюбенко Механизм поведения силикатного геля в пористой среде	6	3		
В. Н. Быстров, С. В. Юшин Разработка технологии получения олеата меди с использованием гидродинамического аппарата	6	7		
В. М. Капустин, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова, В. Ю. Асаула, В. В. Критский, А. В. Зуйков Переработка древесной биомассы в компоненты дизельного и котельного топлива	6	17		
А. П. Семенов, А. С. Викторов, А. С. Волков, В. А. Винокуров Экспериментальное изучение фазового равновесия смешанных гидратов углеводородов C_1-C_4 в присутствии тетрагидрофурана	6	22		
А. А. Новиков, М. С. Котелев, Я. А. Масютин, В. А. Винокуров Предобработка целлюлозосодержащего сырья ионными жидкостями	6	28		
			МЕТОДЫ АНАЛИЗА	
			Т. Н. Шабалина, И. И. Занозина, В. А. Тыщенко Совершенствование методологии исследования промышленных масел и рабочих жидкостей	1 57
			С. А. Леонтьева, Е. И. Алаторцев, Л. Г. Нехамкина, А. Р. Мусин, С. М. Яновский, В. С. Устюгов, А. И. Алмаметов Определение индивидуального и группового углеводородного состава бензинов на хроматографе «Кристалл 5000-1»	2 60
			С. А. Арыстанбекова, М. С. Лапина, А. Б. Волынский Определение высоких концентраций сероводорода в сырье газовой отрасли методом газовой хроматографии	6 51
			С. В. Егазьянц, Н. К. Караханова, А. Л. Максимов, Т. Ю. Филиппова Определение хлорированных углеводородов в воздухе и этиламина в сточных водах методами высокоэффективной жидкостной и капиллярной газовой хроматографии	6 57
			А. В. Бондарев, А. П. Варламов, Л. В. Илясов Акустоэлектрический волноводный анализатор суммарной концентрации углеводородов в воздухе	6 62
			ОБОРУДОВАНИЕ	
			И. В. Павлов, О. А. Дружинин, Д. А. Скакунов, В. П. Твердохлебов, Ф. А. Бурюкин Изучение электромагнитной совместимости конденсаторных установок в системе электропитания ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» при наличии высших гармоник	1 41
			В. А. Моисеев, В. Г. Андриенко, Ю. Н. Клокотов, Ю. В. Петров Оборудование нового поколения для паротеплового воздействия на нефтяные пласти с целью повышения их нефтеотдачи	1 44
			Е. А. Николаев Совершенствование конструкций роторных смесителей для компаундирования нефтепродуктов	1 50
			ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА	
			Е. А. Ясакова, А. В. Ситдикова, А. Н. Морозов, А. Ф. Ахметов Разработка вариантов производства высокооктановых бензинов в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»	2 3
			А. Р. Хакимов, Ю. Е. Беличенков Увеличение глубины переработки нефти методом плазмхимического гидрокрекинга	2 11
			А. Ф. Вильданов, Н. Г. Бажирова, Ф. А. Коробков, А. М. Мазгаров, Д. В. Пантелеев, С. А. Молчанов, Е. А. Зубанова Очистка сжиженных углеводородных газов от сернистых соединений	2 15
			А. Г. Сыпин, В. В. Дуношкин, Л. Г. Яроцкая, Р. Е. Шестерикова, И. А. Галанин, Е. А. Шестерикова Использование реагентов на основе	

аминоформальдегидных композиций
для подготовки газа на газоконденсатных
месторождениях

5 3

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

Ю. Л. Тимофеев, Д. П. Ляпков, А. В. Кейбал,
А. А. Кейбал, А. Н. Козлова
Некоторые аспекты заканчивания наклонно
направленных метаноугольных скважин,
пробуренных по продуктивному пласт

2 50

А. В. Шестакова

Методика определения забойного давления
с учетом жидкости, накопившейся
в фильтровой части скважины

2 58

В. И. Иванников

О гидравлическом и других методах разрыва
нефтяных и газовых пластов

3 52

А. В. Кашуба, А. В. Назаров

О возможности образования техногенных
конденсатных оторочек в истощенных
газоконденсатных залежах пластового типа

3 56

В. В. Черепанов

Нахождение положения газоводонефтяных
контактов по спектрам аномалий силы тяжести

3 60

А. В. Шестакова

Оценка снижения продуктивности скважин
в результате образования песчаных пробок
в фильтровой части скважин

3 63

И. И. Польшин, В. В. Черепанов

Связь вариаций силы тяжести с изменением
давления при разработке нефтяных
месторождений в водонапорном режиме

5 49

З. А. Васильева

Оценка ресурсов и возможностей
добычи метана из угольных бассейнов
Европейского Северо-Востока

5 52

И. А. Синцов, А. А. Александров

Оценка эффективности применения закачки
воды и газа с применением гидроразрыва пласта
и горизонтальных скважин в нефтенасыщенных
сланцах Западной Сибири

5 55

М. А. Скоробогач

Проблемы эксплуатации системы
сбора газа на месторождении Медвежье

6 42

В. С. Семенякин, А. Е. Калинин

Анализ мероприятий по интенсификации
и их специфическое применение
при строительстве скважин на море

6 48

ТЕХНОЛОГИИ

К. С. Коликов, К. С. Кашапов, Ю. М. Иванов
Опыт заблаговременного извлечения метана
из угольных пластов Карагандинского бассейна

1 37

А. Д. Рубан, В. С. Забурдяев, В. Б. Артемьев,
А. К. Логинов, Е. П. Ютяев

Технологические процессы извлечения
и утилизации метана на шахте им. С. М. Кирова

3 46

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

Л. П. Пергушев

Реологические особенности промысловых эмульсий
и их влияние на характеристики системы
центробежный насос — трубопровод

1 53

А. П. Хаустов, М. М. Редина, И. Н. Кунаев

Экологические проблемы количественной
оценки аварийности нефтепроводного
транспорта

5 58

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

С. А. Ахметов, Е. Ф. Трапезникова

Новый подход к решению проблемы
термобарического состояния
реальных газов и жидкостей

1 24

С. А. Ахметов, Е. Ф. Трапезникова,

Н. А. Шамова

Новые модели для расчета теплоемкости
и теплосодержания углеводородных паров

3 41

Е. В. Кочегина, И. А. Пустолайкина,

К. Э. Жунусова, А. А. Мухтар, З. С. Халикова

Квантово-химический расчет молекулы
нефтяного асфальтена
(восстановительный агент)

5 29

С. А. Леонтьева, В. К. Горбатенков,

Е. И. Алаторцев, А. Н. Тимофеева

Классификация коллоидных систем
на основе данных обращенной
хроматографии

5 36

ЭКОЛОГИЯ

А. С. Кузьминов, Г. А. Смага,

О. А. Савватеева, С. П. Каплина

Современное состояние и перспективы
энергетического использования
свалочного газа

1 29

М. В. Бузаева, В. Т. Письменко,

В. В. Козлова, Е. С. Климов

Разложение смазочно-охлаждающих жидкостей
с использованием природных сорбентов

1 34

А. Ф. Туманян

Экологические последствия загрязнения
почв нефтью и нефтепродуктами
при аварийных ситуациях
и способы рекультивации земель

3 3

А. В. Савин, Г. С. Морозов, М. Л. Бондырев,

В. А. Бреус, С. А. Неклюдов, И. П. Бреус

Связывание летучих нефтяных углеводородов
природными цеолит-глинистыми сорбентами

3 7