

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№3⁽⁵⁶⁾ 2008

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

Э. А. БАКИРОВ

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

Специальное приложение

НЕФТЬ — ГАЗ — ГОСУДАРСТВО

У ОТРАСЛЕВЫХ СОЮЗОВ БОЛЬШОЕ БУДУЩЕЕ..... 30

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

В. Г. Рассадин, О. В. Дуров, Г. Г. Васильев, Н. В. Гаврилов,
В. А. Овсянников, Н. М. Лихтерова, О. Ю. Шлыгин,
Н. Н. Вахромов, Л. Е. Троянова

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ БАЗОВЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ МАСЛА

«ЛУКОЙЛ SN-150»..... 3

ЭКОЛОГИЯ

Г. Н. Лукашева, Д. М. Буткевич

К СИСТЕМАТИЗАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ

СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ КОАГУЛЯНТОВ

ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ 10

ИССЛЕДОВАНИЯ

А. В. Дементьев, А. С. Меджибовский, А. В. Куцев

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ СНИЖЕНИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ

ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЯЗКОСТНЫХ ПРИСАДОК

В ЗАГУЩЕННЫХ МАСЛАХ..... 18

Л. М. Петрова, Н. А. Аббакумова, Р. А. Кемалов,

Г. В. Романов

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СОСТАВЕ И СТРОЕНИИ

НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ..... 22

Н. С. Маркова, Р. С. Магадов, Л. А. Магадова,

Н. М. Николаева, Н. Н. Ефимов, И. В. Ибатуллина

ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

АЛКЕНИЛЛЯНТАРНОГО АНГИДРИДА В КАЧЕСТВЕ

АНТИФРИКЦИОННЫХ ПРИСАДОК

К БУРОВЫМ РАСТВОРАМ 25

И. С. Томский, М. В. Вишнецкая, И. Е. Федотов

ОБРАЗОВАНИЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА
НА ВАНАДИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТОЛУОЛА 37

А. Р. Садриев, А. А. Гречухина, Р. Ф. Хамидуллин

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИКО-АКУСТИЧЕСКОГО
ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТИ..... 42

ГЕОЛОГИЯ

Е. В. Андреева, А. Л. Гаврина, Э. С. Сианисян

О ПЕРСПЕКТИВАХ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ
СЕВЕРА РОСТОВСКОЙ ОБЛАСТИ 47

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

М. А. Хлопцев, П. К. Ланге, И. И. Занозина, И. Ю. Занозин

ОСОБЕННОСТИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ ДОЛИ НИКЕЛЯ И ВАНАДИЯ В НЕФТИ
И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЯХ МЕТОДОМ
РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА 52

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Н. И. Юсупова, О. Н. Сметанина, А. А. Ахтариев

ПРИМЕНЕНИЕ ЭВРИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ОПЕРАТИВНО-КАЛЕНДАРНОГО
ПЛАНИРОВАНИЯ В МАШИНОСТРОЕНИИ..... 55

ДИССКУСИЯ

В. Е. Емельянов

ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕГЛАМЕНТЫ НА ВЫБРОСЫ
АВТОМОБИЛЬНОЙ ТЕХНИКОЙ И ТРЕБОВАНИЯ
К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ –
ШАГ ВПЕРЕД ИЛИ ДВА ШАГА НАЗАД?..... 62

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

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

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

№3⁽⁵⁶⁾ 2008

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

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

Отечественные базовые минеральные масла «Лукойл SN-150»

В. Г. Рассадин, О. В. Дуров, Г. Г. Васильев, Н. В. Гаврилов, В. А. Овсянников,
Н. М. Лихтерова, О. Ю. Шлыгин, Н. Н. Вахромов, Л. Е. Троянова
ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез»,
Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Производство базовых основ и товарных масел в России размещено на 12 крупных нефтеперерабатывающих предприятиях. В 1990–1991 гг. мощности по выработке масел в России составляли около 6 млн т в год и использовались на 80–85%. При этом удовлетворялись потребности всех республик СССР и экспорта. Начиная с 1990 г. выработка смазочных масел в России начала сокращаться. Так, в 1998 г. по сравнению с 1990 г. суммарное производство масел составило около 40%, моторных масел — 36%, трансмиссионных — 21%, промышленных — 30%, энергетических — 87% (рис. 1).

В 1998 г. выработано 1900 тыс. т масел, что составило 90% от уровня 1997 г. Этого было достаточно для удовлетворения потребности. Производственные мощности составили всего 4,2 млн тонн и использовались на 45% (рис. 1). В это же время были ликвидированы

устаревшие производства в Омскнефтеоргсинтез, Новокуйбышевский завод масел, Лукойл-Волгограднефтепереработка, НОРСИ. Прекращено производство масел в Грозном. Причины, послужившие снижению объемов производства масел, обусловлены экономическим кризисом в России в 90-х гг., отсутствием высокоэффективных пакетов присадок для повышения уровня качества масел, производственной базы получения присадок к маслам и товаропроводящих сетей напрямую от производителя к потребителю, а также уменьшением платежеспособности покупателя.

Начиная с 1998 г. отмечен рост производства масел. Суммарное производство в России составило в 2002 г. по сравнению с 1990 г. 60%. При этом в общем объеме производства 45% приходится на долю предприятий группы «Лукойл», 11% — на «Башнефтехим», по 6% — ОАО

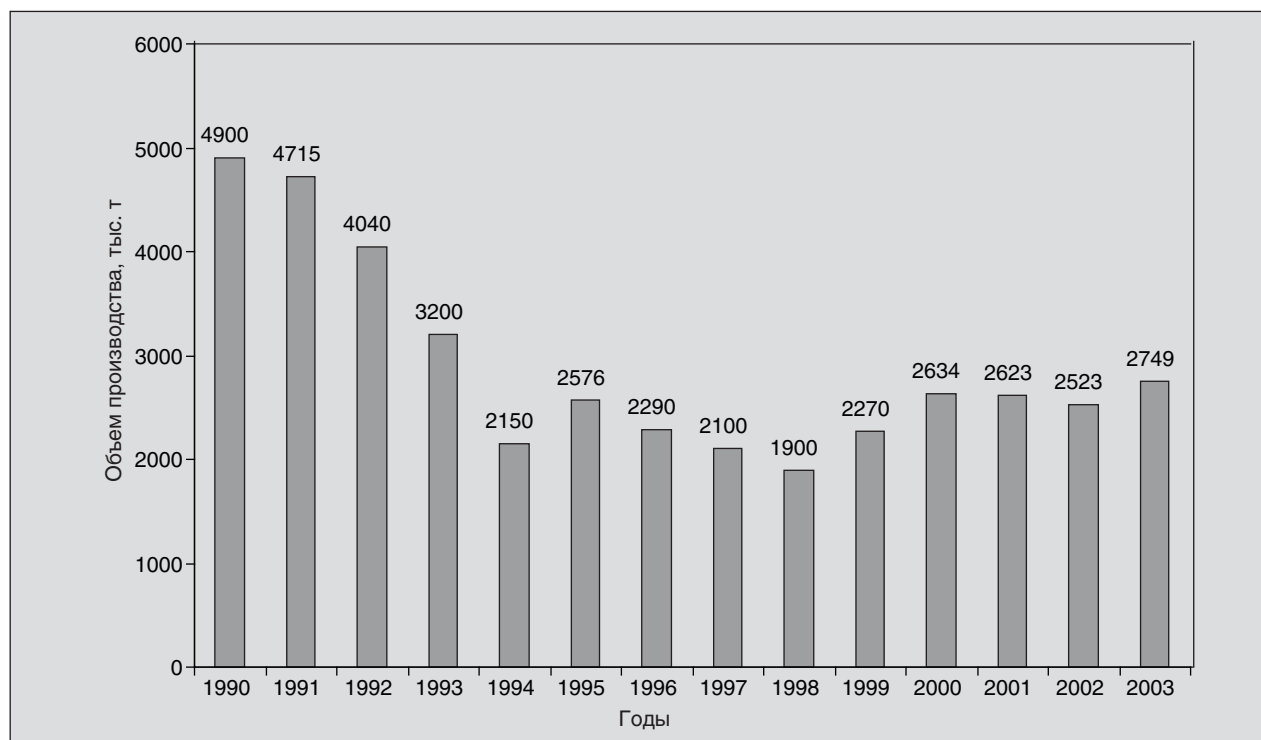


Рис. 1. Производство смазочных масел предприятиями России

«ЮКОС» и ОАО «Сибнефть». В начале 90-х гг. в Россию импортировалось 350–450 тыс. т товарных масел, в основном дизельных для импортной техники, трансформаторных, холодильных специальных. Такие же объемы масел экспортировались на Кубу, в Анголу, ГДР, Польшу, Вьетнам, Монголию и другие страны. Начиная с 1992 г., импорт масел резко сократился, экспорт же оставался значительным. Основные зарубежные страны-потребители — Казахстан, Украина, Латвия, Литва, Эстония, Монголия. Импорт масел в 2002 г. составил 80–90 тыс. т в год: из них 70% моторных — для бензиновых двигателей и дизелей импортной техники. Преимущественно это были всесезонные масла (в том числе на синтетической основе) для высокофорсированных дизелей. Остальные 30% — редукторные, энергетические, белые и специальные масла. Экспорт масел в 2002 г. составил 400–420 тыс. т в год: 60% — базовые масла, 30% — моторные, 10% — индустриальные, гидравлические, энергетические и прочие. Из-за насыщенности отечественного рынка масел имеющиеся мощности загружены всего на 60%. Производимого российскими предприятиями количества базовых масел достаточно для удовлетворения существующих потребностей. Стабильно производят масла нефтеперерабатывающие предприятия группы «Лукойл»: ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез», ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» и ОАО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез». Всего на 15–35% использованы мощности заводов ОАО «Ангарская НХК», ОАО «Орскнефтеоргсинтез», ОАО «Ярославский НПЗ им. Д. И. Менделеева», ОАО «Рязанский НПЗ». Практически прекращено производство масел на ОАО «НМЗ им. Шаумяна» (С.-Петербург) и ОАО «Московский НПЗ».

Отсюда следует, что эволюционное развитие масляных производств на отечественных НПЗ возможно лишь при их ориентации на производство экспортной продукции, в полной мере удовлетворяющей требованиям мировых спецификаций.

В этой связи отечественные производители базовых минеральных масел реконструируют и развивают свою производственную базу. Так, в 2005 г. осуществлен пуск установки гидрокрекинга на Ангарском НХК. ОАО «Татнефть» в 2003 г. приступило к производству отечественных синтетических базовых масел на основе полиолефинов. В 1997–2005 гг. НПЗ «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» и «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» завершили реконструкцию вакуумных блоков перегонки нефти и масляного производства, что позволило этим

предприятиям приступить к выпуску масел, соответствующих международным требованиям SAE.

К настоящему моменту на нефтеперерабатывающих заводах ОАО «Лукойл» выпускаются 8 марок моторных масел для бензиновых двигателей, соответствующих требованиям SF (выпускаются под единым торговым знаком Лукойл-Стандарт-Плюс-Авто), а также две марки уровня требований SG (Лукойл-Супер-Авто). Кроме того, подготовлено к серийному производству универсальное моторное масло мирового уровня качества для форсированных бензиновых двигателей легковых автомобилей с принудительным впрыском и наддувом, применяемое также для легких дизелей с турбонаддувом, причем наивысшего уровня качества SJ/CF и на полусинтетической основе (Лукойл-Люкс-Авто).

В рамках реализации целевой комплексной среднесрочной программы модернизации и развития ОАО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» (2002–2007) была разработана технология получения базового масла «Лукойл SN-150» первого сорта по ТУ 0253-037-444434–2003, которая была апробирована в ходе опытно-промышленного пробега в 2005 г. В соответствии с разработанной технологией (рис. 2) базовое масло «Лукойл SN-150» было получено путем смешения 85% мас. средневязкого с 15% мас. вязкого компонентов, прошедших все стадии производства: селективную очистку фенолом, гидроочистку и депарафинизацию. В табл. 1 приведены данные по состоянию комплекса технологических установок на 01.01.2002 г. При этом до начала опытно-промышленного пробега на установках производства смазочных масел был проведен ряд мероприятий, позволивших улучшить качество получаемых продуктов, снизить эксплуатационные расходы и повысить экологическую безопасность производства. Применение герметичных насосов, быстродействующей запорной арматуры, автоматизированных систем управления совместно с противоаварийной защитой, мониторинга за состоянием оборудования позволяет резко увеличить надежность технологической системы, уменьшить вероятность аварийного воздействия на окружающую среду, уменьшить удельные показатели на 1 т перерабатываемого сырья. Все реконструируемые объекты в соответствии с программой в плане контроля и автоматизации выполнялись с использованием современной микропроцессорной техники. Это обеспечивает долговременную безаварийную работу оборудования без постоянного присутствия обслуживающего персонала. Управление

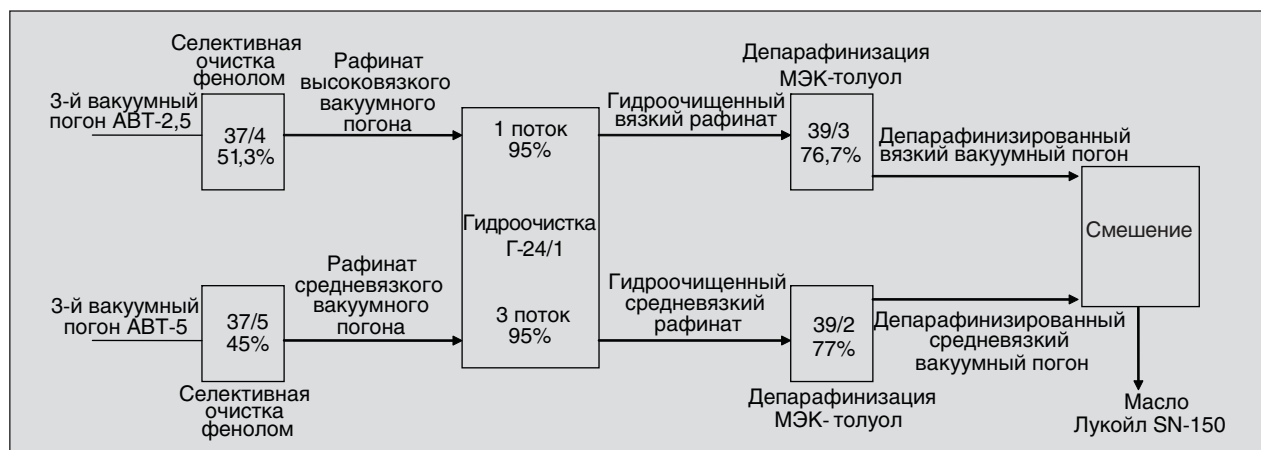


Рис. 2. Схема получения базового масла «Лукойл SN-150» (первый сорт по ТУ 0253-037-444434–2003)

технологическими процессами реконструированных установок с помощью автоматизированных распределенных систем на базе средств микропроцессорной и вычислительной техники обеспечивало: ведение технологического процесса в строго регламентированном режиме, предупреждение возникновения аварийных ситуаций при отклонении параметров от регламентированных и предельно допустимых значений, контроль за количеством и качеством поступающего сырья и отпускаемой продукцией.

Получение высококачественного средневязкого и вязкого компонентов осуществляли двумя параллельными потоками (см. рис. 2). При этом

процесс получения средневязкого компонента включал:

- глубокую селективную очистку средневязкого вакуумного погона с целью получения средневязкого рафината с показателем преломления при 60°С на уровне 1,4590–1,4600 (табл. 2);
- гидрооблагораживание средневязкого рафината в реакторе Р-3 установки гидроочистки масел и парафина Г-24 с целью получения средневязкого рафината с показателем преломления при 60°С на уровне 1,4570–1,4585 и содержанием серы на уровне 0,2–0,3% (табл. 3);
- депарафинизацию гидрооблагороженного рафината (табл. 4).

Табл. 1. Мощности установок ОАО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» по производству смазочных масел

Наименование установок	Шифр установки	Год ввода в эксплуатацию	Год реконструкции	Проектная мощность, тыс. т/год	Мощность на 01.01.2002 г., тыс. т/год
Установка деасфальтизации №1	36/1	1960		120,0	280,0
Деасфальтизация всего				120,0	280,0
Установка селективной очистки масел фенолом №2	37/1	1960	1999	96,0	239,0
Установка селективной очистки масел фенолом №4	37/1	1963	1999	96,0	246,0
Установка селективной очистки масел фенолом №5	37/2М	1966		96,0	148,0
Селективная очистка масел фенолом всего				288,0	633,0
Установка депарафинизации масел №2	39/1	1962	2001	104,0	152,8
Установка депарафинизации масел №3	39/6	1963		72,0	121,7
Установка депарафинизации масел №4	39/8М	1964		60,0	126,8
Депарафинизация всего				236,0	401,3
Гидроочистка масел	Г-24	1967	2002	240,0	368,0

Табл. 2. Технологические параметры и физико-химические характеристики сырья и продукта в процессе селективной очистки средневязкого вакуумного газойля

Показатель	Фактические данные
Технологический режим	
Колонна К-1	
Расход сырья, м ³ /ч	10–11
Соотношение сырья к растворителю	2,15–2,20
Температура, °С	70–62
Колонна К-8	
Расход сырья, м ³ /ч	14
Соотношение сырья к растворителю	1,64
Температура, °С	70–65
Выход рафината, % мас.	44–46
Качество сырья	
Вязкость кинематическая при 100°С, сСт	4,8–5,2
Критическая температура растворения, °С	61,4–63,0
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	200–204
Качество рафината	
Вязкость кинематическая при 100°С, сСт	4,19–4,29
Коэффициент рефракции при 60°С, у. е.	1,4570–1,4585
Содержание фенола, % мас.	0,003–0,005

Селективную очистку фенолом средневязкого вакуумного погона осуществляли при производительности установки по сырью 24–25 м³/ч (табл. 2). Выход рафината с установки 37/5 составлял — 45% мас., а показатель преломления рафината в течение трех суток исследований отбираемых проб изменялся в пределах 1,4570–1,4585. Среднее значение

коэффициента рефракции при 60°С соответствовало 1,4577, что значительно ниже запланированного. Гидроочистку средневязкого рафината осуществляли в реакторе Р-3 установки Г-24 при температуре 320°С, давлении 35 атм, расходе водородсодержащего газа — 4850 м³/ч со средней производительностью по сырью — 12 м³/ч (табл. 3). Выход гидроочищен-

Табл. 3. Технологические параметры и физико-химические характеристики сырья и целевого продукта установки гидроочистки Г-24 (средневязкий компонент)

Показатель	Фактические данные
Технологический режим	
Расход сырья, м ³ /ч	9–14
Расход водородсодержащего газа, м ³ /ч	4800–4900
Температура верха в реакторе Р-3, °С	320
Температура внизу К ₃ , °С	224–223
Давление в реакторе Р-3, атм	35
Выход продукта, % мас.	97
Качество сырья	
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	198–212
Цвет по шкале ЦНТ, балл	2,0–2,5
Вязкость кинематическая при 100°С, сСт	4,19–4,29
Коэффициент рефракции при 60 °С, у. е.	1,4570–1,4585
Качество рафината	
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	208–238
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	4,0–4,15
Цвет по шкале ЦНТ, балл	1
Коэффициент рефракции при 60°С, у. е.	1,4550–1,4570

Табл. 4. Технологические параметры и физико-химические характеристики депарафинизованного средневязкого компонента уст. 39/2

Показатель	Фактические данные
Технологический режим	
Расход сырья, м ³ /ч	25
Расход растворителя — начало разбавления, % об.	90–110
Расход растворителя — конец разбавления, % об.	55–60
Расход растворителя — холодная промывка, % об.	50–55
Расход растворителя в шнек, % об.	45–50
Температура фильтрации, °С	–21
Вязкость кинематическая гидроочищенного средневязкого рафината при 100°С, сСт	4,10–4,15
Выход продукта, % мас.	77
Качество продукта	
Вязкость кинематическая при 100°С, сСт	4,35–4,55
Индекс вязкости, у.е.	95–96
Цвет по шкале ЦНТ, балл	1
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	186–202
Температура застывания, °С	–19–21

ного средневязкого рафината составил — 97% мас. Коэффициент рефракции при 60°С для гидроочищенного средневязкого рафината в течение трех суток изменялся в пределах 1,4550–1,4570 при среднем значении 1,4560. Это ниже ожидаемого значения на 10 единиц в четвертом знаке. Остаточное содержание серы составляло 0,28% мас.

Депарафинизацию гидроочищенного средневязкого погона осуществляли на установке

39/2 путем охлаждения в среде смеси метилэтилкетона и толуола с последующей фильтрацией при температуре –21°С (табл. 4). Производительность по сырью составляла 25 м³/ч, выход целевого продукта соответствовал 77% мас. Температура застывания средневязкого компонента масла не превышала –20°С при индексе вязкости 95 ед. (табл. 4).

Процесс получения вязкого компонента состоял из следующих стадий:

Табл. 5. Технологические параметры и физико-химические характеристики сырья и продукта в процессе селективной очистки вязкого вакуумного погона на уст. 37/4

Показатель	Фактические данные
Технологический режим	
Колонна К-1	
Расход сырья, м ³ /ч	13–14
Соотношение сырья к растворителю	1,6–1,9
Температура, °С	70–62
Колонна К-8	
Расход сырья, м ³ /ч	14
Соотношение сырья к растворителю	1,64
Температура, °С	72–68
Выход рафината, % мас.	52–54
Качество сырья	
Вязкость кинематическая при 100°С, сСт	7,8–8,2
Критическая температура растворения, °С	61,4–63,0
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	200–204
Качество рафината	
Вязкость кинематическая при 100°С, сСт	6,9–7,2
Коэффициент рефракции при 60°С, у. е.	1,4710–1,4725
Содержание фенола, % мас.	0,002–0,004

Табл. 6. Технологические параметры и физико-химические характеристики сырья и продукта установки гидроочистки Г-24 (вязкий компонент)

Показатели	Фактические данные
Технологический режим	
Расход сырья, м ³ /ч	9–14
Расход водородсодержащего газа, м ³ /ч	4300–4900
Температура верха в реакторе Р-1, °С	320
Температура К-1, °С	224–233
Давление в реакторе Р-1, атм	35
Выход продукта, % мас.	97
Качество сырья	
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	208–212
Цвет по шкале ЦНТ, балл	2–2,5
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	6,92–7,20
Коэффициент рефракции при 60 °С, у.е.	1,4707–1,4725
Качество рафината	
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	208–212
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	6,9–7,12
Цвет по шкале ЦНТ, балл	2
Коэффициент рефракции при 60 °С, у.е.	1,4660–1,4700

- селективной очистки вязкого вакуумного погона с получением вязкого рафината с показателем преломления при 60°С согласно СТП на уровне 1,4710–1,4725 (табл. 5);

- гидрооблагораживания вязкого рафината в реакторе Р-1 установки гидроочистки масел и парафина Г-24 с целью получения вязкого рафината с показателем преломления при 60°С на уровне 1,4660–1,4700 и содержанием серы на уровне 0,5% (табл. 6);

- депарафинизации гидрооблагороженного рафината (табл. 7).

Параметры технологического режима процесса получения вязкого компонента для базового масла Лукойл SN-150 и значения показателей качества сырья и продуктов установок 37/4, Г-24, 39/3 представлены в табл. 5–7. Из данных, представленных в табл. 5–7, следует, что полученный вязкий компонент товарных масел имеет вязкость на уровне 6,9–7,5 сСт,

Табл. 7. Технологические параметры и физико-химические характеристики депарафинизованного вязкого компонента уст. 39/3

Показатель	Фактические данные
Технологический режим	
Расход сырья, м ³ /ч	20–22
Расход растворителя — начало разбавления, % об.	80–100
Расход растворителя — конец разбавления, % об.	50–60
Расход растворителя — холодная промывка, % об.	50–55
Расход растворителя в шнек, % об.	45–50
Температура фильтрации, °С	–21
Кинематическая вязкость сырья при 100°С, сСт	6,9–7,5
Выход продукта, % мас.	76,7
Качество продукта	
Вязкость кинематическая при 100°С, сСт	6,9–7,5
Индекс вязкости, у.е.	90–93
Цвет по шкале ЦНТ, балл	2
Температура вспышки в открытом тигле, °С	212–215
Температура застывания, °С	–19...–21

Табл. 8. Качество компонентов масел, использованных при приготовлении опытной партии масла Лукойл SN-150

Показатель	Норма по ТУ для Лукойл SN-150 (первый сорт)	Средневязкий компонент	Норма по ТУ для Лукойл SN-350 (первый сорт)	Вязкий компонент
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	4,5–5,5	4,55	6,7–7,5	7,956
Индекс вязкости, у. е.	Не менее 97	95	Не менее 95	90
Температура вспышки, °С	Не ниже 195	202	Не ниже 215	232
Температура застывания, °С	Не выше –15	–12	Не выше –15	–12
Испаряемость по NOACK, %	Не более 16/13	18,1	Не более 10	5,1
Содержание серы, % мас.	Не более 0,5	0,28	Не более 1,0	0,57
Коксуемость, % мас.	Не более 0,04	0,015	Не более 0,05	0,018
Цвет на колориметре ЦНТ, балл	Не более 1	1,0	Не более 2,5	1,5
Зольность, % мас.	Не более 0,005	0,0038	Не более 0,005	0,005
Содержание воды, ppm	100	79	Не более 100	33
Содержание микропримесей, % мас.		Отсутствие		

а индекс вязкости находится на уровне 90–93 пунктов.

Опытно-промышленная партия базового масла Лукойл SN-150 (466 т) была получена при смешении 85% мас. средневязкого компонента и 15% вязкого компонента товарных масел.

Значения показателей качества компонентов, использованных при приготовлении базового масла Лукойл SN-150, представлены в табл. 8.

При приготовлении опытно-промышленной партии базового масла Лукойл SN-150 было установлено, что смешение 85% средневязкого компонента с 15% вязкого компонента приводит к снижению испаряемости и увеличению индекса вязкости смеси. Это положительно сказывается

на уровне качества целевого продукта. Более низкие значения коэффициента рефракции обоих погонов по сравнению с требованиями СТП не оказывают существенного влияния на конечный результат.

Полученная опытно-промышленная партия базового масла Лукойл SN-150 отвечает всем требованиям технических условий ТУ0253–037–444434–2003 для первого сорта. Таким образом, результаты опытно-промышленного испытания показали возможность стабильного производства масла Лукойл SN-150, отвечающего требованиям мировых стандартов. Это, в свою очередь, расширяет ассортимент и сферу сбыта высококачественной продукции, в том числе в дальнем зарубежье.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

В книге изложены требования к качеству вырабатываемых и перспективных автомобильных бензинов.

Приведено краткое описание современных технологических процессов переработки нефти с целью получения бензиновых компонентов. Рассмотрено производство различных оксигенатов — высокооктановых кислородсодержащих соединений, применяемых в составе автобензинов.

Подробно охарактеризованы физические, химические и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

Рассмотрены вопросы контроля качества, транспортирования, хранения и применения автобензинов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, работников автотранспортных предприятий, а также бизнесменов, экономистов и менеджеров этих отраслей.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 192 с.

К систематизации результатов сравнительных испытаний коагулянтов при очистке воды

Г. Н. Лукашева, Д. М. Буткевич
Российский государственный университет туризма и сервиса

Повышение международных требований к охране окружающей среды и одновременный рост объемов и номенклатуры перерабатываемых нефти и нефтепродуктов диктуют необходимость разработки и внедрения новых эффективных технических решений. Современная конъюнктура мирового рынка нефти и нефтепродуктов предъявляет жесткие требования к экологической безопасности технологий переработки, транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов. Обеспечение качественно нового уровня нефтеперерабатывающих, нефтехимических и других сопутствующих (вспомогательных) технологий является одним из важнейших условий, обеспечивающих экономический и, в частности, экспортный потенциал России. Кроме того, в настоящее время особое значение приобрели исследования проблем, связанных с оценкой антропогенных воздействий на окружающую среду, а также развивающихся при этом воздействиях динамических процессов. Это связано не только с углеводородным загрязнением, и вопрос ставится шире: об уровне допустимых воздействий в целом на биосферные процессы.

Ужесточение экологических требований для сброса очищенных сточных вод ставит перед прикладной наукой задачу повышения эффективности технологий водоочистки и водоподготовки. В свою очередь, прикладная наука, исходя из накопленного опыта, может и должна сформулировать ряд проблем перед фундаментальной наукой, решение которых должно повысить эффективность прикладных исследований, открыть новые возможности для поиска новых технических решений, сократить время на их проработку и внедрение в производство.

Технологии водоочистки и водоподготовки как на теоретический фундамент опираются на коллоидную химию, основная задача которой исследование коллоидно-химических взаимодействий в дисперсных системах. Однако сложность технологических сред часто не позволяет напрямую применить к ним известные коллоидно-химические закономерности. В связи с этим постоянно возникает необходимость анализа и систематизации результатов, которые на-

капливает прикладная наука и технологическая практика.

С проблемами водоочистки и водоподготовки сталкиваются нефтеперерабатывающая и нефтехимическая отрасли. Одним из примеров решения производственной задачи, которая имеет и технологический, и экологический аспект, является работа [1]. Авторы этой работы отмечают, что большинство очистных сооружений нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов России до 90-х годов не имели флотационной очистки нефтесодержащих стоков, а там, где она была, использовались недостаточно эффективные реагенты: коагулянт – сернокислый алюминий или сернокислое железо, и флокулянт – полиакриламид (ПАА). Выполненные исследования (2003, 2004 гг., как отмечают авторы впервые) по интенсификации импеллерной флотации с использованием в качестве коагулянта полиоксихлорида алюминия (ПОХА) марки «Аква-Аурат-30» в сочетании с флокулянтом «Престол-852-ВС» показали, что одним из возможных решений комплексной задачи очистки нефтесодержащих стоков может быть использование более эффективных реагентов. Полученные авторами [1] результаты (повышение эффективности процесса импеллерной флотации по удалению нефтепродуктов с 55 до 85% и уменьшение остаточного содержания взвешенных веществ в 2–3 раза) позволили предположить, что использование реагентов «Аква-Аурат-30» и «Престол-852-ВС» позволяет получить большие хлопья с развитой поверхностью для адсорбции загрязнений из сточных вод, которые к тому же не разрушаются в зонах с высокой турбулентностью флотационных камер импеллерных флотаторов. Подобные предположения и постановка вопросов требуют более широкого рассмотрения результатов по использованию новых коагулянтов и флокулянтов в технологиях очистки воды.

В связи с широкой распространенностью технологий очистки воды с помощью реагентов имеет прямой смысл проанализировать и систематизировать опыт применения коагулянтов класса оксихлоридов алюминия в других отраслях, в частности при очистке воды для

коммунального водоснабжения. Многолетний опыт этих исследований обобщен в монографии В. Л. Драгинского и соавторов [2]. Некоторые аспекты этого опыта представляют интерес и для других отраслей. Однако к настоящему времени в этой области накоплен громадный экспериментальный материал [2–5]. Как правило, коагулянты на основе оксихлоридов алюминия (ОХА) более эффективны, чем традиционный коагулянт — сульфат алюминия (СА). Тем не менее часто СА позволяет обеспечить лучшее качество воды по сравнению с коагулянтами на основе ОХА [2]. Такая ситуация складывается при очистке воды сильно загрязненных водоисточников в периоды, когда необходимы повышенные дозы коагулянта. Как отмечают авторы [2], «на практике часто возникает вопрос: какой же коагулянт применять в данных конкретных условиях?». Таким образом, систематизация этого экспериментального материала остается до настоящего времени актуальной задачей.

Однако проанализировать с этой целью в полной мере большой объем экспериментального материала — задача практически неразрешимая. В связи с этим объем материала должен быть ограничен, например теми примерами, которые рассмотрены в [2]. Другая сторона проблемы — это то, что для объяснения технологических экспериментов по реагентной очистке воды привлекались самые различные представления, развитые в коллоидной химии [2–5], но они тем не менее не позволили разработать целостную картину процессов, происходящих при реагентной обработке воды. В связи с этим в данной работе поставлена задача: используя один из возможных подходов к объяснению коллоидно-химических взаимодействий при обработке воды коагулянтами, попытаться объяснить ряд экспериментальных данных. На данном этапе для этой цели использован подход к теоретическому описанию процесса коагуляции, сформулированный в [6] и примененный для объяснения некоторых особенностей процесса коагуляции в [7, 8]. Для этого следует кратко изложить существо данного подхода.

Соединения, которые применяются в качестве коагулянтов и флокулянтов, склонны к образованию различных полимерных структур (гетероцепные полимеры) [9–11]. Эта склонность, по-видимому, проявляется на начальных стадиях технологического процесса, а именно гидролиза и полимеризации (точнее поликонденсации). Однако, как отмечают Ю. И. Вейцер и Д. М. Минц [5], в отношении флокулянта, например активной кремневой кислоты, представле-

ния о ее структуре и процессе образования как высокомолекулярного соединения не являются общепринятыми. Различные подходы к теоретическому описанию коагуляции, а также трудности при разработке каждого из них рассмотрены Е. Д. Бабенковым [3].

Для процессов образования новой фазы классические термодинамический и кинетический подходы наиболее полно разработаны для таких характерных случаев, как кристаллизация, образование в дисперсионной среде капелек жидкости и пузырьков газа. В этих случаях критический зародыш характеризуется прежде всего тем, что его состав почти совпадает с составом равновесной макрофазы. Гидролиз коагулянта, образование ассоциатов и микроагрегатов на начальной стадии процесса приводит к рыхлым кластерным структурам, включающим значительное количество молекул дисперсионной среды — воды. Поэтому для теоретического описания коагуляции как многостадийного процесса с учетом начальных стадий образования и роста полимерных цепей и последующего формирования кластерных структур необходима дальнейшая разработка термодинамического и кинетического подходов. В работе [6] ставилась задача моделирования кинетики начальных стадий, предшествующих собственно коагуляции, т. е. гидролиза и поликонденсации с образованием линейных цепей — олигомеров. Последующее образование полимерных кластеров (линейных, двумерных и трехмерных) из олигомеров при реакциях друг с другом рассматривается как собственно коагуляция.

Процессы гидролиза и образования гидрогелей соединениями алюминия и железа (III) имеют свои специфические особенности [12]. Так, если гидролиз раствора хлорида железа (III) доведен до стадии выделения твердого вещества, то при обычной температуре устойчивым конечным продуктом является гетит $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. Первоначально осаждаются основные хлориды, которые затем переходят в гетит через стадию $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$. Осадки, образованные без нагревания при медленном гидролизе, содержат основной хлорид в течение длительного времени (месяцы). Аналогичная ситуация наблюдается при образовании коллоидных растворов, причем железо присутствует в растворе в виде мономерных гидроксохлорид-ионов, находящихся в равновесии с твердой фазой. В этом случае частицы новой фазы растут в основном за счет присоединения мономеров. Иначе проходит гидролиз солей железа (III) и сильных кислот (хлорная, азотная), не склонных к комплексообразованию,

то есть к образованию комплексных ионов типа хлорферрата (III) — $[\text{FeCl}_4]^-$, а также солей алюминия. В таких растворах в равновесии всегда присутствуют частицы различных размеров. Таким образом, для этих двух случаев на ранних стадиях протекает реакция поликонденсации — образование гетероцепных полимеров с отщеплением мономерных молекул воды, причем распределения частиц по размерам существенно различны. Это различие усугубляется по мере протекания процесса.

Для описания коагуляционной системы с позиций термодинамики необходимо знать, какие продукты гидролиза коагулянта находятся в равновесии с твердой фазой и как влияет на концентрацию этих продуктов состав раствора (исходной воды), предыстория образования твердой фазы и ее состояние (удаленность от равновесия и дисперсность на данный момент). Ответы на эти вопросы достаточно сложны, поскольку гидролизываемые формы коагулянта на начальных стадиях не образуют четко выраженной межфазной границы. В кинетическом плане существенно разрешены несколько вопросов: обратимость или необратимость элементарного акта реакции поликонденсации, кинетический порядок элементарного акта химического взаимодействия, соотношение скоростей иницирования (образование активной частицы при гидролизе иона алюминия или железа) и роста цепи (рост одномерных ядер — полимерных цепей). При моделировании эволюции системы в терминах формальной кинетики часто эти вопросы можно оставить без ответа. Так, например для описания медленной коагуляции М. Смолуховский предложил ввести в уравнение коагуляции коэффициент эффективности $\alpha \leq 1$, характеризующий долю столкновений, приводящих к образованию новых агрегатов [13]. Однако этот коэффициент может быть истолкован двояко: а) частицы встретились, но не образовали агрегат — здесь скорость диффузии достаточно велика, но скорость реакции образования агрегатов низка (кинетический контроль); если после образования агрегата его распад не происходит, тогда реакция является необратимой; б) частицы встретились и образовали агрегат, но через некоторое время он распался, то есть налицо обратная реакция; в этом случае реакция является обратимой и может рассматриваться вопрос о состоянии равновесия и скорости его достижения. Поскольку рассматриваемые системы являются сильно разбавленными, то может рассматриваться и вопрос о скорости диффузии, то есть диффузионном контроле реакции [14].

Для истолкования физического смысла коэффициента эффективности Б. В. Дерягиным [13] избран первый вариант, то есть элементарный акт образования агрегата принимался необратимым, а коэффициент эффективности столкновений фактически означал увеличение энергии активации химической реакции второго порядка в модели М. Смолуховского. С другой стороны, тот факт, что образовавшиеся хлопья коагулянта могут разрушаться гидродинамическими флуктуациями потока, требует считать, что обратная реакция при определенных условиях также имеет место. Этот аспект получил развитие в работах [7, 8].

Реакции полимеризации, согласно концепции Н. Н. Семенова [15], являются цепными. Тогда модель кинетики должна отражать тот факт, что в некоторый фиксированный момент времени для соединений железа (III), исключая соли сильных кислот, характерно присутствие в растворе мономеров и больших полимерных цепей, а для соединений алюминия — присутствие большого количества цепей промежуточной длины — олигомеров. Результат процесса будет варьироваться в зависимости от относительной скорости образования активных частиц (зародышей цепи), скорости роста полимерных цепей (линейных ядер конденсации) и объединения олигомерных цепей в полимерные. Акт непосредственно гидролиза по одному из кислотных остатков или гидролиз иона металла (Al^{3+} , Fe^{3+}) с образованием гидроксо-иона рассматривается как реакция иницирования, скорость которой зависит от ряда факторов (pH, температуры, наличия других ионов, склонных к комплексообразованию). Кинетическая модель строится на основе следующих представлений [16]: на ранних стадиях процесса исчерпание мономера происходит за счет образования димеров, тримеров, тетрамеров и олигомеров большей длины. Затем степень поликонденсации растет за счет соединения олигомерных и полимерных молекул друг с другом (стадия собственно коагуляции).

В рамках сформулированной концепции предполагается, что в объеме при смешивании раствора коагулянта с обрабатываемой водой происходит процесс гидролиза с образованием мономерной активной частицы. Формулировка кинетической модели на этой стадии предполагает выбор одного из возможных вариантов возникновения в объеме активно растущих ядер. Первый вариант — мгновенное образование ядер в начальный момент реакции. В этом случае фактически предполагается, что в системе присутствуют зародыши. Это могут быть при-

меси, содержащиеся в исходной воде. Вторым вариантом — первый кинетический порядок образования активно растущих ядер. Примеси, содержащиеся в исходной воде, здесь выступают потенциальными центрами зародышей, которые могут перейти в активно растущие ядра путем кагюло-либо активационного процесса. Третий вариант — образование ядер с возрастающей скоростью. Этот вариант отличается от второго тем, что для образования активно растущего ядра требуется осуществление последовательно нескольких стадий присоединения мономера также путем активационного процесса. Тот или иной вариант предлагается выбирать а posteriori путем сравнения эволюции одного из вариантов кинетической модели с поведением реальной системы.

На первом этапе в рамках изложенной концепции необходимо рассмотреть и интерпретировать результаты некоторых технологических экспериментов [2]. Рассматривая применение различных типов коагулянтов для очистки воды р. Волги и ее притоков, авторы [2] отмечают, что наиболее трудно процессы коагуляции протекают при низкой температуре воды в зимний период и во время весеннего паводка. Это приводит к необходимости определять эффективность различных реагентов именно в эти периоды. Исследования показали, что при очистке воды р. Волги (г. Ярославль) на качество очищенной воды в первую очередь влияет доза используемого коагулянта СА. Доза СА до 11 мг Al_2O_3 /л была недостаточной для получения качества воды по нормируемым показателям. При увеличении дозы от 11 до 15 мг/л показатели очищенной воды улучшались: цветность снижалась с 25 до 10 град.; мутность — от 0,9 до 0 мг/л; перманганатная окисляемость (далее ПО) — от 6,8 до 4,9 мг O_2 /л; остаточный алюминий — от 0,69 до 0,06 мг/л. Эффективность осветления воды при отстаивании также улучшается при увеличении дозы коагулянта. При этом величины рН и щелочности снижались в этом интервале доз коагулянта с 7,5 до 6,5 и с 2 до 1,1 мэкв/л, соответственно. Установлено, что дальнейшее увеличение дозы коагулянта более 15 мг Al_2O_3 /л практически не влияет на эффективность очистки.

Финские коагулянты AVR и ALG на основе СА дозами 12 и 14 мг Al_2O_3 /л показали те же коагуляционные свойства при очистке воды р. Волги, что и отечественный СА. Наибольшую эффективность при очистке волжской воды показали коагулянты на основе оксихлоридов алюминия (ОХА). Вода, обработанная ОХА, имела меньшую мутность, цветность и концентрацию

остаточного алюминия, чем при обработке СА (использовались коагулянты на основе ОХА, производимые ОАО «Сорбент», г. Пермь, и ОАО «Аурат», г. Москва). При использовании ОХА в меньшей степени снижаются рН воды: с 7,32 до 7,24 и щелочность — с 2,14 до 1,98–2,00 мэкв/л, чем при использовании СА: рН снижается до 6,5–6,6, а щелочность — до 1,44–1,50 мэкв/л. Эти свойства ОХА являются полезными при очистке вод с низкой щелочностью (низким щелочным резервом) и в меньшей степени приводят к повышению коррозионной активности воды.

В ходе экспериментов было установлено, что доза СА существенно влияет на осветление воды при отстаивании, цветность, ПО и концентрацию остаточного алюминия (увеличение дозы дает лучшую очистку), тогда как доза ОХА в меньшей степени влияет на процесс очистки. Мутность осветленной воды при обработке ОХА практически вдвое меньше, чем при обработке СА (при дозах обоих реагентов 14, 15 и 16 мг Al_2O_3 /л). Эффективность осветления даже при дозе ОХА 14 мг Al_2O_3 /л значительно выше, чем при дозе СА 16 мг Al_2O_3 /л. Увеличение дозы ОХА выше оптимальной (с 15 до 16 мг Al_2O_3 /л) приводит к ухудшению качества очищенной воды по остаточному алюминию: при дозе ОХА с 14 до 15 мг Al_2O_3 /л остаточный алюминий фиксируется на уровне 0,05 мг/л, а при дозе 16 мг Al_2O_3 /л — 0,20 мг/л, то есть в 4 раза выше. Для СА дозы 14 до 15 мг Al_2O_3 /л дают остаточный алюминий на уровне 0,20 мг/л, а доза 16 мг Al_2O_3 /л — менее 0,05 мг/л.

Для сравнения коагуляционной способности различных коагулянтов были поставлены эксперименты с дефицитной дозой 12 мг Al_2O_3 /л. Осветление воды при отстаивании при обработке коагулянтами на основе СА (КФ, AVR, ALG) не дало требуемой степени очистки воды. В то же время при обработке воды коагулянтами на основе ОХА даже дефицитными дозами качество воды было значительно выше по мутности, цветности, ПО и остаточному алюминию. В этих экспериментах установлено, что показатели мутности и остаточный алюминий для всех использованных коагулянтов имеют высокую корреляцию (практически 100%).

Объяснение результатов экспериментов с дефицитными дозами коагулянтов в рамках рассмотренного выше подхода может быть следующим: при дефицитной дозе коагулянта зародыши образования новой фазы (хлопьев гидролизированных форм коагулянта) образуются в малом количестве, что приводит к вяло текущей коагуляции. Это усугубляется тем, что соб-

ственных зародышей коагуляции вода содержит в малой концентрации (низкая мутность). То, что концентрация остаточного алюминия коррелирует с мутностью обработанной воды, может быть объяснено тем, что малые дозы коагулянта приводят к образованию малого числа зародышей и мелких ядер коагуляции (мелких хлопьев). То, что коагулянт AVR действует так же, как и СА, может означать, что собственных зародышей новой фазы, которые этот коагулянт содержит в форме соединений железа, недостаточно для эффективной коагуляции. Преимущество коагулянта ОХА (в рамках используемой концепции) связано с тем, что раствор ОХА является раствором неорганических олигомеров и имеет в исходной своей структуре зародыши роста хлопьев. Это приводит к тому, что присутствие частиц взвеси в исходной воде, которые играют роль зародышей роста новой полимерной (гелевой) фазы хлопьев, при использовании ОХА не является определяющим фактором, хотя и может способствовать улучшению коагуляции.

Далее в [2] сообщается, что в паводковый период оптимальная доза СА составила 16–18 мг Al_2O_3 /л, а ОХА — 10–12 мг Al_2O_3 /л, при этом только ОХА позволил обеспечить требуемое значение ПО (менее 5 мг O_2 /л): СА, КФ и AVR показали значение ПО обработанной воды около 5 мг O_2 /л, ОХА — около 4 мг O_2 /л. В этих экспериментах нет четкой корреляции между показателями мутность и остаточный алюминий. Так, СА показал следующие значения: мутность — 0,2 мг/л, остаточный алюминий — 0,5 мг/л; КФ: мутность — 0,2 мг/л, остаточный алюминий — около 0,05 мг/л; AVR: мутность — нулевая, остаточный алюминий — около 0,05 мг/л. Коагулянты на основе ОХА дали нулевые значения этих показателей.

Эти экспериментальные результаты могут быть интерпретированы так, что даже в паводок, когда, как обычно, мутность воды возрастает, этой исходной мутности оказывается недостаточно и она не обеспечивает достаточного количества зародышей коагуляции при использовании СА. Этот коагулянт коагулирует плохо, что и приводит к высокой концентрации остаточного алюминия. Коагулянт КФ коагулирует лучше, чем СА, но коагуляция не затрагивает взвесь (или затрагивает в малой степени); этот коагулянт коагулирует как бы сам по себе, что и дает меньшую концентрацию остаточного алюминия. Слабое взаимодействие этого коагулянта с частицами взвеси определяется спецификой самого КФ. Этот реагент представляет собою смесь коагулянта и флокулянта, которые взаимодействуют

между собой уже на стадии растворения. Тем самым создается ситуация, когда коагулянт не адсорбируется на частицах взвеси, которые не становятся центрами коагуляции. Хорошая коагуляция AVR, так же как и ОХА, объясняется наличием собственных зародышей для образования хлопьев.

При очистке окской воды (г. Калуга) отмечены те же закономерности, что и волжской воды [2]. Эти эксперименты могут считаться дополнительным доказательством той интерпретации, которая была предложена выше для экспериментов с волжской водой.

Ряд специфических особенностей процесса коагуляции зафиксирован при очистке воды водоисточников г. Ижевска [2]: Воткинского водохранилища и городского пруда.

Вода Воткинского водохранилища характеризуется следующими показателями: цветность изменяется от 20 до 50 градусов в течение года (минимальные значения приходятся на зимний период); мутность воды — невысокая, в среднем составляет 0,5–2 мг/л и большую часть года не превышает 1,5 мг/л, а в паводковый период достигает максимальных значений — 5 мг/л. В отдельные периоды года отмечается повышенное содержание марганца — до 4 ПДК (в среднем от 0,05 до 0,42 мг/л), а содержание железа фиксируется на уровне ПДК. В воде этого водоисточника присутствует значительное количество органических загрязнений: ПО достигает 13 мг O_2 /л (в среднем — 9–11 мг O_2 /л), показатель БПК₅ изменяется от 0,05 до 5 мг O_2 /л (максимальное значение наблюдается в зимний период, из-за замедления биологических процессов, и существенно выше тех требований, которые предъявляются к водоисточнику). Кроме того, наблюдается фенольное загрязнение (фенольный индекс достигает значения 0,017 мг/л) и загрязнение нефтепродуктами (до 0,19 мг/л).

При очистке воды Воткинского водохранилища (лето 1997 г.) лучшие результаты по осветлению воды при отстаивании показал коагулянт AVR (доза 8 мг Al_2O_3 /л) с флокулянт ПАА (доза — 0,1 мг/л). Коагулянт AVR, основную часть которого составляет СА, дополнительно содержит 0,3% железа; он эффективен при очистке маломутных вод. Этот коагулянт показал также лучшие результаты по удалению органических соединений — максимальное снижение цветности и ПО (по этим показателям к нему близок коагулянт КФ, однако он менее эффективен по показателю мутности). Аналогичные эксперименты были проведены при использовании различных коагулянтов в сочетании с финским

анионным флокулянтom А-321. В этих экспериментах лучшие результаты были получены при использовании коагулянта AVR. По показателю цветности к нему близок коагулянт КФ, однако этот коагулянт уступал AVR по показателю ПО. Преимущество коагулянта ОХА перед СА, ALG, PAX и КФ не установлено, и все эти коагулянты были близки по эффективности.

Таким образом, вода Воткинского водохранилища характеризуется невысокой мутностью, но высоким содержанием органических соединений, в том числе класса фенолов, а также присутствием нефтепродуктов. Коагулянт AVR, содержащий 0,3% Fe в форме соединений, показал хорошую коагулирующую способность по отношению к воде данного класса, поскольку, по нашему предположению, в его составе уже имеются зародыши роста новой фазы. Более того, наличие соединений железа приводит к тому, что именно они в определенной степени исключают вредное воздействие органических соединений, блокирующих собственно процесс коагуляции. Известно [17], что в зависимости от интенсивности взаимодействия поверхности коллоидных частиц с дисперсионной средой влияние неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на коллоидные системы оказывается различным даже в качественном отношении. Так, ПАВ при малых их концентрациях в системе не повышают гидрофильность гидроксида железа (III) и уменьшают устойчивость гидрозоля к действию электролитов. Это уменьшение недостаточно для перехода $Fe(OH)_3$ в класс гидрофобных, то есть термодинамически неустойчивых коллоидов. Это связывают с промежуточным характером золя $Fe(OH)_3$, образующего частицы с достаточно высокой гидрофильностью. При больших концентрациях неионогенные ПАВ вызывают коагуляцию золя $Fe(OH)_3$. Возможно, аналогичная ситуация может наблюдаться и в случае $Al(OH)_3$ и с другими ПАВ.

Коагулянт КФ показал плохие результаты по мутности, но хорошие по цветности и ПО. Это опять же связано со спецификой этого коагулянта, отмеченной ранее (взаимодействие этого коагулянта с частицами взвеси слабое). В то же время этот коагулянт, по-видимому, хорошо сорбирует органические соединения. Однако именно это может привести к тому, что хлопья коагулянта, включающие органические соединения, являются небольшими, плохо осаждаются и дают дополнительный вклад в мутность очищенной воды.

То, что коагулянты ОХА, СА, ALG, PAX и КФ показали практически одинаковые результаты

можно объяснить следующим образом: коагулянты СА, ALG, PAX и КФ показали такие результаты, из-за малой исходной мутности, то есть в воде присутствовало малое число зародышей образования новой фазы. Это приводит к вяло текущей коагуляции и, кроме того, образовавшиеся, но не выросшие до значительных размеров хлопья блокируются адсорбированными органическими соединениями, что практически исключает коагуляцию на поздних стадиях. Плохие результаты, показанные ОХА, свидетельствуют в пользу того, что хотя этот коагулянт и имеет собственные зародыши роста новой фазы, но на начальных стадиях роста хлопьев, когда они еще малы, адсорбция органических соединений приводит к тому, что на поверхности хлопьев блокируются активные центры «сращивания» и хлопья остаются в коллоидном состоянии, то есть имеют весьма малый размер, и поэтому не осаждаются. Этот эффект аналогичен коллоидной защите, а также подобен проявлению структурно-механического фактора устойчивости [17, 18].

При проведении сравнительных исследований в паводок (1998) для воды Воткинского водохранилища получены следующие результаты [2] (доза коагулянта — 6 мг Al_2O_3 /л, доза — ПАА 0,2 мг/л): по мутности наиболее эффективны AVR и СА (ОХА имеет один из наихудших показателей), по цветности максимальную эффективность продемонстрировали СА, ОХА, AVR, КФ и ALG), по остаточному алюминию наибольшую эффективность показали СА и ОХА. Таким образом, в этих экспериментах зафиксировано отсутствие корреляции между мутностью и остаточным алюминием, то есть в данном случае для ОХА корреляция вообще обратная.

По предположению коагулянт ОХА показал наихудшие результаты в связи с тем, что собственных активных центров коагуляции (зародышей образования новой фазы) мало, из-за невысокой дозы, поэтому плохо идет коагуляция с примесями — гетерокоагуляция. В то же время этих центров вполне достаточно для собственной коагуляции — гомокоагуляции. Этим можно объяснить отсутствие корреляции между показателями мутности и концентрацией остаточного алюминия. Кроме того, это может быть также связано с тем, что небольшое содержание органических соединений класса ПАВ может приводить в одних случаях к повышению устойчивости золей к агрегации, а при большем их содержании, наоборот, к потере устойчивости по отношению к агрегации и последующей коагуляции. Здесь, по-видимому, можно предложить следующее объяснение: органические соединения оказы-

вают разное влияние на две части коллоидной системы — на исходную взвесь так, что происходит ее стабилизация как коллоидной системы, а на гидролизованные формы коагулянта так, что происходит их дестабилизация. В связи с этим реакционный объем как бы разбивается на две не взаимодействующие друг с другом системы (или слабо взаимодействующие).

Другим источником водоснабжения г. Ижевска является городской пруд, расположенный в черте города. На качество воды влияют не только природные загрязнения, но и сточные воды ряда предприятий, находящихся в непосредственной близости от пруда, и поверхностные стоки с прилегающей городской территории. Прудовая вода характеризуется сравнительно небольшой цветностью — от 15 до 45 градусов, которая в паводок увеличивается и достигает 60–70 градусов. Мутность воды колеблется от 0,4 до 7 мг/л, но в основном не превышает 2 мг/л. Прудовая вода имеет достаточно высокую концентрацию аммонийного азота, которая в среднем составляет 0,4–0,5 мг/л, а в паводковый период достигает 0,7–2,8 мг/л. Органические соединения по показателю ПО фиксируются на уровне от 5 до 13 мг O_2 /л, а в среднем — 7–9 мг O_2 /л; периодически отмечаются повышенные концентрации нефтепродуктов — 0,20–0,26 мг/л. Концентрация марганца изменяется в широких пределах: от 0,05 до 0,80 мг/л; максимальные концентрации наблюдаются в зимний и весенний периоды (с января по апрель), когда содержание кислорода в воде минимальное из-за льда.

Результаты экспериментов с прудовой водой и различными коагулянтами показали, что эффективность осветления воды падает в ряду AVR, OXA, CA, ALG и КФ, причем лучшую кинетику отстаивания демонстрирует AVR, в дозах как 7 мг Al_2O_3 /л, так и 8 мг Al_2O_3 /л; другие же изученные коагулянты аналогичную скорость отстаивания показывают только при дозе 8 мг Al_2O_3 /л, тогда как при дозе 7 мг Al_2O_3 /л наблюдается очень медленное отстаивание. Наиболее эффективное удаление органических соединений по показателю ПО дает применение коагулянтов КФ и OXA: КФ обеспечивает снижение ПО до 5,1 мг O_2 /л, а CA — только до 7,2 мг O_2 /л. Минимальную концентрацию остаточного алюминия позволяют получить коагулянты КФ и OXA: 0,4 мг/л, тогда как применение CA — 0,8 мг/л, на этот же уровень позволяют выйти коагулянты AVR и ALG.

Результаты экспериментов по кинетике коагуляции можно объяснить следующим образом: поскольку применение коагулянта AVR дает хорошую кинетику коагуляции и, как следствие,

большую скорость отстаивания в дозах 7 и 8 мг Al_2O_3 /л, то это может быть связано с высокой концентрацией собственных зародышей новой фазы. Коагулянт AVR является аналогом CA и поэтому при гидролизе, так же, как и CA, дает поверхность хлопьев с высокой адсорбционной емкостью по органическим соединениям. Это приводит к тому, что имеющиеся в воде органические соединения не могут в полной мере при адсорбции блокировать активные группы на поверхности хлопьев на начальных временах процесса и тем самым не могут сильно влиять на ход коагуляции на последующих стадиях при укрупнении хлопьев. Другие коагулянты, кроме OXA, при дозе 7 мг Al_2O_3 /л демонстрируют плохую кинетику (малую скорость) за счет того, что они не имеют, как AVR, некоторого исходного «запаса» зародышей роста новой фазы. Коагулянт OXA также демонстрирует плохую кинетику при дозе 7 мг Al_2O_3 /л, но по другой причине. Хотя собственные центры формирования роста новой фазы в его растворе имеются, но при дозе 7 мг Al_2O_3 /л их недостаточно для коагуляции, поэтому коагулянт в виде мелких хлопьев не осаждается и остается в воде. Доза коагулянта OXA 8 мг Al_2O_3 /л обеспечивает только коагуляцию на начальных стадиях процесса (отсюда низкая концентрация остаточного алюминия). Последующие стадии коагуляции, в ходе которых должны формироваться крупные хлопья из мелких, блокируются органическими соединениями.

То, что в этих экспериментах зафиксированы хорошая кинетика коагуляции и быстрое осаждение хлопьев при использовании коагулянта AVR противоречит данным по концентрации остаточного алюминия: эта концентрация высока для коагулянтов CA, AVR и ALG. Объяснение этому факту может быть следующее. В ходе коагуляции часть хлопьев не успевает блокироваться адсорбированными органическими соединениями и образует крупные хлопья. Другая же часть блокируется органическими соединениями и в виде мелких хлопьев, уже не способных к коагуляции, остается в воде в виде коллоидных примесей, которые могут не давать вклад в показатель мутности. Таким путем формируется широкое распределение хлопьев по размерам. Естественно, что проведение подобного рода экспериментов, особенно изменение этого распределения во времени, могло бы дать важную и в теоретическом, и практическом отношении информацию. В то же время результаты технологических экспериментов не всегда удается объяснить. Так, если органические вещества блокируют малые хлопья коагулянта AVR, то почему этого не происходит с

ОХА? Предположительно это может быть связано со спецификой органических примесей этой воды, в которой содержится значительное количество аммонийного азота. Этот вопрос должен быть рассмотрен более подробно и совместно с анализом влияния на коагуляцию флокулянтов различных классов и органических примесей воды, которые также должны быть классифицированы. По крайней мере, для обнаружения закономерностей коагуляции при содержании органических соединений различных классов должны быть привлечены специально подобранные для этого экспериментальные данные. Однако некоторый результат от проведенного выше рассмотрения имеется, и он касается того, что для теоретической оценки эффективности коагулянтов необходимо иметь информацию по коллоидно-химическим взаимодействиям гидролизованных форм коагулянта с органическими соединениями различных классов. Цель подобного анализа должна быть следующей: выяснить, какие органические соединения дают

эффект стабилизации коллоидной системы, а какие и в каких концентрациях дают противоположный эффект. При этом важная роль принадлежит также электролитам, присутствующим в воде в виде ионных примесей.

Таким образом, рассмотрение незначительной части результатов технологических экспериментов по очистке воды коагулянтами с определенных теоретических позиций, представляющих развитие процесса коагуляции как прохождения некоторых стадий со своей собственной кинетикой и на ход которых по-разному влияют примеси обрабатываемой воды, т. е. стадий формирования зародыша новой фазы, перехода зародышей в активно растущие за счет присоединения мономеров ядра первичной стадии коагуляции (точнее поликонденсации), захвата малых растущих ядер большими ядрами при их диффузионном и турбулентном блуждании по реакционному объему, позволило проследить некоторые закономерности.

Литература/

1. Колесников С. И., Яблонский А. В., Колесников А. А., Мелехов Р. В. Особенности применения полиоксихлорида алюминия для интенсификации процесса импеллерной флотации // Технологии нефти и газа. — 2007. — № 1. — С. 62–64.
2. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. — М., 2005. — 576 с.
3. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. — М.: Наука, 1977. — 355 с.
4. Кульский Л. А., Строкач П. П. Технология очистки воды. — Киев: Вища школа, 1981. — 327 с.
5. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. — М.: Стройиздат, 1984. — 200 с.
6. Лукашев Е. А. Моделирование кинетики ассоциативных реакций в начальной стадии гидролиза коагулянта // Химия и технология воды. — 1992. — Т. 14. — № 9. — С. 658–666.
7. Лукашев Е. А., Моисеев А. В., Драгинский В. Л. Образование, рост и разрушение хлопьев коагулянта при очистке природных вод. Математическая реконструкция процесса // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. — 2004. — № 3. — С. 37–46.
8. Моисеев А. В., Драгинский В. Л., Лукашев Е. А. Образование, рост и разрушение хлопьев коагулянта при очистке природных вод. Результаты эксперимента // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. — 2004. — № 4. — С. 3–12.
9. Ray N. H. Inorganic polymers. — London: Acad. press., 1978. — 174 p.
10. Черкинский Ю. С. Химия полимерных вяжущих веществ. — Л.: Химия, 1967. — 224 с.
11. Gimblett F. G. R. Inorganic polymer chemistry. — London: Butterworths, 1963. — 452 p.
12. Реми Г. Курс неорганической химии: в 2-х т. — М.: Мир, 1972. Т. 1. — 824 с., т. 2. — 836 с.
13. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. — М.: Наука, 1987. — 398 с.
14. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых процессов. — М.: Химия, 1986. — 288 с.
15. Семенов Н. Н. Цепные реакции. — М.: Наука, 1986. — 535 с.
16. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. — М.: Химия, 1978. — 319 с.
17. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
18. Щукин Е. Д., Перцов А. А., Амелина Е. А. Коллоидная химия. — М.: МГУ, 1982. — 352 с.

Возможные пути снижения последствий термоокислительных каталитических превращений вязкостных присадок в загущенных маслах

А. В. Дементьев, А. С. Меджибовский, А. В. Куцев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Загущенные масла, в том числе моторные, в условиях эксплуатации претерпевают различного рода термоокислительные превращения, приводящие к снижению исходной вязкости масел. Полагают, что повышение термоокислительной стабильности загущенных масел возможно, в частности, путем использования более стойких к деструкции полимеров, а также путем применения синтетических продуктов в качестве основ [1]. Вместе с тем считается, что полимеры характеризуются худшей приемистостью в синтетической основе по сравнению с нефтяным маслом [2].

Учитывая некоторую неоднозначность оценки, с одной стороны, а также важность данного показателя как эксплуатационной характеристики загущенных масел — с другой, представилось необходимым проанализировать возможные пути повышения стойкости полимерных присадок к различного рода термоокислительным каталитическим превращениям.

С целью наиболее полного моделирования реальных условий поведения масел, в частности моторных, их термоокислительные превращения изучались в динамических условиях.

В качестве вязкостных присадок были выбраны типичные полимеры, широко используемые для получения современных масел, и в частности моторных (табл. 1).

Для получения наиболее полного представления о поведении полимеров, а также адаптации полученных результатов к современной практике их поведение было изучено одновременно в нефтяной — НМ ($\nu_{100} \sim 6,4$ мм²/с) и синтетических основах СМ₁ ($\nu_{100} \sim 4,0$ мм²/с) и СМ₂ ($\nu_{100} \sim 6,4$ мм²/с). Указанные основы загущались исследуемыми полимерами до вязкости ($\nu_{100} =$

13,5–14,5 мм²/с). Обозначение полученных таким образом образцов представлено в табл. 2.

В процессе эксперимента оценивались как поверхностные, так и объемные свойства масел. При этом первые из указанных определялись процессами, протекающими на границе раздела фаз, а вторые — в объеме. Для загущенных масел определялись электрофизические показатели — электропроводность и потенциал электризации. Данные показатели определялись как для исходных масел, включая основы, так и для тех же масел после их выдержки в контакте с катализатором в течение 10 мин при температуре 240°C [3].

Роль катализаторов выполняли металлы железо (Fe) и алюминий (Al), представляющие собой, как правило, наиболее типичные материалы технических объектов, например ДВС, и в частности их ЦПГ. Выбор высокой температуры определялся необходимостью моделирования рабочего режима масла в двигателе.

В процессе экспериментальных исследований установлено, что воздействие на системы высоких температур даже в течение непродолжительного времени приводит к заметному изменению их состояния. В частности, наблюдается существенная потеря вязкости загущенных масел, в наибольшей степени заметная для тех, которые получены на синтетических основах (табл. 3). При этом последние также по-разному влияют на потерю вязкости масла в целом.

Потенциал электризации (E) характеризует развитие процессов, протекающих на границе раздела фаз. К их числу, в частности, относятся адсорбция ПАВ из объема, гетероадагуляция с образованием различного рода адсорбционных слоев, химические реакции жидкой среды с

Табл. 1. Обозначение и характеристика полимеров, используемых в качестве вязкостных присадок к маслам

Обозначение	Строение, состав	Молекулярная масса
A	Этилен-пропиленовый сополимер линейного типа	60 000
B	Этилен-пропиленовый разветвленный сополимер	100 000
C	Звездообразный гидрированный полиизопрен	260 000
D	Этилен-пропиленовый сополимер линейного типа	150 000

Табл. 2. Обозначение исследованных масел

Образец	Состав
1	Нефтяное масло – НМ
2	НМ+А
3	НМ+В
4	НМ+С
5	НМ+D
6	Синтетическое масло – СМ ₁
7	СМ ₁ +А
8	СМ ₁ +В
9	СМ ₁ +С
10	СМ ₁ +D
11	Синтетическое масло – СМ ₂
12	СМ ₂ +А
13	СМ ₂ +В
14	СМ ₂ +С
15	СМ ₂ +D

металлической поверхностью с образованием химически модифицированных слоев и т. д. (табл. 4).

Для исходных нетермостатированных загущенных нефтяных масел потенциал электризации на обоих металлах существенно отличается от основы, что свидетельствует о протекании межфазных процессов с образованием на твердой поверхности соответствующих адсорбционных слоев. При этом во всех случаях при комнатной температуре величина E положительна.

После термостатирования нефтяных масел E заметно меняется. Это характерно как для базового, так и для загущенных масел. Причем на Al он становится преимущественно отрицательным, в то время как на Fe сохраняет положительное значение.

Для базового масла изменение потенциала электризации ΔE напрямую связано с появлением продуктов термоокислительных превращений. При этом на СМ₁ и СМ₂ ΔE более существенно, чем на НМ, что свидетельствует о

появлении в синтетических основах заметного количества ПАВ.

В общем случае введение полимерной присадки в основу отражается на величине E , что связано с достаточно высокой поверхностной активностью вязкостных присадок. Это, в частности, особенно заметно для НМ и при использовании Fe в качестве адсорбента. На Al данный эффект менее заметен.

На синтетических основах как для Fe, так и для Al граничный эффект в загущенных маслах проявляется в меньшей степени.

Термостатирование изменяет соотношение ПАВ в объеме, что, следовательно, приводит к появлению интенсивного развития гетерогенных процессов и изменению, таким образом, потенциала электризации.

Добавление полимера в масло приводит к изменению электропроводности основы; величина этого изменения зависит от химического состава и строения загущающей присадки. Так, например, после термостатирования загущенных НМ за исключением образца, содержащего в своем составе полимер С, электропроводность снижается. Причем этот эффект проявляется после контактирования образца как с Fe, так и с Al.

После термостатирования загущенных масел на СМ₁ электропроводность также снижается за исключением масла, приготовленного с использованием полимера С (табл. 5).

Полученные результаты в целом свидетельствуют о том, что полимер С проявляет активное действие преимущественно в объеме, в то время как полимер А — на границе раздела фаз.

В общем случае электропроводность зависит от величины заряда носителя, а также числа и подвижности последних. При адаптации этого условия к масляным растворам вязкостных присадок следует отметить, что на величину электропроводности влияет строение полимеров, их молекулярная масса, индекс полидисперсности, а также химический состав основы. Величина электропроводности исходных (нетермостатированных) масел не зависит от типа используемого

Табл. 3. Изменения вязкости базовых и загущенных на их основе масел после каталитического термостатирования (240°С : 10 мин) в присутствии разных катализаторов

Основа	Изменение вязкости масел (Δv_{40} , %) в присутствии полимеров									
	–		А		В		С		D	
	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
НМ	7,2	7,4	-11,1	-8,9	-8,0	-4,5	-6,5	3,7	-11,6	-14,2
СМ ₁	0,4	-0,8	-53,6	-52,3	-43,2	-43,1	-47,0	-43,1	-45,6	-44,9
СМ ₂	-4,7	-3,8	-40,0	-40,9	-41,4	-33,0	-46,2	-46,4	-40,4	-38,2

Табл. 4. Потенциал электризации базовых и загущенных на их основе масел при различных температурах в присутствии различных катализаторов (Fe; Al)

Образец	Потенциал электризации E, В			
	20°C		240°C	
	Fe	Al	Fe	Al
1	4,5	2,0	5,4	-0,1
2	11,7	5,8	-3,3	8,5
3	16,5	3,9	6,1	-1,8
4	23,2	4,3	9,2	-9,5
5	11,0	6,8	13,5	-2,4
6	0,5	-0,9	6,2	-7,4
7	1,7	-0,2	-3,9	-4,0
8	1,0	0,6	5,3	3,7
9	5,4	2,0	9,6	2,6
10	9,2	1,9	-0,9	4,7
11	0,3	-0,8	3,2	13,5
12	0,7	-0,7	3,1	-1,3
13	1,5	-0,1	1,3	0,5
14	0,6	-0,7	2,6	1,6
15	0,9	-3,7	1,5	-0,6

катализатора (Fe, Al) и является исключительно объемной характеристикой системы, снижающей свое значение в случае использования более очищенной масляной основы. Иными словами, для однотипных по строению полимеров переход на менее очищенную основу способствует росту электропроводности загущенного масла, по-видимому, вследствие увеличения числа носителей заряда.

Табл. 5. Электропроводность базовых и загущенных масел при различных температурах в присутствии разных катализаторов (Fe, Al)

Образец	Электропроводность $\chi \cdot 10^{10}$, C _{им}			
	20°C		240°C	
	Fe	Al	Fe	Al
1	15,6	15,6	6,7	2,8
2	1,8	1,8	4,6	0,5
3	5,7	5,7	1,9	0,8
4	1,0	1,0	8,1	3,3
5	4,3	4,3	2,5	2,3
6	0,1	0,1	0,4	3,2
7	0,1	0,1	0,3	0,5
8	0,2	0,2	1,9	0,9
9	1,3	1,0	3,6	2,8
10	0,9	0,9	0,6	1,4

Одновременно необходимо отметить, что при прочих равных условиях индекс полидисперсности вносит больший вклад в значение электропроводности по сравнению с молекулярной массой. В свою очередь, при одинаковом значении индекса полидисперсности величина электропроводности загущенного масла возрастает по мере снижения молекулярной массы используемого полимера.

Следует отметить, что, с одной стороны, при кажущейся близости состава и строения некоторых полимеров различия в их поведении может быть связано с наличием возможных технологических примесей и отличиям в молекулярно-массовом распределении. С другой стороны, электрофизические показатели могут служить в том числе индикатором или характеристикой чистоты полимеров и степени соответствия фактического состава заявленному.

Повышение стабильности загущенных масел оценивалось путем изменения их состава, выраженного в корректировке основы и в сочетании вязкостных присадок с определенными ПАВ. С этой целью, в частности, было изучено действие детергентов. Выбор этих присадок определялся тем обстоятельством, что они представляют наиболее распространенный класс функциональных присадок к моторным маслам и являются обязательным компонентом последних.

Изменение химического (компонентного) состава основы оказывает положительное влияние на стойкость загущенных масел к термоокислительным превращениям, о чем, в частности, свидетельствует переход с СМ₁ на СМ₂ (см. табл. 3). Наиболее отчетливо, однако, это проявляется на

Табл. 6. Значение показателей смеси масел обр. 2+обр. 7 (1:1) до и после ее термостатирования в присутствии разных катализаторов

Показатели	Значение показателей	
	Fe	Al
Электропроводность $\chi \cdot 10^{-10}$, C _{им}		
при 20°C	0,82	0,82
после термостатирования при 240°C	8,1	2,84
Потенциал электризации E, В		
при 20°C	4,5	-0,5
после термостатирования при 240°C	2,5	6,9
D _c	0,24	0,24
D _x	0,04	0,035
Изменение вязкости Δv_{40} , %	-13,9	-5,5

Табл. 7. Эффективность действия присадок по стабилизации вязкости загущенных масел при термоокислительном каталитическом воздействии (катализатор AI)

Масло	Эффективность действия по стабилизации вязкости, %
АФБ	0
АСфК	0
АСфК+ДТФЦ	0
АСлК	97

примере полимера при смешении синтетической и нефтяной основы обр. 2 и обр. 7 в соотношении 1:1 (табл. 6).

Как следует из таблицы, добавление к синтетической основе нефтяного масла повышает стойкость загущающей присадки к термоокислительным каталитическим воздействиям. При этом значения контролируемых показателей смеси не аддитивны значениям составляющих ее масел. В большей степени на поведение смеси оказывает влияние нефтяное масло.

При оценке влияния детергентов на примере обр. 7 было изучено влияние алкилфенольной бариевой (АФБ), алкилсульфонатной кальциевой (АСфК), алкилсалицилатной кальциевой (АСлК) присадок, а также сочетания АСфК с дитиофосфатом цинка (ДТФЦ). Детергенты вводились в масло в количестве 3%, а ДТФЦ — 2%. Результаты анализов приведены в табл. 7, из которой следует, что АСлК эффективно стабилизирует вязкость загущенного масла, в то время как другие детергенты в чистом виде или в смеси с ДТФЦ достаточно инертны.

Исходя из изложенного выше повышение стабильности загущенных масел к термоокислительным каталитическим воздействиям достигается как регулированием компонентного состава основы, так и добавлением к маслу соответствующих ПАВ, к числу которых, в частности, относятся типичные функциональные присадки. При этом присадки объемного действия проявляют большую эффективность, чем присадки, фокусирующие свое действие на границе раздела фаз.

Из двух исследованных способов повышения термоокислительной стабильности загущенных масел использование присадок следует считать наиболее предпочтительным, поскольку сочетание синтетической и нефтяной основ приводит к ухудшению вязкостно-температурных характеристик конечного продукта.

Следует иметь в виду, что применительно к маслам ранее корректировка тех или иных показателей достигалась, как правило, использованием соответствующих функциональных присадок. Это приводило к увеличению в масле общего содержания ПАВ и необходимости оценки их совместимости. Поэтому с практической точки зрения в целях унифицированного подхода важно определить полнофункциональность типичных присадок к маслам, в частности, возможность их использования в качестве стабилизаторов термолиза загущенных масел. В перспективе при изучении данного вопроса следует первоначально проверить преимущественно известные функциональные присадки к маслам.

Литература

1. Каплан С. З., Радзевенчук И. В. Вязкостные присадки и загущенные масла. — Л.: Химия, 1982. — 136 с.
2. Лашхи В. Л., Фукс И. Г. Коллоидная стабильность композиций присадок в смазочных маслах. — М: ЦНИИТЭНефтехим, 1988. — 73 с.
3. Шор Г. И. Механизм действия и экспресс оценка качества масел с присадками. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1996. — 110 с.

Вниманию специалистов!

Б. П. Туманян

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В книге рассматриваются основные методики, приборы и установки, применяемые для испытания нефтей и нефтепродуктов в научно-исследовательских, учебных и заводских лабораториях, а также при изучении процессов нефтепереработки. Представлены схемы лабораторных установок, приборов, узлов и деталей.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья и применением нефтепродуктов, может быть полезна специалистам отраслей нефтегазового комплекса

М.: Издательство «Техника», 2006. — 160 с.

Новые представления о составе и строении нефтяных дисперсных систем

Л. М. Петрова, Н. А. Аббакумова, Р. А. Кемалов, Г. В. Романов
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН,
Казанский государственный технологический университет

В практике транспортировки и переработки нефтей, а также при получении нефтепродуктов со специфическими свойствами широко используются теоретические представления о нефтяных дисперсных системах (НДС). Постоянно отмечается важность учета коллоидно-химических свойств нефтей также и в процессе их добычи, однако экспериментальные данные, позволяющие оценить влияние на подвижность НДС ее состава и строения отдельных структурных образований — сложных структурных единиц (ССЕ) и дисперсионной среды (ДС), отсутствуют [1, 2, 3].

Для восполнения отсутствующих данных проведено изучение компонентного состава и релаксационных свойств более подвижных нефтей девонских отложений (образцы 1–6, $\mu = 14\text{--}53$ сСт) и менее подвижных нефтей каменноугольных отложений (образцы 7–12, $\mu = 46\text{--}92$ сСт).

На основе данных компонентного состава долю ССЕ по отношению к дисперсионной среде (табл. 1) оценивали как содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) относительно суммарного содержания фракции н.к.–200°C и масляных углеводородов (УВ). При оценке состава ССЕ исходили из того, что ядро ССЕ состоит из асфальтенов (А), а сольватная оболочка — из смол (С). Можно также рассчитать долю внутренней и внешней сольватных оболочек как отношение содержания соответственно спиртобензолных смол ($C_{\text{сп-б}}$) и бензолных смол ($C_{\text{б}}$) к содержанию САВ.

По данным ЯМР эти параметры оценивали как отношения населенности протонов фаз (P_i),

различающихся молекулярной подвижностью (T_{2i}). Релаксационные зависимости нефтей представлены двумя-тремя фазами. Для каждой из фаз определены время спин-спиновой релаксации T_{2i} и концентрация (населенность) протонов P_i . В трехфазных системах выделенные фазы характеризуют компоненты нефти соответственно высокой a , средней b и низкой c молекулярной подвижности. Исходя из представлений о составе НДС нефтяных остатков [4], фазу a можно соотнести (табл. 1) с дисперсионной средой, фазу b — с сольватной оболочкой ССЕ, а фазу c — с ее ядром. В двухфазных системах фаза a соответствует дисперсионной среде, а фаза b — ССЕ. Соотношение ССЕ и дисперсионной среды оценивали как отношение суммарной населенности протонов фаз b и c к населенности протонов фазы a или населенности протонов фазы b к населенности протонов фазы a . Долю ядра и сольватной оболочки в ССЕ рассчитывали в виде отношения населенности протонов соответственно фаз c и b к суммарной населенности протонов фаз b и c .

По данным компонентного состава (рис. 1) отличительной особенностью НДС нефтей с низкой подвижностью по сравнению с НДС более подвижных нефтей является повышенная доля ССЕ в дисперсионной среде (0,51–0,55 против 0,27–0,4). В составе ССЕ меньше компонентов приходится на ядро (0,1–0,15 против 0,13–0,24) и больше — на сольватную оболочку (0,85–0,91 против 0,77–0,87).

По данным импульсной ЯМР-спектроскопии установлено (рис. 1), что доля ССЕ в дисперсион-

Табл. 1. Состав НДС по данным компонентного состава и импульсной ЯМР-спектроскопии

По данным компонентного состава	По данным ЯМР спектроскопии	
Сложная структурная единица (ССЕ)		
ССЕ = (А+С)/УВ Ядро (Яд): Яд = А/ССЕ Сольватная оболочка (Со): Со = С/ССЕ	ССЕ = (P _b + P _c)/P _a Ядро (Яд): Яд = P _c /(P _b + P _c) Сольватная оболочка (Со): Со = P _b /(P _b + P _c)	ССЕ = P _b /P _a
Дисперсионная среда (ДС):		
ДС = УВ	ДС = P _a	ДС = P _a

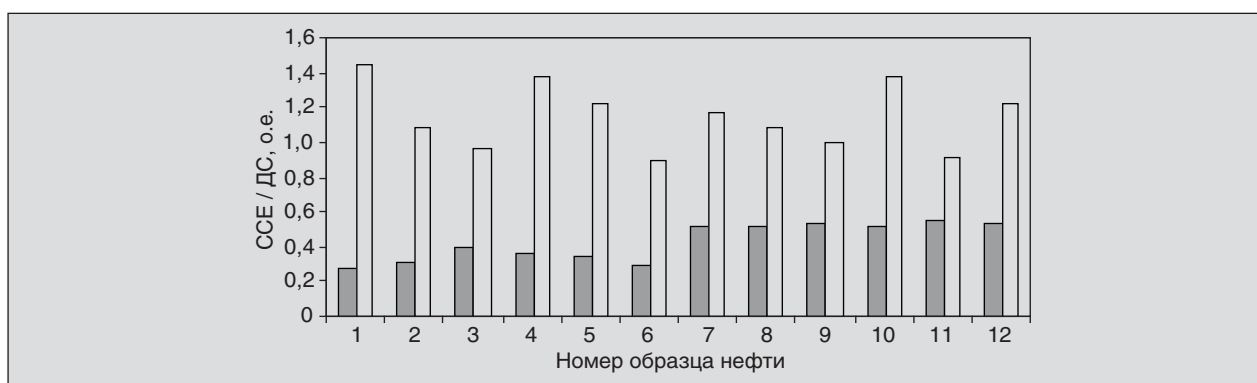


Рис. 1. Распределение ССЕ в дисперсионной среде НДС по данным компонентного состава нефтей (первый столбик) и ЯМР (второй столбик)

ной среде выше, чем при использовании результатов компонентного состава, что объясняется следующим. Состав НДС по данным компонентного состава соответствует максимальной степени упорядоченности структурных элементов системы, что является невозможным для реальных нефтяных дисперсных систем. Кроме этого, в соответствии с существующими представлениями [3], в нефтях смолисто-асфальтенового типа ССЕ является элементарной составляющей ассоциативных комбинаций (АК). Таким образом, данные ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о переходе части компонентов дисперсионной среды в состав ССЕ и о формировании из ССЕ ассоциативных комбинаций — локальных структурных образований, связанных некоторым нежестким образом (трехфазные системы), либо через прослойки (двухфазные системы).

В составе ассоциативных комбинаций по данным ЯМР (рис. 2) закономерность такая же, как в составе ССЕ по данным компонентного состава: у менее подвижных нефтей меньше ядро (0,15–0,3 против 0,32–0,46) и больше сольватная оболочка (0,78–0,85 против 0,53–0,63).

Отличительной особенностью НДС (см. рис. 1) является то, что доля ассоциативных комбинаций (0,92–1,38 против 0,72–1,43) не оказывает существенного влияния на снижение подвижности. Тем не менее у нефтей каменноугольных отложений выше вязкость и ниже амплитуда спин-спиновой релаксации, которая служит мерой молекулярной подвижности (табл. 2).

Для выяснения причин такого несоответствия изучены особенности строения компонентов структурных образований НДС. Общим в строении средней молекулы компонентов нефтей девонских и каменноугольных отложений по данным ИК-спектроскопии является наличие парафиновых и ароматических структур. По соотношению оптических плотностей поглощения $(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$ рассчитана доля парафиновых структур относительно ароматических или алифатичность (Ал). На основе этого параметра рассчитаны коэффициенты сродства строения соседних структурных образований НДС (см. табл. 2). Коэффициенты сродства включают три структурных параметра — метиленовые группы с числом атомов в цепи более четырех,

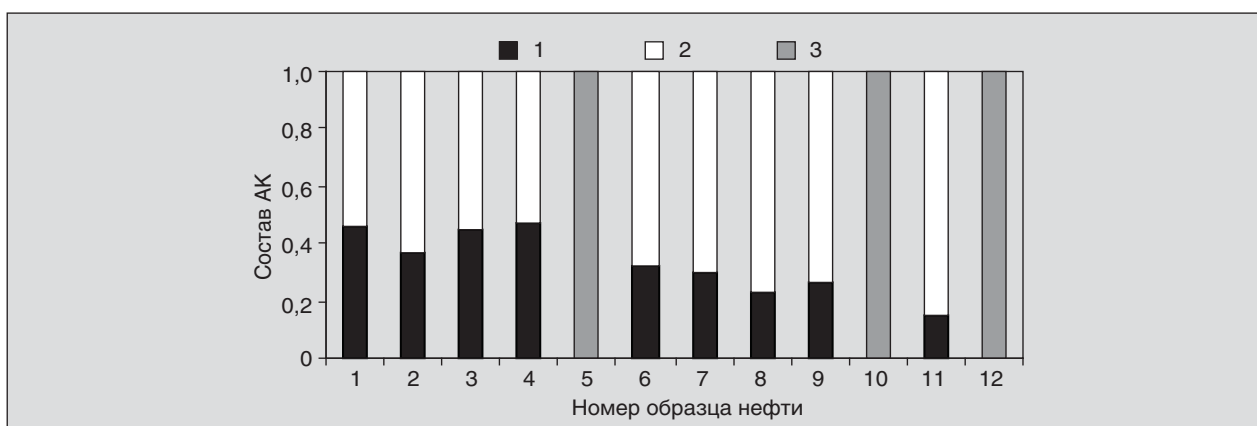


Рис. 2. Доля ядра (1) и сольватной оболочки (2) в АК по данным ЯМР-спектроскопии; АК (3)

Табл. 2. Коэффициенты сродства строения компонентов НДС

№ образца	Подвижность НДС (амплитуда, %)	Сродство компонентов НДС, %		
		K_{M-C6}	$K_{C6-Ccп-6}$	$K_{Ccп-6-A}$
1	73,9	28,6	56,3	76,7
2	74,6	27,7	60,6	66,5
3	86,7	39,3	57,6	75,8
4	76,2	38,9	54,3	72,6
5	44,2	33,7	53,1	72,4
6	73,8	41,5	55,9	75,8
7	42,3	60,3	42,6	71,0
8	29,0	49,4	51,2	72,9
9	32,6	47,0	48,9	69,6
10	36,4	57,3	41,9	81,1
11	45,0	47,8	47,7	68,1
12	22,1	45,9	58,8	70,5

метильные группы и ароматические структуры, поэтому являются представительными параметрами:

$K_{M-C6} = Al_{C6}/Al_M \cdot 100\%$ — сродство строения внешней сольватной оболочки и масляных компонентов дисперсионной среды;

$K_{C6-Ccп-6} = Al_{C6}/Al_{Ccп-6} \cdot 100\%$ — сродство строения внешней и внутренней сольватных оболочек;

$K_{Ccп-6-A} = Al_{Ccп-6}/Al_A \cdot 100\%$ — сродство строения внутренней сольватной оболочки и ядра.

В НДС нефтей девона наиболее близки по строению компоненты ядра и внутренней сольватной оболочки. Степень сродства компонентов внутренней и внешней сольватных оболочек ССЕ

ниже, а внешней сольватной оболочки и масляных компонентов дисперсионной среды — наименьшая. Степень сродства компонентов НДС увеличивается в ряду $K_{M-C6} < K_{C6-Ccп-6} < K_{Ccп-6-A}$.

В НДС нефтей каменноугольных отложений наиболее близкими по строению являются также компоненты ядра и внутренней сольватной оболочки. Степень сродства строения внешней и внутренней сольватных оболочек ССЕ, а также компонентов внешней сольватной оболочки ССЕ и дисперсионной среды приблизительно одинакова. Степень сродства компонентов НДС изменяется в ряду $K_{M-C6} \approx K_{C6-Ccп-6} < K_{Ccп-6-A}$. Единственной отличительной особенностью нефтей с низкой подвижностью является более высокая степень сродства компонентов внешней сольватной оболочки и дисперсионной среды. В результате дисперсионная среда в большей степени участвует в структурировании НДС, что приводит к уменьшению степени дисперсности системы и снижению ее подвижности.

Таким образом, в составе НДС и подвижных и менее подвижных нефтей присутствуют ассоциативные комбинации, доля которых может превышать долю дисперсионной среды. Низкая молекулярная подвижность НДС не зависит от соотношения вклада ассоциативных комбинаций и дисперсионной среды. Она связана с низкой дисперсностью системы, как можно судить по высокой доле сольватной оболочки в составе ассоциативных комбинаций. Увеличение сольватной оболочки связано с иммобилизацией масляных компонентов дисперсионной среды вследствие 50%-ного сродства их строения со строением бензольных смол внешней сольватной оболочки.

Литература

1. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 224 с.
2. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. — М.: Химия, 1998. — 448 с.
3. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
4. Кемалов А. Ф., Фахрутдинов Р. З., Прокопьев В. П. и др. Способ определения группового состава нефтяных остатков. А. С. СССР №1583823, МКИЗ G 01 №27/72.

Вниманию специалистов!

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. Излагаются основные гипотезы происхождения нефти.

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

Применение аминопроизводных соединений алкенилянтарного ангидрида в качестве антифрикционных присадок к буровым растворам

Н. С. Маркова, Р. С. Магадов, Л. А. Магадова,
Н. М. Николаева, Н. Н. Ефимов, И. В. Ибатуллина
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ЗАО «Химеко-ГАНГ»

Для повышения смазочных свойств промывочных жидкостей с целью профилактики затяжек и прихватов бурильной колонны, а также снижения износа опор и зубьев долота, деталей, узлов бурового оборудования, инструментов применяются смазочные добавки. Введение их в буровые растворы способствует:

- 1) повышению работоспособности шарошечных и алмазных долот;
- 2) снижению износа нагруженных узлов бурового оборудования;
- 3) уменьшению коэффициента трения металла по породе;
- 4) снижению липкости корок на стенках скважины.

Таким образом, при использовании смазочных добавок увеличивается проходка на долото и возрастает механическая скорость бурения, увеличиваются сроки работы деталей и узлов бурового оборудования и инструментов, а также улучшаются технологические условия проводки скважины [1].

В последние годы смазочные добавки для буровых растворов из ряда вспомогательных веществ специального назначения, как они ранее классифицировались, уверенно переходят в состав основных реагентов. В первую очередь это вызвано тем, что для бурения наклонных, сильно искривлённых и горизонтальных скважин, где потенциально велики энергозатраты на преодоление силы трения колонны труб о стенки скважины, огромное значение придается смазывающей способности буровых растворов [2].

Цель данной работы — исследовать улучшение смазочных свойств бурового раствора при использовании в качестве компонента смазывающей буровой добавки различных аминопроизводных соединений алкенилянтарного ангидрида. Определить зависимость экспериментально полученных значений коэффициента трения, взятого за основной показатель, характеризующий смазывающую способность промывочной жидкости, от структуры аминопроизводных соединений алкенилянтарного ангидрида [3].

Проконтролировать влияние смазочных добавок на пенообразование. Способность к пенообразованию оценивать по разности плотности исходной суспензии и суспензий с разными видами и разными концентрациями смазочных добавок, при этом расхождение не должно превышать 20 кг/м³. В синтезах аминопроизводных алкенилянтарного ангидрида были использованы: первичные амины, диамин и этаноламины, различающиеся молекулярной массой и строением. Образцы получали при различных условиях проведения реакций.

Материалы и методы

Синтезированы аминопроизводные соединения алкенилянтарного ангидрида различные по химическому строению, состав которых подтвержден методом ИК-спектроскопии.

Для синтезированных образцов определена: растворимость в воде, низкомолекулярных спиртах и углеводородах.

Измерение коэффициента трения проводили на тестере предельного давления и смазывающей способности 111-00 «OFITE» (США). Метод заключается в определении величины силы трения, необходимой для обеспечения скольжения тест-блока и тест-кольца из закаленной стали, относительно друг друга в среде исследуемого раствора, с заданной скоростью 60 об/мин и силой прижатия 150 фунтов-дюйм.

Величину силы трения каждой пробы i -го исследуемого раствора $F_{\text{ТР}1}$ и $F_{\text{ТР}2}$ рассчитывали как среднее арифметическое значений по формуле (1) и округляли до первого знака после запятой:

$$*F_i = \sum F_i / 5, \quad (1)$$

где $*F_i$ — среднее арифметическое значение силы трения порядковой пробы, фунт; $\sum F_i$ — сумма пяти значений силы трения, фунт.

Значения коэффициента трения i -го исследуемого раствора $\phi_{\text{ТР}1}$ и $\phi_{\text{ТР}2}$ рассчитывали по формуле (2) и округляли до третьего знака после запятой:

Табл. 1. Влияние химической структуры аминопроизводных алкенилянтарного ангидрида на смазывающие свойства бурового раствора

Состав раствора	ρ , кг/м ³	$\phi_{\text{тр}}$
Исходная суспензия	1045	0,422
Исходная суспензия + 0,5% об. (АЯА+ДМЭА+ТЭА)	1019	0,228
Исходная суспензия + 1% об. (АЯА+ДМЭА+ТЭА)	996	0,177
Исходная суспензия + 1,5% об. (АЯА+ДМЭА+ТЭА)	904	0,134
Исходная суспензия + 0,5% об. (АЯА+ДЭА)	1037	0,219
Исходная суспензия + 1% об. (АЯА+ДЭА)	1023	0,187
Исходная суспензия + 1,5% об. (АЯА+ДЭА)	1017	0,152
Исходная суспензия + 0,5% об. (АЯА+МЭА)	1044	0,162
Исходная суспензия + 0,5% об. (АЯА+МЭА)	1040	0,071

$$\phi_{\text{Тр}i} = F_{\text{Тр}i}/100, \quad (2)$$

где $\phi_{\text{Тр}i}$ — коэффициент трения порядковой пробы; $F_{\text{Тр}i}$ — значение силы трения, соответственно $F_{\text{Тр}i1}$ и $F_{\text{Тр}i2}$, фунт; 100 — сила прижатия тест-блока к тест-кольцу, обеспечиваемая конструкцией тестера, при условии установки крутящего момента по динамометрическому ключу 150 фунт-дюйм.

В опытах использовалась суспензия Зырянского бентонита 7,86% (8,2%) марки ПБМБ.

Результаты и их обсуждение

Изучено влияние на коэффициент трения бурового раствора аминопроизводных соединений алкенилянтарного ангидрида. Результаты представлены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что добавление аминопроизводных соединений алкенилянтарного ангидрида в буровой раствор значительно снижает коэффициент трения. Это свидетельствует об улучшении смазочных свойств промывочной жидкости. При добавлении 0,5, 1 и 1,5% об. аминопроизводного алкенилянтарного ангидрида на основе диметилэтанолamina и триэтанолamina коэффициент трения принимает значения 0,228, 0,177, 0,134, соответственно. При этом увеличение концентрации приводит к снижению плотности бурового раствора, из-за пенообразования, поэтому подача данного аминопроизводного в большем количестве считается нецелесообразной. Аминопроизводное соединение алкенилянтарного ангидрида на основе диэтанолamina показало аналогичные результаты при концентрации 0,5, 1 и 1,5% об.: значение коэффициента трения 0,219, 0,187, 0,152, плотность бурового раствора также значительно понижается при использовании больших концентраций аминопроизводного. Аминопроизводное алкенилянтарного ангидрида на основе диметилэтанолamina при концентрации

0,5% об. практически не понижает плотность бурового раствора. Образец алкенилянтарного ангидрида и моноэтанолamina также не дает сильного различия в плотностях исходного бурового раствора и промывочной жидкости с добавкой 0,5% об. аминопроизводного. При этом коэффициент трения равен 0,162 и 0,071, соответственно. В ходе дальнейших исследований предполагается использовать большие концентрации, что, возможно, приведет к еще большему снижению коэффициента трения при незначительном изменении плотности.

Изучено влияние на коэффициент трения бурового раствора аминопроизводных соединений алкенилянтарного ангидрида в качестве компонента смазочной добавки на основе олеиновой кислоты. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что концентрацию 0,04% об. аминопроизводных соединений алкенилянтарного ангидрида можно считать оптимальной, так как коэффициент трения становится значительно ниже, чем у исходной суспензии, а дальнейшее увеличение концентрации аминопроизводного соединения алкенилянтарного ангидрида приводит к пенообразованию. Следует отметить непригодность образца на основе алкенилянтарного ангидрида, диметилэтанолamina и триэтанолamina из-за сильного пенообразования.

Изучено влияние на коэффициент трения бурового раствора аминопроизводных соединений алкенилянтарного ангидрида в качестве компонента композиции смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, оксаля и феноксаля. Результаты представлены в табл. 3.

Анализируя данные по коэффициенту трения в ряду АЯА + ТЭА, АЯА+ ДМЭА + МЭА, можно сделать следующие выводы:

Табл. 2. Влияние химической структуры аминокпроизводных алкенилянтарного ангидрида в качестве компонента смазочной добавки на основе олеиновой кислоты на смазочные свойства бурового раствора

Состав раствора	ρ , кг/м ³	$\phi_{тр}$
Исходная суспензия Зырянского бентонита 7,86% марки ПБМБ	1052	0,422
Исходная суспензия + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты	1025	0,124
Исходная суспензия + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,04% об. (АЯА+ДМЭА+ТЭА)	978	0,093
Исходная суспензия + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,08% об. (АЯА+ДМЭА+ТЭА)	982	0,065
Исходная суспензия + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,12% об. (АЯА+ДМЭА+ТЭА)	997	0,059
Исходная суспензия Зырянского бентонита 7,86% марки ПБМБ + 1% об. основы смазочной добавки 0,04% об. (АЯА+ТЭА+ДМЭА)	1030	0,087
Исходная суспензия + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,08% об. (АЯА+ТЭА+ДМЭА)	999	0,076
Исходная суспензия + 1% об. основы смазочной добавки 0,12% об. (АЯА+ТЭА+ДМЭА)	967	0,062
Исходная суспензия + 1% смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,04% об. (АЯА+ТЭА+МЭА)	1030	0,069
Исходная суспензия + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,08% об. (АЯА+ТЭА+МЭА)	1000	0,070
Исходная суспензия Зырянского бентонита 7,86% марки ПБМБ + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,12% об. (АЯА+ТЭА+МЭА)	955	0,061
Исходная суспензия + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,04% об. (АЯА+ТЭА+ДЭА)	1041	0,065
Исходная суспензия + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,08% об. (АЯА+ТЭА+ДЭА)	1039	0,075
Исходная суспензия + 1% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, содержащей 0,12% об. (АЯА+ТЭА+ДЭА)	1034	0,071

Табл. 3. Влияние химической структуры аминокпроизводных алкенилянтарного ангидрида в качестве компонента смазочной добавки на основе олеиновой кислоты, оксаля и феноксола на смазочные свойства бурового раствора

Состав раствора	ρ , кг/м ³	$\phi_{тр}$
Исходная суспензия	1052	0,422
Исходная суспензия + 0,5% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты и оксаля, содержащей 0,04% об. (АЯА+ТЭА)	1049	0,056
Исходная суспензия + 0,5% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты и оксаля, содержащей 0,08% об. (АЯА+ТЭА)	1052	0,062
Исходная суспензия + 0,5% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты и оксаля, содержащей 0,12% об. (АЯА+ТЭА)	1052	0,068
Исходная суспензия + 0,5% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты и оксаля, содержащей 0,04% об. (АЯА+МЭА)	1052	0,048
Исходная суспензия + 0,5% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты и оксаля, содержащей 0,08% об. (АЯА+МЭА)	1052	0,043
Исходная суспензия + 0,5% об. основа смазочной добавки + 0,12% об. (АЯА+МЭА)	1052	0,041
Исходная суспензия + 0,5% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты и оксаля, содержащей 0,04% об. (АЯА+ДМЭА)	1052	0,086
Исходная суспензия + 0,5% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты и оксаля, содержащей 0,08% об. (АЯА+ДМЭА)	1051	0,090
Исходная суспензия + 0,5% об. смазочной добавки на основе олеиновой кислоты и оксаля, содержащей 0,12% об. (АЯА+ДМЭА)	1049	0,095

1. Наиболее сильное влияние на снижение коэффициента трения оказывает компонент АЯА + МЭА.

2. Следует отметить, что все композиции с аминопроизводными АЯА не приводят к пенообразованию.

3. Для использования в качестве антифрикционной присадки к смазывающей добавке для бурового раствора достаточно вводить 0,04% об. представленных композиций.

Возможно, улучшение смазочных свойств бурового раствора при введении в него исследуемых поверхностно-активных веществ достигается за счет адсорбции их на частицах глины. Причем при адсорбции полярная (гидрофильная) часть молекулы концентрируется на поверхности глины, а углеводородные радикалы направлены наружу, поэтому глина становится гидрофобной и приобретает смазочные свойства [4].

Более детальные исследования синтезированных соединений для улучшения смазочных свойств буровых растворов продолжаются.

Выводы

1. На основе алкенилянтарного ангидрида синтезирован ряд аминопроизводных соединений, использованных в качестве антифрикционных присадок в смазочных добавках различного состава.

2. Изучена способность синтезированных образцов улучшать смазочные свойства буровых растворов.

3. Определено, что оптимальная концентрация ряда образцов в смазочной добавке составляет 0,04% об., при этом аминопроизводные алкенилянтарного ангидрида понижают коэффициент трения в среднем на 36% по сравнению с базовой присадкой на основе олеиновой кислоты.

4. Наиболее эффективно снижает коэффициент трения из всех исследованных образцов аминопроизводное соединение на основе алкенилянтарного ангидрида и моноэтаноламина при их индивидуальном использовании и в композициях смазывающих добавок.

Литература

1. Зарипов С. З. Лабораторный контроль при бурении нефтяных и газовых скважин. — М.: Недра, 1977. — 192 с.
2. А. с. 791769 СССР, МКИ С 10L 1/26. Топливная композиция. Заявл. 11.07.79; опубл. 15.04.83.
3. Бармотин К. С. Разработка смазочных добавок с повышенными антиприхватными свойствами для бурения и ликвидации прихватов при строительстве скважин. — Краснодар, 2007.
4. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Тетерина Л. Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. — М.: Химия, 1978. — 301 с.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам катализаторов, способам производства носителей, катализаторов и контролю их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

В книге представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 450 с.

Образование бензальдегида и малеинового ангидрида на ванадий-молибденовых катализаторах при окислении толуола

И. С. Томский, М. В. Вишнецкая, И. Е. Федотов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Процессы окисления ароматических углеводородов кислородом воздуха вызывают повышенный интерес в силу своей экологической и экономической целесообразности и позволяют получать целый ряд таких важных продуктов нефтехимии, как ангидриды органических кислот, альдегиды, кислоты.

Большой интерес вызывает малеиновый ангидрид. Его значительная часть используется в качестве сырья для получения полиэфирных смол. Также малеиновый ангидрид используется в производстве алкидных смол, служит сырьем для производства тетрагидрофурана, тетрагидрофталевого ангидрида, пленок и синтетических волокон, фармацевтических препаратов, мощных средств, пластификаторов, малеиновой, янтарной, фумаровой и яблочной кислот, ряда химических препаратов для сельского хозяйства, таких как регуляторы роста растений (гидразит малеиновой кислоты), дефолиантов, инсектицидов и фунгицидов, присадок и стабилизаторов для топлив и масел.

В различных областях промышленности широко применяются ароматические карбоновые кислоты: одноосновная (бензойная), двухосновные (фталевые) и многоосновные (тримеллитовая и пиромеллитовая).

Бензойная кислота используется для получения фенола. Кроме того, имеется метод ее переработки в капролактамы, а также в ароматические дикарбоновые кислоты. Широко применяется в производстве красителей, пластификаторов, бензилхлорида, пероксида бензила, в фармацевтической и парфюмерной промышленности, а также для консервации кормов и пищевых продуктов. Также может быть использована при приготовлении смазок, способных работать длительное время в подшипниках качения при больших скоростях и высоких температурах.

Автором [1] был проведен ряд экспериментов, целью которых было установление наиболее активного катализатора окисления толуола в бензальдегид. Были исследованы оксиды молибдена, ванадия, меди, марганца, кобальта, свинца и железа. В результате было установлено, что наибольшие количества (при одинаковых усло-

виях) бензальдегида (выход 23%) образуются на MoO_3 , несколько меньшие (выход 16%) на V_2O_5 ; все прочие изученные оксиды оказались активны лишь в полном окислении (выход бензальдегида — не более 3%).

Также среди наиболее полных исследований превращения толуола на массивных оксидах металлов было проведено Жерменом [2]. В случае оксидов V_2O_5 и MoO_3 наибольшим выходом характеризовался бензальдегид (40–60%), продукты полного окисления (до 40%) и целый спектр других продуктов (бензойная кислота (5–15%), малеиновый и фталевый ангидриды (5–10%), а также бензол, антрахинон, бензохинон (суммарный выход — не более 1%).

В каталитическом окислении толуола Андерсон [3] предполагает три параллельных маршрута реакций. Первый наиболее важный маршрут начинается с окисления по боковой углеводородной цепи толуола и только затем окисляется бензольное кольцо. Следовательно, такие продукты, как бензальдегид и бензойная кислота, свидетельствуют о протекании мягкого парциального окисления, в то время как наличие в продуктах малеинового ангидрида и оксидов углерода свидетельствует о протекании глубокого окисления. Второй маршрут начинается так же с атаки по метильной группе, но идет с последующей конденсацией ароматического кольца, далее идет доокисление продуктов, ведущее к первому маршруту протекания реакций. Третий маршрут окисляет ароматическое ядро.

Естественно, что при рассмотрении методов прямого окисления углеводородов молекулярным кислородом особенно актуальным становится вопрос о природе активных частиц, принимающих участие в окислительных превращениях. В частности, в целом ряде работ [4–6] были развиты представления о возможном участии в этих реакциях молекул кислорода в электронно-возбужденном состоянии. Однако экспериментальные исследования в этом направлении проводились, главным образом, в условиях низкотемпературного гомогенного катализа.

Весь накопленный экспериментальный и теоретический материал по селективному паро-

фазному каталитическому окислению толуола, а также о способности катализаторов, активных в парциальном окислении толуола, генерировать активные формы молекулярного кислорода свидетельствует о наличии некоторых корреляций. В особенности это касается катализаторов парциального окисления толуола на основе ионов таких переходных металлов, как ванадий и молибден. Но до настоящего времени не было проведено систематических исследований природы активных частиц, принимающих участие в генерации синглетного кислорода при парциальном окислении ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах.

Парциальное окисление толуола проводили на индивидуальных оксидах ванадия, молибдена и смешанных оксидах (молярные соотношения $V_2O_5:MoO_3 = 3:1; 3:2; 2:3$ и $1:3$). Образцы оксидов V_2O_5 и MoO_3 готовили термическим разложением соответственно метаванадата и метамолибдата аммония при температуре $400-500^\circ C$ в течение 5 ч. Двойной оксид $V_2O_5:MoO_3$ готовили сосаждением из насыщенного водного раствора метаванадата и метамолибдата аммония, взятых в необходимом соотношении с последующим термическим разложением аналогично индивидуальным образцам. Полученные образцы пресовали в таблетки, дробили и отбирали фракцию частиц с диаметром $0,25-5,0$ мм.

Каталитические исследования проводили на лабораторной установке с изотермическим трубчатым реактором проточного типа с рабочим объемом 3 см^3 со стационарным слоем катализатора в интервале температур $300-500^\circ C$ при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья по жидкости $0,5-1\text{ ч}^{-1}$. Образцы оксидов металлов ($0,25-0,5\text{ г}$) помещали в реактор в смеси с измельченным кварцем ($1,5-3\text{ г}$).

Толуол в реактор подавался в смеси с воздухом (соотношение $C_7H_8:O_2$ в паровоздушной смеси $1:10$ мол.), скорость подачи газовой смеси $90-120\text{ мл/мин}$.

Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе «Cambridge GC95» (ДИП, капиллярная колонка, 50 м , FFAP). Газовую фазу анализировали на хроматографе «Кристаллюкс 4000» (катарометр, 5 м , активированный уголь). Анализ малеинового ангидрида и бензойной кислоты проводили растворением полученных продуктов в воде с последующим титрованием на титраторе АТП-02 $0,1\text{ М}$ раствором $NaOH$.

Окисление толуола в присутствии кислорода воздуха на исследуемых катализаторах протекало с образованием бензальдегида (БА), бензойной кислоты (БК), малеинового ангидрида (МА) и оксидов углерода (CO_x).

Помимо этих продуктов, в качестве примесей были зарегистрированы: бензохинон, антрахинон и др. (вследствие незначительных количеств, в дальнейшем их вклад в состав продуктовой смеси учитываться не будет).

На рис. 1, а приведена зависимость активности оксида ванадия в окислении толуола при различных температурах. Как видно из этих данных, выход малеинового ангидрида растет с температурой, достигая максимального значения при $400^\circ C$, далее при увеличении температуры происходит его падение. Количество бензальдегида максимально при $300^\circ C$, а уже при $500^\circ C$ его выход равен нулю.

На рис. 1, б показана зависимость активности оксида молибдена при различных температурах реакции. Видно, что с увеличением температуры увеличивается и выход бензальдегида. Малеиновый ангидрид на этом катализаторе не образовывался.

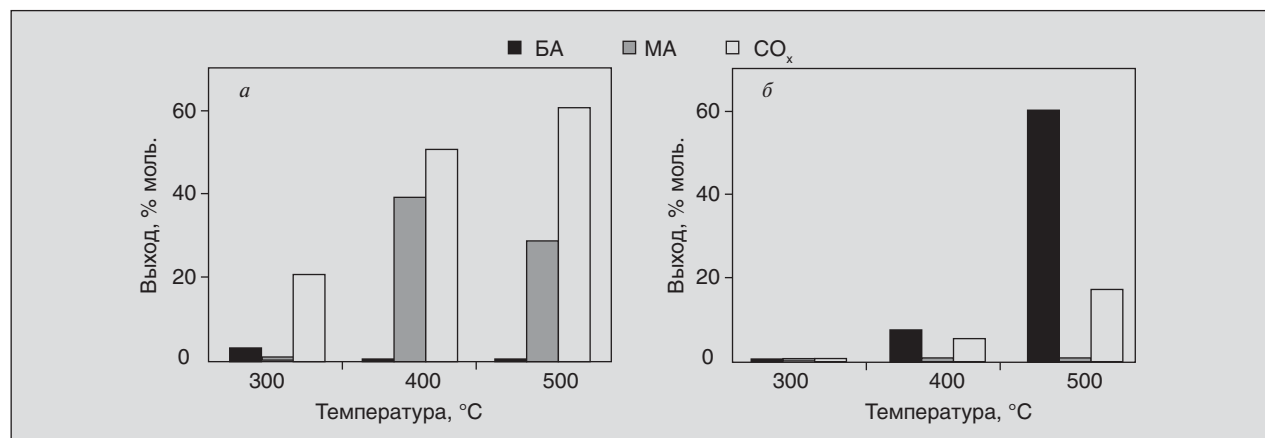


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов окисления толуола от температуры реакции на V_2O_5 (а) и MoO_3 (б)

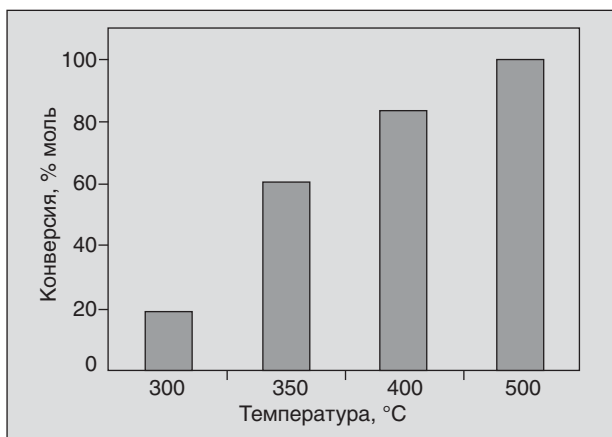


Рис. 2. Зависимость конверсии толуола от температуры на $V_2O_5:MoO_3$ (1:3)

Таким образом, при окислении индивидуальными оксидами получаются принципиально разные продукты: на MoO_3 окисление проходит по боковой цепи, в то время как на V_2O_5 окисление реализуется по бензольному кольцу.

Повышение конверсии толуола на образцах $V_2O_5:MoO_3$ (рис. 2) происходит в интервале 350–450°C, и при 500°C конверсия достигала 100% моль.

Введение в MoO_3 25% моль оксида ванадия приводит к повышению выхода БА при 300°C, где он достигает максимального значения. Увеличение температуры, в отличие от чистого оксида молибдена, снижает выход БА в 5 раз (рис. 3) и в то же время приводит к появлению МА.

Аналогичные закономерности были получены и для остальных смешанных оксидов (рис. 4–5).

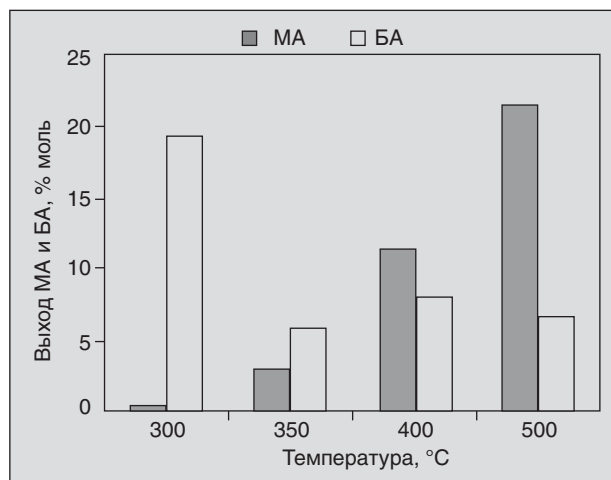


Рис. 3. Зависимость выхода малеинового ангидрида и бензальдегида от температуры на $V_2O_5:MoO_3$ (1:3)

Как видно из данных рис. 4, введение V_2O_5 во всех случаях увеличивает конверсию толуола, причем образцы с содержанием оксида ванадия 60% моль и более по величине конверсии фактически не отличаются от чистого оксида.

Выход МА на смешанных оксидах начинается с 350°C. Максимальное значение эта величина получена для образца, содержащего 60% моль оксида ванадия, она в два раза больше, чем для чистого оксида ванадия. Как и в случае конверсии толуола, образцы с содержанием оксида ванадия 60% моль и более напоминают V_2O_5 по характеру изменения выхода МА в зависимости от температуры: выход МА растет в интервале температур 300–400°C, достигая максимального значения при 400°C, а при 500°C уменьшается.

Выход МА на образцах с меньшим содержанием оксида ванадия увеличивается с повышением температуры.

Селективность по МА для образцов с малым содержанием оксида ванадия (рис. 6, а) увеличивается с повышением температуры; для образцов с содержанием оксида ванадия более 50% моль она максимальна при 400°C, а далее начинается процесс полного окисления толуола, и селективность по МА снижается.

Селективность всех смешанных оксидов по бензальдегиду с повышением температуры снижается (рис. 6, б). Однако с увеличением содержания оксида молибдена в образцах падение селективности по БА замедляется: для образцов с содержанием оксида молибдена менее 60% моль селективность равна нулю при 400°C для MoO_3 (20% моль) и при 450°C для MoO_3 (40%

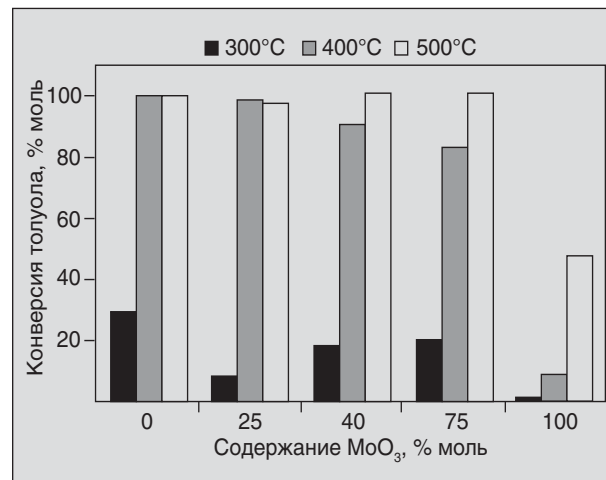


Рис. 4. Зависимость конверсии толуола от соотношения оксидов $V_2O_5:MoO_3$ при различных температурах

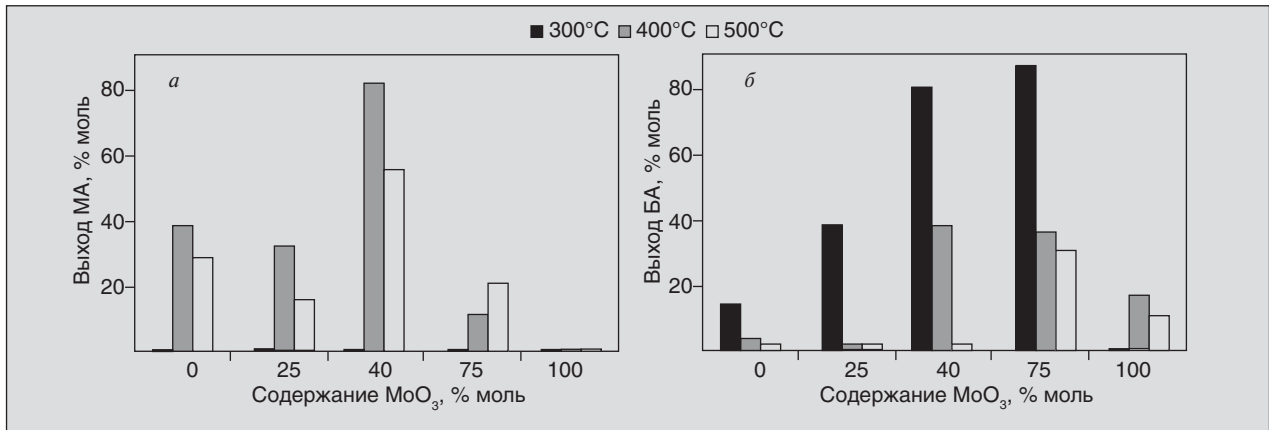


Рис. 5. Зависимость выхода малеинового ангидрида (а) и бензальдегида (б) от соотношения оксидов $V_2O_5:MoO_3$ при различных температурах

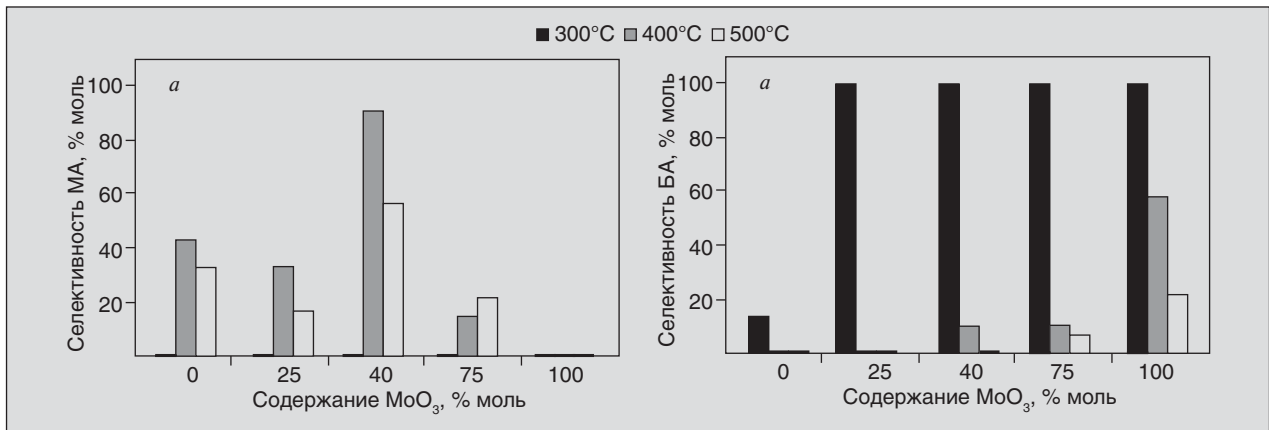


Рис. 6. Зависимость селективности по малеиному ангидриду (а) и бензальдегиду (б) от температуры для $V_2O_5:MoO_3$

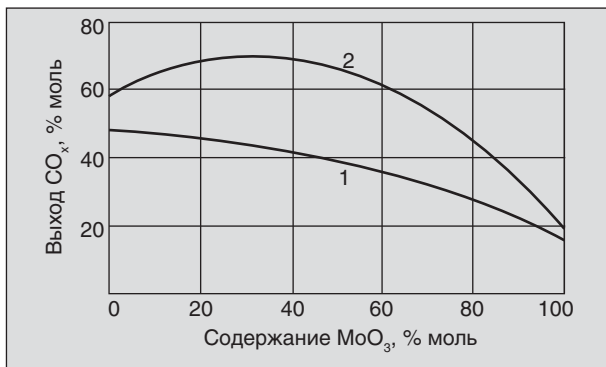


Рис. 7. Зависимость выхода CO_x от температуры на оксидах $V_2O_5:MoO_3$

моль). Для образцов с содержанием MoO_3 более 60% моль даже при 500°C селективность составляет 5–10% моль.

На рис. 7 представлены данные выхода CO_x для образцов с разным содержанием оксида ванадия. Количество CO_x было рассчитано только для реакции полного окисления, т. е. без учета CO_x , выделяющегося при образовании МА. В данном случае введение оксида молибдена до 50% моль усиливает реакции полного окисления, характерные для V_2O_5 .

Найдено, что максимальный выход (80% моль) малеинового ангидрида можно получить на $V_2O_5:MoO_3$ с содержанием оксида молибдена 40% моль при 400°C, а бензальдегида (20% моль) на $V_2O_5:MoO_3$ с содержанием оксида молибдена 75% моль при 300°C. Установлено, что варьируя температуру, на смешанном катализаторе $V_2O_5:MoO_3$ можно получать бензальдегид и малеиновый ангидрид с селективностью 100% моль и 90% моль, соответственно.

Литература

1. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. — М.: ИКЦ Академкнига, 2004. — 679 с.
2. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводов. Пер. с англ. А. Б. Шехтер. — М.: Мир, 1972.
3. Andersson T., Lars S. — J. of Catalysis. — 1986. — P. 138.
4. Trimm D. L., Irshad M. The influence of electron directing effects on the catalytic oxidation of toluenes and xylenes // J. Catal. — 1970. — V. 18. — P. 142–153.
5. Крылов О. В., Матышак В. А. Промежуточные соединения и механизмы гетерогенных каталитических реакций. Окислительные реакции с участием молекулярного кислорода и серы // Успехи химии. — 1995. — Т. 64. — С. 177–197.
6. Завьялов С. А., Мясников И. А., Завьялова Л. М. Роль структурно-химических превращений на поверхности твердых тел в образовании синглетного кислорода и его участие в каталитическом окислении нафталина // Доклад АН СССР. — 1982. — Т. 284. — С. 378–381.

Вниманию авторов!**Требования к оформлению и представлению материалов
для публикации**

1. К статье должен быть приложен реферат (не более 10 строк).
2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписочные 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 с помощью электронной почты. 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.

Изучение влияния механико-акустического воздействия на процесс обезвоживания нефти

А. Р. Садриев, А. А. Гречухина, Р. Ф. Хамидуллин
Казанский государственный технологический университет

Добываемая на промыслах нефть на начальном этапе представляет собой устойчивую нефтяную эмульсию с водной дисперсной фазой. Устойчивость системы связана с образованием на границе раздела фаз нефть — вода адсорбционно-сольватных слоев, состоящих из нефтяных природных эмульгаторов, содержание которых в различных нефтях составляет от нескольких единиц до нескольких десятков процентов. Эта многослойная адсорбционная пленка на глобулах воды препятствует их коагуляции.

Основным способом разрушения нефтяных эмульсий является химический, основанный на применении реагентов-деэмульгаторов. Нефтяная эмульсия подвергается обработке деэмульгатором в системе сбора и транспорта продукции скважин (внутритрубная деэмульсация) и на установках подготовки нефти. Подача реагентов в эмульсию осуществляется специальными мобильными установками (БР), выполненными в блочном исполнении с применением плунжерных дозировочных насосов.

При попадании в эмульсию реагент проходит две основные стадии:

1) транспортную — доведение деэмульгатора до поверхности глобул эмульгированной воды;

2) проникновение реагента в адсорбционные защитные слои на глобулах воды с последующим их разрушением.

Первая стадия — диффузионный процесс и его эффективность зависит от способа ввода реагента, его физико-химических свойств, углеводородного состава нефтяной фазы, турбулентности потока. На скорость этой стадии влияет растворимость реагента в фазах нефтяной эмульсии. Управлять этой стадией можно изменением гидродинамики потока, выбором способа ввода реагента в поток, точкой ввода реагента.

Вторая стадия — это кинетическая и связана она с эффективностью работы реагента на межфазной поверхности вода — нефть. Реагент адсорбируется и проникает в защитный слой из природных эмульгаторов. Это стадия связана с физико-коллоидно-химическими свойствами молекул деэмульгатора. Для усиления этого воздействия используют различные механические

и физические способы. Для этих целей можно применять различные смесители. На установках подготовки нефти смешение эмульсии с реагентом осуществляется в сырьевом центробежном насосе.

Использование различных смесителей способствует нарушению целостности защитных оболочек на глобулах воды, более быстрому проникновению реагента в защитные слои и их разрушению.

Нами исследована возможность применения в качестве смесителя эмульсии с реагентом роторно-пульсационно-акустического аппарата (РПАА). Такие аппараты предназначены для интенсификации процесса смешения, растворения, гомогенизации, диспергирования [1]. Использован лабораторный РПАА, изготовленный по патентам [2–8]. Это лопаточная машина с плохообтекаемыми лопатками, в которой концентричные (коаксиальные) ряды плохообтекаемых лопаток ротора (вращающийся элемент аппарата) чередуются в радиальном направлении с рядами плохообтекаемых лопаток статора (неподвижные элементы аппарата). Диск ротора выполнен из титановых сплавов, которые обладают высокими акустическими свойствами, и совершает веерные, зонтичные или комбинированные веерно-зонтичные колебания различной формы, частоты и интенсивности.

В таком аппарате за счет пульсации и акустического воздействия создаются вращательные и колебательные движения. В РПАА имеется возможность регулирования числа оборотов вращения диска ротора в неподвижном статоре за счет изменения силы тока подаваемого напряжения.

В зависимости от эффективности работы аппарата капля дисперсионной фазы может диспергироваться, что приведет к большей устойчивости эмульсии или будут усиливаться диффузионные и кинетические процессы при введении реагента в нефтяную систему.

Исследования проводили на ряде естественных нефтяных эмульсий, характеристика которых представлена в табл. 1. Исходные эмульсии были устойчивы, и без реагента отделения воды от нефти не происходило.

Табл. 1. Характеристика нефтей и эмульсий на их основе

Номер эмульсии	Обводненность, % мас.	Горизонт	Характеристика нефтей			
			Плотность ρ_4^{20}	Содержание, % мас.		
				серы	асфальтенов	парафинов
1	80	Бобриковский	0,905	3,1	4,7	3,6
2	84					
3	16	Турнейский	0,904	3,4	6,2	3,4
4	20					
5	54	Смесь карбона и девона	0,882	2,2	4,6	4,95

Было проведено сравнение эффективности разрушения эмульсий в присутствии реагентов без применения аппарата РПАА и с его применением. При этом изменяли режим работы аппарата, регулируя частоту вращения ротора и время воздействия на эмульсию. В качестве реагентов использовали известные деэмульгаторы, применяемые на промыслах.

В первом случае применяли метод «бутылочной пробы», при котором в нефтяную эмульсию (50 мл) вводили реагент и их перемешивание осуществляли эффективным ручным встряхиванием в течение двух минут. Далее — отстой воды от нефти контролировали через каждые 15 мин в течение одного часа без подогрева (температура 20–22°C) и в течение часа при температуре отстоя 40°C.

Во втором случае нефтяную эмульсию в количестве 400 мл наливали в аппарат РПАА, вводили реагент, исходя из принятого расхода, и включали систему в работу при различных режимах аппарата. После кратковременного воздействия (не более двух минут) содержимое аппарата сливали и замеряли отстой воды.

В табл. 2 показана кинетика отстоя воды от нефти при воздействии на эмульсии реагентов при их различном расходе.

В табл. 3 показана эффективность совместного воздействия на эмульсии реагента и аппарата РПАА.

Как видно из табл. 2, нефтяные эмульсии бобриковского горизонта (№1, №2) и эмульсии на основе смеси нефтей (№5) достаточно хорошо разрушаются испытываемыми реагентами и увеличение их расхода повышает глубину обезвоживания нефти. Степень обезвоживания составляла 80–100% в зависимости от применяемого реагента и его расхода.

Эмульсия №3 в присутствии этих же реагентов отделяет воду незначительно, не более чем на 15–30% мас. Эмульсия №4 турнейского

горизонта не разрушается применяемыми реагентами при их различном расходе.

Результаты, представленные в табл. 3, свидетельствуют, что эмульсии №1, 2, 4 разрушаются на 60–100% после пребывания в аппарате даже в отсутствие деэмульгаторов. Видимо, при столкновении глобул воды в действующем аппарате разрушается бронирующий слой из природных эмульгаторов и происходит укрупнение глобул воды, которые сразу же отделяются от нефти водной фазой при сливе нефтяной системы из аппарата. На эмульсии №3 и 5 действие аппарата не дало положительных результатов.

Совместное воздействие на все эмульсии реагентов и аппарата РПАА дает высокую степень обезвоживания нефти, что подтверждается содержанием остаточной воды (табл. 3).

Включение в технологию обработки эмульсии роторно-пульсационно-акустического аппарата позволяет существенно понизить расход реагентов-деэмульгаторов до 30–50 г/т, и при этом повышается глубина обезвоживания нефти. Помимо этого эффекта изменяется динамика отстоя воды от нефти. На рисунке представлены сравнительные результаты воздействия на эмульсию одного из реагентов — Дефакс Б2 при расходе его 50 г/т и совместное воздействие этого реагента и аппарата РПАА. Отмечается различная динамика отстоя воды от нефти. Менее всего отличается отстой воды для эмульсии №5. Эффективность действия аппарата особенно ощутима на эмульсиях №3 и 4, где реагент в количестве 50 г/т не дает эффекта, а подключение в работу РПАА при наличии в системе такого же количества реагента обеспечивает глубокое обезвоживания нефти в первые минуты отстоя.

Такой эффект при подключении аппарата в работу можно связать с размерами глобул воды в исходных эмульсиях. Предотвращение диспергирования капель воды и, наоборот, усиление процесса их коагулирования тесно связано с диаметром глобул воды по формуле

ИССЛЕДОВАНИЯ

Табл. 2. Результаты обезвоживания естественных нефтяных эмульсий при действии реагентов-деэмульгаторов

№ эмульсии	Реагент	Расход реагента, г/т	Количество выделившейся воды (% мас.) при температуре							
			20°C				40°C			
			за время отстоя, мин.							
			15	30	45	60	75	90	105	120
1	Дефакс	50	38	87	89	91	93	94	95	95
		80	50	86	89	90	94	94	95	95
		100	90	94	94	95	96	96	97	97
	LML	50	29	33	38	42	74	83	88	91
		100	47	55	62	67	88	89	91	92
		150	67	78	81	86	93	94	94	94
	Рекод 752	50	21	33	41	48	62	71	79	83
		100	36	41	45	50	67	81	88	93
		150	41	48	52	55	76	86	92	95
2	Дефакс	50	71	90	91	91	91	94	94	94
		80	92	96	97	97	97	97	98	98
		100	70	92	95	95	95	95	95	96
	LML	50	29	36	43	50	65	71	79	83
		100	36	45	52	62	79	86	88	90
		150	53	57	67	79	88	93	95	98
	Рекод 752	50	33	38	43	52	64	76	81	81
		100	43	45	48	50	69	81	86	88
		150	45	50	52	55	71	86	91	93
3	Дефакс	50	3	3	3	3	3	3	3	3
		80	3	3	3	3	3	3	3	3
		100	12	15	15	15	15	15	15	15
	LML	50	0	2	5	9	12	18	23	25
		100	0	2	7	9	13	21	25	27
		150	0	5	7	11	14	23	27	30
	Рекод 752	50	0	0	2	2	5	9	14	18
		100	0	0	5	5	5	9	11	18
		150	0	5	9	13	14	22	25	27
4	Дефакс	50	0	0	0	0	0	0	0	0
		80	0	0	0	0	0	0	0	0
		100	0	0	0	0	0	0	0	0
	LML	50	0	0	0	0	0	0	0	0
		100	0	0	0	0	0	0	0	0
		150	0	0	0	0	0	0	0	0
	Рекод 752	50	0	0	0	0	0	0	0	0
		100	0	0	0	0	0	0	0	0
		150	0	0	0	0	0	0	0	0
5	Дефакс	30	22	59	67	74	78	81	81	85
		50	35	81	82	82	88	91	91	91
		100	34	74	82	93	94	95	95	95
		150	34	74	82	82	93	95	100	100
	LML	50	26	48	59	70	85	88	91	91
		100	22	44	59	70	92	94	96	96
		150	30	48	59	67	96	98	99	99

Табл. 3. Результаты обезвоживания естественных нефтяных эмульсий при действии роторно-пульсационно-акустического аппарата и реагентов-деэмульгаторов

№ эмульсии	Реагент	Расход реагента, г/т	Скорость вращения ротора, об/мин	Время работы аппарата, с	Степень обезвоживания нефти, % мас.	Содержание остаточной воды в нефти, % мас.
1	Без реагента	–	2800	30	43	28
	Дефакс	30	2800	120	95	4,8
		50	2800	120	96,5	3
	LML	50	2800	120	94	7,0
		Рекод 752	50	2800	120	96,5
2	Без реагента	–	2800	120	61	33
	Дефакс	30	7500	120	96,9	2,7
		50	2800	120	95	4
		50	7500	120	100	Следы
	LML	50	2800	120	93	7
		Рекод 752	50	2800	120	100
3	Без реагента	–	2800	30	0	20
		–	2800	60	0	20
		–	2800	120	0	20
	LML	50	2800	60	100	Следы
		50	2800	60	100	Следы
		Рекод 752	50	2800	60	100
4	Без реагента	–	2800	120	100	Следы
	Дефакс	30	2800	120	97	3
		50	2800	120	100	Следы
	LML	50	2800	120	100	0
		Рекод 752	50	2800	120	100
5	Без реагента	–	2800	120	0	54
	Дефакс	50	800	120	94,5	3,3
		50	800	120	88	5,5
		50	28000	120	91	4
		50	7500	120	79,5	15
	LML	50	800	120	96	3,0
		100	800	120	98	2,0

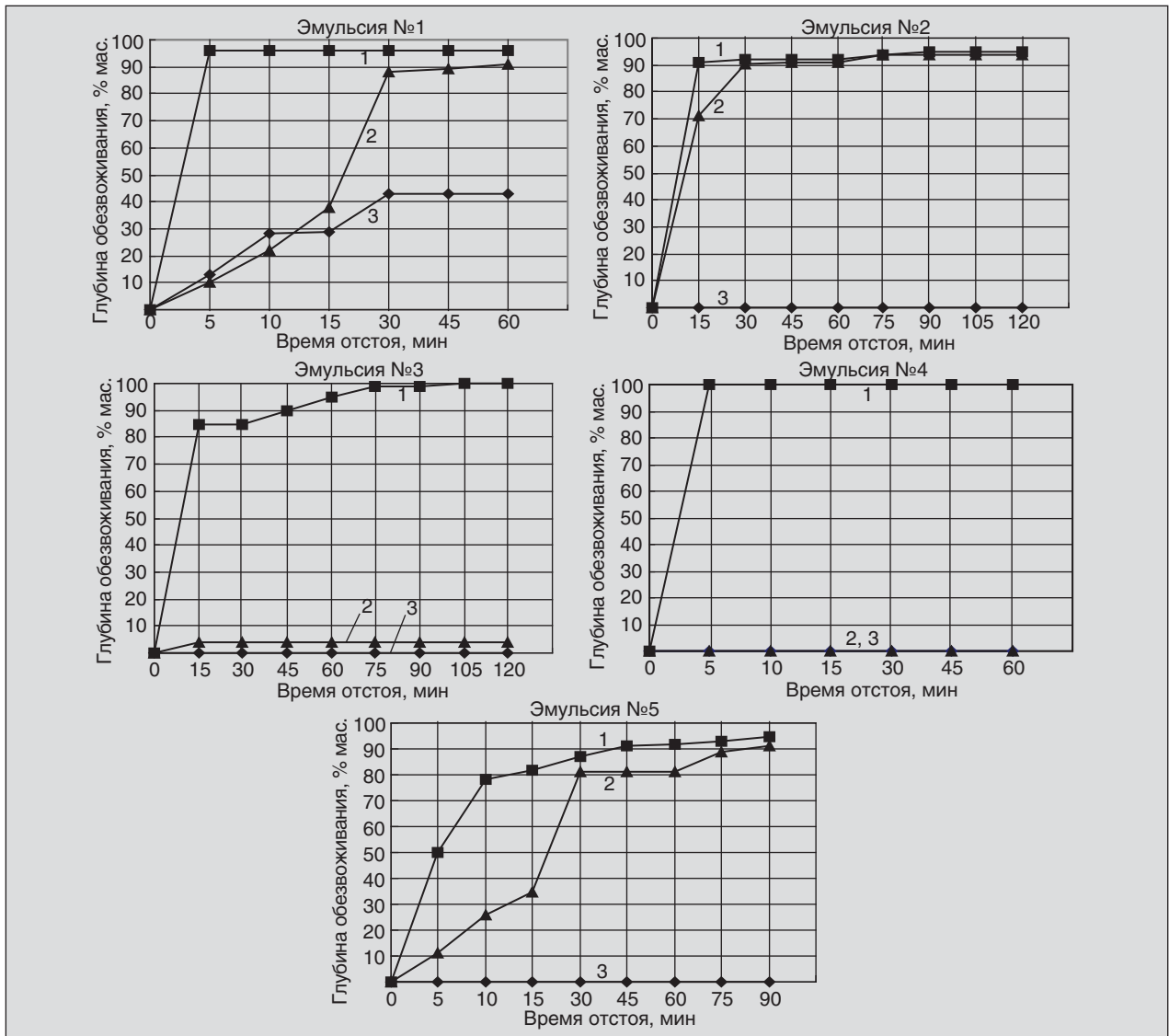
$$d_k \leq L/2 \text{ или } d_k \leq C_{\text{ср}}/2f,$$

где d_k — диаметр капли дисперсионной среды, м; L — длина волны, м; $C_{\text{ср}}$ — скорость звука (скорость распространения акустических волн) в дисперсионной среде, м/с; f — частота акустических колебания в дисперсионной среде, с⁻¹.

Выполнение условий неравенства гарантирует, что акустическое воздействие определенной интенсивности на эмульсию с определенными физико-химическими свойствами не приведет к диспергированию капель, а, наоборот, будет способствовать процессу коалесценции капель водной дисперсионной фазы.

Микрофотографирование исходных эмульсий с 400- и 1000-кратным увеличением показало, что размер глобул воды в испытуемых нефтяных эмульсиях составлял 10–40 мкм.

Таким образом, использование в процессе обезвоживания нефти роторно-пульсационно-акустического аппарата совместно с реагентом способствует эффективному перемешиванию реагента с эмульсией, разрушению адсорбционного слоя из природных эмульгаторов, в результате чего наблюдается более динамичный отстой воды от нефти и возможность уменьшения расхода деэмульгатора.



Динамика отстоя воды от нефти из различных эмульсий: 1 — совместное действие РПАА и реагента Дефакс Б2 (50 г/т); 2 — действие реагента Дефакс Б2 (50 г/т); 3 — действие РПАА

Литература

1. Фомин В. М. и др. О механизме воздействия акустических колебаний на жидкие среды // Вестник КГТУ им. А. Н. Туполева. — 2002. — №3. — С. 3–8.
2. Пат 2140813 РФ, МКИ В01F7/00. Способ акустической обработки жидкотекучих сред и роторно-пульсационный аппарат для его осуществления / В. М. Фомин и др. № 98116660/12; заявл. 01.09.1998; опубл. 10.11.1999.
3. Пат 2145255 РФ, МКИ В01F7/00. Акустический способ обработки жидкотекучих сред в роторно-пульсационном акустическом аппарате / В. М. Фомин и др. № 98116661/12; заявл. 01.09.1998; опубл. 10.02.2000.
4. Пат 2145517 РФ, МКИ В01F7/00. Способ обработки жидкотекучих сред и роторно-пульсационный аппарат для его осуществления / В. М. Фомин и др. № 98116608/12; заявл. 01.09.1998; опубл. 20.02.2000.
5. Пат 2146170 РФ, МКИ В01F7/12, В01F7/28. Акустический роторно-пульсационный аппарат (вариант) / В. М. Фомин и др. № 98116609/12; заявл. 01.09.1998; опубл. 10.03.2000.
6. Пат 2146967 РФ, МКИ В01F7/12, В01F7/28. Роторно-пульсационный акустический аппарат / В. М. Фомин и др. № 98116610/12; заявл. 01.09.1998; опубл. 27.03.2000.
7. Пат 2162363 РФ, МКИ В01F7/00. Акустический способ обработки жидкотекучих сред в роторно-пульсационном акустическом аппарате / В. М. Фомин и др. № 2000102238/12; заявл. 28.01.2000; опубл. 27.01.2001.
8. Пат 2288777 РФ, МКИ В01F7/00. Акустический способ обработки жидкотекучих сред в роторно-пульсационном акустическом аппарате / В. М. Фомин и др. № 2005117678/15; заявл. 07.06.2005; опубл. 10.12.2006.

О перспективах нефтегазоносности севера Ростовской области

Е. В. Андреева, А. Л. Гаврина, Э. С. Сианисян
Южный федеральный университет,
НИИ проблем углеводородного сырья

Рассматриваемая территория в нефтегазогеологическом плане приурочена к Северо-Донбасскому нефтегазоносному району (НГР) Днепровско-Донецкой нефтегазоносной области (НГО). Северо-Донбасский нефтегазоносный район размещается в пределах южного склона Воронежской антеклизы и зоны его сочленения с эпипалеозойским Донецким складчатым сооружением. В административном отношении он охватывает северную часть Ростовской области и прилегающие территории Украины и Волгоградской области. Площадь перспективных земель района составляет почти 17000 км² (рис. 1).

По мнению ряда исследователей — С. П. Вальбе, Е. В. Мовшовича, М. Л. Хацкеля — в составе Северо-Донбасского НГР выделяются принадвиговая и междувидовая зоны нефтегазонакопления (ЗНГН) с доказанной и перспективной продуктивностью.

В пределах изучаемой территории установлено наличие одного регионально-нефтегазоносного комплекса (РНГК) — каменноугольного, в состав которого входят два продуктивных формационно-стратиграфических комплекса.

Нижний продуктивный формационно-стратиграфический (нефтегазоносный комплекс нижнего — низов среднего карбона) комплекс сложен преимущественно карбонатной формацией и распространен повсеместно. Верхний формационно-стратиграфический (нефтегазоносный комплекс средне-верхнего карбона) комплекс сложен терригенно-карбонатной формацией.

Граница между стратиграфическими комплексами проходит от низов черемшанского горизонта башкирского яруса среднего карбона (северо-восток принадвиговой зоны) до кровли веневского горизонта визейского яруса нижнего карбона (юго-западная) часть.

Нефтегазоносный комплекс нижнего — низов среднего карбона. Для описываемого нефтегазоносного комплекса характерно широкое развитие карбонатных отложений, мощность которых к юго-западу исследуемой территории уменьшается, а стратиграфический объем замещается карбонатно-терригенной толщей. Кол-

лекторами являются органогенные кавернозные и трещинные известняки. По мнению Б. А. Бобуха, нижний комплекс является полностью нефтегазоносным, перспективы нефтегазоносности связаны со следующими стратиграфическими интервалами:

выветрелой поверхностью фундамента и подошвенной частью карбонатной толщи (в отдельных случаях — известняки визейского, в других — турнейского ярусов);

кровлей турнейского яруса. Литологически ярус представлен толщей светло-серых органогенных известняков, участками перекристаллизованных. Известняки выветрелы и трещиноваты. Толщина отложений изменяется от 0 до 110 м. Нефтепроявление отмечено на Крутовском поднятии;

алексинским, бобриковским и тульским горизонтами визейского яруса. Отложения визейского яруса толщиной от 200 до 828 м распространены повсеместно. Образования визейского яруса представлены известняками, встречаются прослойки аргиллитов, алевролитов, песчаников. Известняки серые и светло-серые, органогенные, кристаллические, биоморфно-детритусовые. Нефте- и газопроявления из описываемых отложений отмечались на Плотинском месторождении, а также на Урюпинском, Курнолиповском и Мостовском поднятиях;

серпуховским ярусом нижнего карбона. Здесь наиболее перспективна его кровельная часть — стешевский и протвинский горизонты. В составе пород серпуховского яруса преобладают известняки детритовые, биоморфные с прослоями углистых аргиллитов и алевролитов, содержатся включения и прослойки ангидритов. Известняки серпуховского яруса представлены двумя литологическими разностями: светло-серыми и серыми, массивными, трещиноватыми с редкими обломками фораминифер и брахиопод, распространенными преимущественно в нижней части яруса, и органогенными, состоящими на 70–75% из остатков брахиопод, фораминифер, мшанок, водорослей, криноидей и кораллов. Толщина пород 100–369 м. Нефтепроявления из отложений стешевского горизонта имели место на Урюпинском поднятии, из отложений и

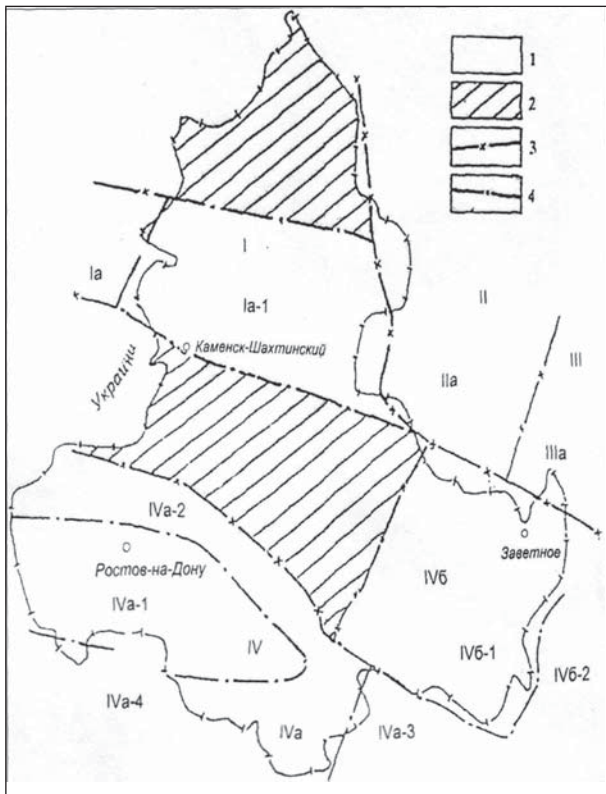


Рис. 1. Схема нефтегазогеологического районирования Ростовской области:
 1 — территории перспективные на нефть и газ;
 2 — территории бесперспективные и малоперспективные; границы: 3 — нефтегазоносных провинций (I — Днепровско-припятская, II — Волго-Уральская, III — Прикаспийская, IV — Северо-Кавказско-Мангышлакская); 4 — нефтегазоносных областей (Ia — Днепровско-Донецкая, IIa — Нижне-волжская, IIIa — Волгоградско-Карачаганакская, IVa — Западно-Предкавказская, IVб — кряж Карпинского) и районов (Ia-1 — Северо-Донбасский, IVa-1 — Азовский, IVa-2 — Тузлов-Сальский, IVa-3 — Западно-Ставропольский, IVa-4 — Каневско-Березанский, IVб-1 — Восточно-Донбасский, IVб-2 — Ики-Бурульский

протвинского горизонта; нефте- и газопроявления из отложений протвинского горизонта — на Патроновском месторождении;

низами башкирского яруса — краснополянский, северо-кельтменский и прикамский горизонты. На описываемой территории отложения представлены известняками с редкими и маломощными прослоями аргиллитов и алевролитов. В толще известняков выделяются мелкокристаллические, массивные, детритусовые, органогенные разности. Последние встречаются в отложениях прикамского горизонта. Общая толщина краснополянского горизонта 0–110 м,

северокельтменского — 0–62 м и прикамского горизонта — 0–160 м. Притоки нефти из отложений краснополянского горизонта получали при опробовании скважин на Глубокинском и Плотинском месторождениях. С отложениями прикамского горизонта связаны газовая залежь на Глубокинском месторождении (глубина 2850–2875 м), нефтяная — на Леоновском месторождении (глубина 1715–1735 м), нефтяная и нефтегазоконденсатная — на Тишкинском месторождении (нефтегазоконденсатная в интервале глубин 2077–2214 м, нефтяная — 2078–2150 м). Эффективные толщины изменяются в пределах 15,8–3,6 м, для известняков открытая пористость составляет 5–12%.

В региональном плане отложения прикамского горизонта со стратиграфическим несогласием перекрываются разновозрастными горизонтами среднего карбона.

Нефтегазоносный комплекс средне-верхнего карбона представлен терригенно-карбонатной формацией толщиной 3000–3500 м. Верхние горизонты представлены переслаиванием карбонатов, алевролитов, аргиллитов с подчиненными пластами песчаников и углей. Нижние — переслаиванием песчаников, алевролитов, аргиллитов с незначительными прослоями известняков. В северном и северо-восточном направлениях терригенные породы комплекса постепенно замещаются карбонатными. Нефтегазоносными пластами-коллекторами являются песчаники толщиной до 30–40 м, реже — известняки толщиной от 5 до 20 м. Терригенные коллекторы порового и трещинно-порового типа. По данным исследования образцов керна пористость и проницаемость пород-коллекторов уменьшается с северо-востока на юго-запад, что связано с увеличением глубины их залегания, а следовательно, и уплотнение, пористость — от 3–24 до 2–12%, проницаемость — от $1-285 \cdot 10^{-3}$ до $0,1-3 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Карбонатные коллекторы порово-трещинного и трещинно-кавернозного типа имеют пористость 1–13%, проницаемость $0,1-4,5 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Нефтегазоносность разреза связана со следующими стратиграфическими интервалами и приводится снизу вверх по разрезу:

черемшанский горизонт башкирского яруса выполнен чередованием песчаников, алевролитов, аргиллитов, известняков с редкими пластами углей рабочей мощности. В разрезе преобладают аргиллиты, реже песчаники и алевролиты. Аргиллиты темно-серые, плотные, микрослоистые неяснослоистые, алевролитистые, с отпечатками растительных остатков, средней

крепости. Аргиллиты сложены в основном глинистым веществом и мелкообломочным кластическим материалом. Общая толщина отложений черемшанского горизонта изменяется от 100 до 1100 м. Залежи нефти, газа и конденсата открыты в принадвиговой зоне — Марковское, Патроновское, Глубокинское месторождения, газопроявления в междувиговой зоне — Красновское поднятие. Всего с отложениями черемшанского горизонта связаны 3 газовые, 15 газоконденсатных и 1 газонефтяная залежи. По данным лабораторных определений коллекторы черемшанского горизонта имеют общую пористость от 11 до 20%;

мелекесский горизонт башкирского яруса в нижней части разреза сложен преимущественно аргиллитами темно-серыми, некарбонатными, местами алевритистыми, с редкими прослоями алевролитов, известняков и углей мощностью до 0,3 м, в средней части горизонта отмечается присутствие песчаника, который на ряде месторождений является продуктивным. Залежи газа и конденсата установлены в междувиговой и принадвиговой зонах — на Астаховском, Кружилловском, Марковском, Патроновском, Дубовском и Терновском месторождениях; нефте- и газопроявление — в принадвиговой зоне — Романовское поднятие. Общая толщина пород горизонта изменяется в пределах от 140 до 312 м. На рассматриваемой площади к описываемым отложениям приурочены 5 газовых и 5 газоконденсатных залежей. Открытая пористость в среднем составляет 17%, а эффективная газонасыщенная толщина изменяется от 1 до 22 м;

верейский горизонт московского яруса сложен аргиллитами и алевролитами, часто переслаивающимися между собой. Среди них отмечаются отдельные пачки песчаников, прослои известняков и угольных пластов. В нижней части верейский горизонт представлен преимущественно аргиллитами темно-серыми до черных, песчанистыми, слюдястыми, некарбонатными, тонкоплитчатыми, подчиненными прослоями известняков и алевролитов. Иногда содержатся прослои зеленовато-серых плотных, алевритистых, местами тонкослоистых, с тонкими редкими линзами сидерита, вкраплениями пирита, с многочисленными обуглившимися растительными остатками. Мощность отложений изменяется от 140 до 312 м. В принадвиговой зоне залежи газа установлены на Кружилловском, Марковском и Терновском месторождениях, нефтепроявление — на Романовском поднятии. В пределах изучаемого региона к отложениям верейского горизонта приурочено 10 газовых залежей;

с **каширским горизонтом** московского яруса связаны залежи газа как в междувиговой, так и в принадвиговой зонах. Залежи газа установлены на Астаховском, Плотинском, Северо-Белянском и других месторождениях. Каширский горизонт литологически представлен переслаиванием аргиллитов темно-серых, плотных, с алевролитами, известняками, углями и прослоями песчаника серого, равнотернистого, очень крепкого, с включениями рудных минералов. Общая толщина отложений составляет 70–240 м. Всего с отложениями каширского горизонта связаны 16 газовых и 1 газоконденсатная залежь в пределах изучаемой территории. Эффективная газонасыщенная толщина изменяется от 1,8 м до 11 м, открытая пористость составляет 14–18%;

подольский горизонт московского яруса газосоден на Марковском и Кружилловском месторождениях, общее количество газовых залежей — 7. Отложения подольского горизонта литологически представлены равномерным чередованием аргиллитов, алевролитов, песчаников, известняков с прослоями углей, иногда достигающих рабочей мощности. Общая толщина отложений подольского горизонта колеблется в пределах от 200 до 320 м, при этом эффективная газонасыщенная толщина изменяется от 2 до 9,3 м, а открытая пористость в среднем составляет 18%;

с отложениями **мячковского горизонта** московского яруса связаны залежи газа в междувиговой зоне: одна газовая залежь на Северо-Белянском месторождении и две — на Морозовском. Литологически отложения мячковского горизонта представлены неравномерным переслаиванием аргиллитоподобных глин, а также алевролитов, песчаников, известняков и пластов углей рабочей мощности. Общая толщина отложений изменяется от 0 до 320 м, а эффективные газонасыщенные толщины в пределах установленных месторождений — от 6,1 до 1,7 м;

касимовский ярус верхнего карбона, а именно отложения **кревкинского** и **хамовнического горизонтов**, продуктивны на Скоырском месторождении. Здесь открыты 3 газовые залежи, эффективная газонасыщенная толщина изменяется от 8,1 до 2,2 м, а открытая пористость — от 12 до 6%. Породы представлены переслаиванием песчаников, известняков, аргиллитов и алевролитов. Известняки местами трещиноватые, пористые, большей частью глинистые и уплотненные. Общая толщина пород изменяется от 0 до 420 м;

гжельский ярус верхнего карбона продуктивен на Скосырском месторождении (**клязьминский горизонт**). К нему приурочена одна небольшая газовая залежь. Эффективная газонасыщенная толщина составляет 4 м, открытая пористость — 5%. Общая толщина горизонта в пределах рассматриваемой территории изменяется от 0 до 95 м, литологически он сложен известняками с прослоями аргиллитов и песчаников.

В пределах Российской Федерации в Северо-Донбасском НГР открыты 9 газовых, 3 газоконденсатных, 1 нефтегазоконденсатное и 1 газо-нефтяное месторождения.

Залежи УВ выявлены в обоих стратиграфических комплексах: в нижнем — нижне-среднекаменноугольном — 4, в верхнем — средне-верхнекаменноугольном — 73.

Установленные скопления углеводородов распределены по площади изучаемой территории крайне неравномерно. Подавляющее большинство их расположено в пределах принадвиговой зоны (см. рис. 1).

Около 95% всех выявленных залежей приурочено к отложениям верхнего продуктивного комплекса, что связано с большей их доступностью для изучения. Более глубоко залегающий нижний комплекс изучен слабее, хотя потенциальные возможности этих отложений оцениваются достаточно высоко.

Промышленная нефтегазоносность нижнего регионально-нефтегазоносного комплекса связана с терригенно-карбонатными отложениями низов черемшанского и карбонатными отложениями прикамского горизонтов башкирского яруса (Глубокинское, Тишкинское, Леоновское). По фазовому составу здесь выявлены: 1 газовая залежь, 1 нефтегазоконденсатная и 2 нефтяные залежи. Глубины залегания промышленных скоплений углеводородов изменяются от 1710 до 3000 м. Кроме того, притоки и признаки

нефти, а также конденсата и газа из нижне-среднекаменноугольного нефтегазоносного комплекса были получены в разное время в процессе бурения и опробования скважин на следующих месторождениях и поднятиях: Марковском, Крутовском, Плотинском, Патроновском, Курнолиповском, Урюпинском, Восточно-Тарасовском, Никольском, Тарасовском, Самбуровском. Здесь возрастной диапазон продуктивных отложений охватывает породы от турнейского яруса до черемшанского горизонта включительно. Глубины залегания продуктивных отложений изменяются от 860 до 3467 м. Распределение разведанных запасов нефти и газа характеризует схема на рис. 2.

Верхний регионально нефтегазоносный комплекс представлен терригенно-карбонатной формацией, охватывающий в возрастном диапазоне отложения средне-верхнего карбона — от черемшанский горизонта до гжельского яруса включительно. Промышленная газозносность верхнего продуктивного комплекса установлена на всех открытых месторождениях изучаемой территории, а также на ряде поднятий: Красновском, Урюпинском, Крутовском, Беляевском, Верхнее-Тарасовском, Грачикском, Курнолиповском, Красновском, Никольском и других. Глубина залегания газозносных пластов изменяется от 400 м (Скосырское месторождение I продуктивный пласт гжельского яруса) до 2142 м (Глубокинское месторождение, газовая залежь черемшанского горизонта). В пределах верхнего регионально нефтегазоносного комплекса по фазовому составу преобладают газовые залежи, однако установлено наличие и газоконденсатных залежей, приуроченных к отложениям мелекеского и черемшанского горизонтов. Кроме того, притоки и признаки нефти получали при испытании и опробовании скважин на Крутовском и Романовском поднятиях. Здесь продуктивны отложения верейского, мелекеского и черемшан-

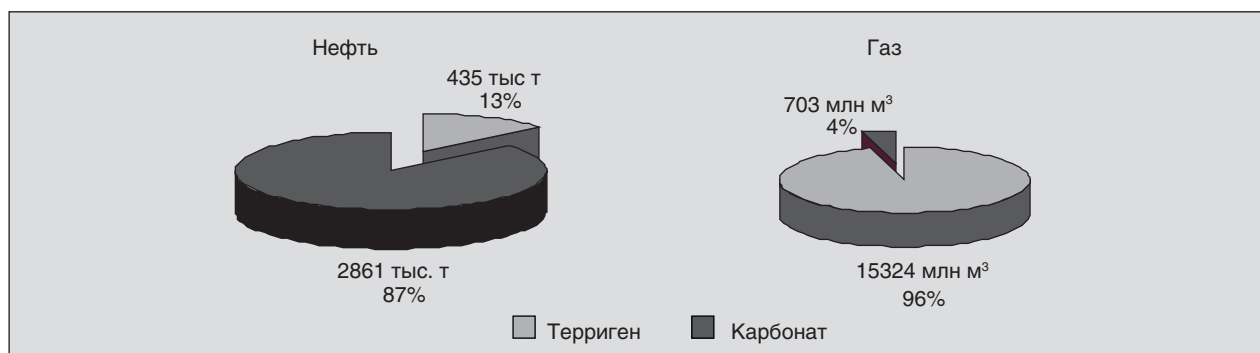





Рис. 2. Распределение разведанных запасов нефти и газа (категории А+В+С1) по состоянию на 01.01.05 г. в регионально-нефтегазоносном комплексе

Типизация залежей УВ каменноугольного регионально-нефтегазоносного мегакомплекса Северо-Донбасского нефтегазоносного района

Класс	Группа	Тип	Характер экранирования	Природный резервуар	Схема строения залежи в разрезе	Месторождение (залежь)
Структурный	Залежи антиклиналей и куполов	Пластовый сводовый	Литологически экранированный	Пластовый		Астаховское (C ₂ кσ), Ско-сырское (C ₃ kr, C ₃ hm, C ₃ kl), Дубовское (C ₂ mk), Плотинское (C ₂ кσ), Кружиловское (C ₂ pd, C ₂ кσ, C ₂ тх), Тиш-кинское (C ₂ хг), Леоновское (C ₂ хг), Глубокинское (C ₂ кσ), Северо-Белянское (C ₂ тх), Марковское (C ₂ хг, C ₂ mk)
			Тектонически экранированный			Астаховское (C ₂ mk), Терновское (C ₂ mk, C ₂ vr), Глубокинское (C ₂ σ), Северо-Белянское (C ₂ кх), Патроновское (C ₂ хг, C ₂ mk), Кружиловское (C ₂ vr), Морозовское (C ₂ тх)
Рифогенный	Залежи рифовых массивов	Массивный		Массивный		Глубокинское (C ₂ pk), Тиш-кинское (C ₂ pk), Леоновское (C ₂ pk)

ского горизонтов. Глубина залегания отложений 1421–2711 м.

По величине запасов все открытые месторождения Северо-Донбасского НГР относятся к мелким, по сложности геологического строения — сложного или простого строения.

Отметим, что подавляющее большинство месторождений изучаемой территории, за исключением Дубовского и Плотинского, являются многопластовыми.

Среди рассматриваемых единичных скоплений углеводородов по типу природного резервуара большинство относится к пластовым сводовым, реже — к массивным. В таблице приведена типизация залежей, выполненная согласно классификации А. А. Бакирова. Ведущая роль в формировании залежей УВ принадлежит структурному фактору, литологический и тектонический факторы выступают как произвольные и только в сочетании с благоприятными структурными факторами способствуют формированию залежей углеводородов. Практически все выявленные залежи приурочены к антиклинальным и брахиантиклинальным складкам.

Залежи массивного типа, связанные с рифогенными постройками и стратиграфически

приуроченные к отложениям среднего карбона (прикамский горизонт), — нижний продуктивный комплекс, выявлены на трех месторождениях — Глубокинском, Леоновском и Тишкинском, причем на Тишкинском месторождении с отложениями прикамского горизонта связаны нефтегазоконденсатная и нефтяная залежи.

Перечисленные особенности строения залежей Северо-Донбасского НГР не могут считаться окончательными в связи со сложностью геологического строения и недостаточной изученностью. Однако можно предположить, что с отложениями верхнего нефтегазоносного комплекса связаны в большей части залежи структурного класса, в то время как с нижним нефтегазоносным комплексом — залежи рифогенного класса.

Сохранность залежей углеводородов в карбонатных отложениях нижнего продуктивного комплекса обеспечивается мощной толщей аргиллитов, более 100 м, которая простирается за пределы Северо-Донбасского НГР и является региональной покрывкой. Покрывками для залежей верхнего продуктивного комплекса в большинстве случаев являются разновозрастные с продуктивными горизонтами непроницаемые литологические разности пород.

Особенности выполнения измерений массовой доли никеля и ванадия в нефти и тяжелых нефтяных фракциях методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа

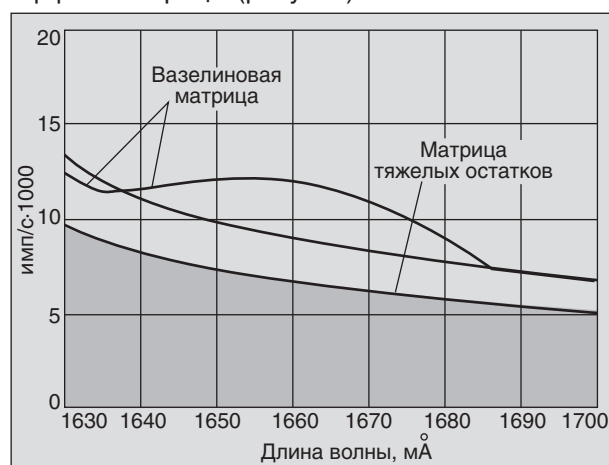
М. А. Хлопцев, П. К. Ланге, И. И. Занозина, И. Ю. Занозин
ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск, Самарский государственный технический университет

В схеме мониторинга нефти и продуктов ее переработки особую значимость приобретает информация о содержании металлов Ni и V в нефтесырье НПЗ и тяжелых вакуумных фракциях. В первую очередь это связано с необходимостью расширения сырьевых ресурсов процесса каталитического крекинга (КК), который является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти, определяющих технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ. Тенденция современной мировой нефтепереработки — утяжеление сырья КК, на зарубежных установках КК переходят к переработке глубоких вакуумных газойлей с температурой конца кипения 540–620°C, что является перспективой отечественных НПЗ. Однако на процесс КК весьма негативно влияет наличие металлов в сырье, особенно Ni и V, содержание которых существенно возрастает с повышением конца кипения фракции [1]. В присутствии металлов Ni и V, содержащихся в сырье КК, активность катализатора резко ухудшается, что обуславливает необходимость четкого аналитического контроля сырьевых потоков, при этом основные требования к информационно-измерительным системам (ИИС) включают высокую чувствительность (уровень ppm), точность, экспрессность и доступную стоимость.

В лабораторной практике отечественных НПЗ имеется единственный стандартизированный в РФ метод — ГОСТ 10364–90 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения ванадия» и подобный ему нестандартизированный метод определения содержания никеля в нефти и нефтепродуктах. В указанных методах первым этапом процедуры выполнения измерения является озоление пробы, что значительно увеличивает время получения конечного результата. Используемый для определения металлов в нефти и нефтяных фракциях метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС процедуры ASTM, UOP)

весьма сложен в исполнении и отличается высокой стоимостью аппаратуры. Наиболее перспективным можно считать отечественные ИИС на основе метода рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) типа «Спектроскан», разработки НПО «Спектрон», которые отличаются приемлемой чувствительностью (до 10⁻⁴% мас.), средней стоимостью аппаратно-программного комплекса (АПК) при широком диапазоне их различных модификаций, высокой экспрессностью анализа, простотой пробоподготовки. Однако при всех достоинствах РСФА, специфика метода — наложение аналитических линий соседних элементов — требует разработки сугубо конкретных методик выполнения измерений с учетом полного элементного состава объекта исследования [2].

Так, при наработке базы данных по содержанию Ni и V в нефти и тяжелых нефтяных фракциях, было выявлено, что при измерении малых концентраций металлов (на уровне ppm) методом РСФА с использованием анализатора серии «Спектроскан-МАКС» на результат определения весьма существенное влияние оказывает эффект матрицы (рисунок).



Характеристика различных матриц в РСФА нефти и фракций

Табл. 1. Результаты измерений массовой доли никеля методами РСФА и ААС, ppm

Объект исследования	Метод				
	ААС	РСФА без поправки	Абсолютное расхождение результатов ААС и РСФА	РСФА с поправкой	Абсолютное расхождение результатов ААС и РСФА
Нефть	11,8	12,1	0,3	12,0	0,2
Фр. н.к.–180°C	<0,1	<1	-	<1	-
Фр. 180–360°C	0,3	2,8	2,6	<1	-
Фр. 360–460°C	0,7	9,7	9,0	1,0	0,3
Фр. 360–550°C	0,9	12,2	11,3	1,3	0,4
Фр. 540–560°C	2,9	16,8	13,9	3,1	0,2
Остаток >360°C	31,0	36,7	5,7	30,8	0,2

Градуировочные образцы для измерения элементов готовились на основе вазелинового или парфюмерного масла и Conostan Multi-Element Standard S-21. При анализе остаточных фракций были получены данные, не сопоставимые с результатами ААС по малым содержаниям Ni, однако введение в расчетное уравнение точки, учитывающей влияние матрицы, позволяло получить необходимые результаты (табл. 1). На основе экспериментальных данных был оформлен методический вариант определения содержания Ni и V в тяжелых нефтяных фракциях.

Массовую долю компонентов определяют с помощью предварительно построенных градуировочных характеристик (ГХ), представляющих

собой экспериментальную зависимость массовой доли от аналитического сигнала.

Взаимное влияние элементов и матричные эффекты учитываются нормировкой аналитического сигнала на линиях флуоресценции определяемых элементов на аналитический сигнал, измеренный на длине волны некогерентного рассеяния характеристической линии анода рентгеновской трубки на материале пробы, а также подбором (с помощью программного обеспечения) соответствующего аналитического вида ГХ.

Точность метода с предложенным приемом выполнения измерений и обработки результатов проверялась на реальных объектах. За истинное значение содержания Ni и V в нефти, нефтяных

Табл. 2. Данные статистической обработки результатов измерений никеля и ванадия

Показатель		Никель			Ванадий		
		Нефть	360–550°C	>360°C	Нефть	360–550°C	>360°C
Определение, ppm	<i>a</i>	11,8	0,7	31,0	27,4	0,4	43,3
	<i>x</i> ₁	11,7	0,7	27,0	25,7	0,3	41,5
	<i>x</i> ₂	11,7	0,8	27,3	25,9	0,3	41,7
	<i>x</i> ₃	11,8	0,8	28,2	26,3	0,3	42,3
	<i>x</i> ₄	11,8	0,8	29,8	26,7	0,4	42,8
	<i>x</i> ₅	11,9	0,9	30,5	26,8	0,4	42,9
	<i>x</i> ₆	12,0	0,9	31,0	26,9	0,4	43,2
	<i>x</i> ₇	12,1	0,9	31,3	27,5	0,4	43,5
	<i>x</i> ₈	12,2	0,9	32,2	27,6	0,4	43,7
	<i>x</i> ₉	12,2	1,0	32,4	27,8	0,5	44,1
<i>x</i> ₁₀	12,3	1,1	32,6	28,3	0,5	44,9	
Среднее значение содержания элемента в пробе		12,0	0,9	30,2	27,0	0,4	43,1
Стандартное отклонение		0,22	0,12	2,09	0,85	0,07	1,06
Коэффициент вариации		1,86	12,83	6,92	3,14	18,63	2,45
Средняя разность		0,03	0,02	0,03	0,05	0,01	0,04
Sd		0,22	0,11	2,09	0,85	0,07	1,06
Критерий Стьюдента		0,43	0,56	0,05	0,19	0,43	0,12

фракциях и остатках принималось среднее значение шести последовательных определений по ГОСТ 10364 (ванадий) и аналитическим методом (никель), которые дополнительно проверялись методом ААС. Данные статистической обработки результатов параллельных измерений массовой доли Ni и V, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о достаточной точности и надежности разработанного методического варианта (значе-

ния коэффициента вариации лежат в пределах 1,86–18,63% отн., что характеризует достаточно хорошую сходимость результатов на уровне ppm, значения расчетного коэффициента Стьюдента $t_{\text{расч}} < t_{\text{теорет}} = 2,57$, что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки).

Предлагаемый метод может быть рекомендован для контроля качества сырья процесса каталитического крекинга.

Литература

1. *Ахметов С. А.* Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.
2. *Хлопцев М. А.* Выбор математической модели аналитических пиков в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе // Вестник Самарского гос. техн. университета. Серия Технические науки. — 2007. — № 1. — С. 196–198.

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ. ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

В сборнике рассматриваются практические задачи оценки надежности объектов систем газонефтепроводов на стадии эксплуатации. В задачах используются конструкции реальных объектов и реальные статистические данные. Рассмотрены основные этапы и особенности построения структурных моделей – схем надежности систем газонефтепроводов, а также задачи, связанные с обработкой статистической информации о наработках на отказ и построением вариационных рядов. Заключительным этапом расчетов является количественная оценка надежности систем газонефтепроводов на основе построения структурных схем. Приводится решение задач.

Сборник задач предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ» и для инженерно-технического персонала, связанного с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

М.: Издательство «Техника», 2007. — 80 с.

С. В. Дейнеко

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В лабораторном практикуме рассматриваются модели расчета надежности технологических элементов газонефтепроводов. Представлены основные этапы построения моделей и этапы компьютерного моделирования для решения задач оценки надежности.

Приводятся описание и примеры использования методов компьютерного моделирования для решения инженерных задач надежности в среде Excel.

Построение моделей объектов проводится на основе реальных статистических данных.

Лабораторный практикум предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ» и для инженерно-технического персонала, связанного с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

М.: Издательство «Техника», 2007. — 80 с.

Применение эвристических методов для решения задач оперативно-календарного планирования в машиностроении

Н. И. Юсупова, О. Н. Сметанина, А. А. Ахтариев
Уфимский государственный авиационный технический университет

Введение

Автоматизация управления на различных уровнях промышленного производства реализуется с помощью автоматизированных систем управления — АСУП и АСУТП. Системы управления ресурсами предприятия ERP в иерархической структуре управления охватывают уровни от предприятия до цеха, а АСУТП — от цеха и ниже, хотя на уровне цеха могут быть средства и АСУП, и АСУТП. В то же время в АСУТП могут быть и межцеховые связи, если единый технологический процесс реализуется в нескольких цехах. Решению многих вопросов управления на уровне оперативно-календарного планирования (ОКП) способствует теория расписаний.

Теории расписаний посвящены работы зарубежных и отечественных ученых: Дж. Адамса, Э. Х. Л. Артса, Э. Баласа, П. Брукера, Б. Гиффлера, В. С. Гордона, Р. Л. Грэхам, Ж. Карлье, Р. В. Конвейя, Э. Г. Коффмана, А. А. Лазарева, Дж. К. Ленстра, В. Л. Максвелла, Л. В. Миллера, С. В. Севастьянова, В. С. Танаева, Дж. Л. Томпсона, Х. Фишера, Я. М. Шафранского, В. В. Шкурбы, Т. Ямады.

Статья посвящена рассмотрению вопросов, связанных с применением эвристических методов при решении задач оперативно-календарного планирования в системах управления ресурсами.

Системы управления производством

Одним из важнейших элементов систем управления производством являются системы и модули ОКП. Эти системы обеспечивают оптимальность расписаний работы оборудования во времени и формирование директив для последующего этапа управления. Системы ОКП являются организующим звеном между структурой производства, принятыми на производстве организационными особенностями функционирования оборудования, технологическими процессами изготовления номенклатуры деталей и управлением производственного процесса. От точности представления информации как по номенклатуре изделий, так и по параметрам

оперативных планов в ОКП, методов решения задач планирования, от адекватности математических моделей систем ОКП зависят точность формируемых плановых заданий и в дальнейшем — управление объектами производства, что влияет на эффективность производственной системы в целом. Поэтому решение задач, направленных на повышение эффективности функционирования автоматизированного производства в машиностроении за счет применения современных методов ОКП, является крайне актуальной проблемой [1].

Термин «ERP-система» (Enterprise Resource Planning — Управление ресурсами предприятия) может употребляться в двух значениях. Во-первых, это — информационная система для идентификации и планирования всех ресурсов предприятия, которые необходимы для осуществления продаж, производства, закупок и учета в процессе выполнения клиентских заказов. Во-вторых (в более общем контексте), это — методология эффективного планирования и управления всеми ресурсами предприятия, которые необходимы для осуществления продаж, производства, закупок и учета при исполнении заказов клиентов в сферах производства, дистрибуции и оказания услуг.

В числе самых известных программных продуктов, реализующих концепцию ERP, следует назвать в первую очередь системы mySAP ERP, MySAP All-in-One и SAP BusinessOne компании SAP AG и Oracle E-Business Suite, JD Edwards и PeopleSoft Enterprise компании Oracle. На российском рынке в сегменте среднего и малого бизнеса (SMB) пользуется популярностью компания Microsoft с системами Microsoft Dynamics AX (Axapta) и NAV (Navision).

Концепция ERP предложена аналитической фирмой GartnerGroup в начале 90-х. ERP — не последнее слово в концепциях управления предприятиями. Наряду с ERP в публикациях можно встретить множество иноязычных названий и аббревиатур, например MRP и MRP II, CAD/CAM/CAE, PDM, MES, OPT, CIM, SCM, CRM, CALS, COMMS и др.

В MRP методы планирования на заданные интервалы времени потребностей в материалах, необходимых для изготовления изделий, учитывают информацию о составе изделия, состоянии складов и незавершенного производства, а также заказов и планов-графиков производства. Далее формируется объемный план-график производства. Обычно он создается по группам продукции и может быть использован для планирования загрузки производственных мощностей.

Для каждого изделия, попавшего в план-график производства, его состав «детализируется» до уровня заготовок, полуфабрикатов, узлов и комплектующих изделий.

В соответствии с планом-графиком производства определяется график выпуска узлов и полуфабрикатов, а также оценивается потребность в материалах и комплектующих изделиях и назначаются сроки их поставки в производственные подразделения.

В отличие от методов теории управления запасами, предполагающих независимый спрос на всю номенклатуру, MRP часто называют методом расчетов для номенклатуры «зависимого спроса» (то есть формирования заказов на узлы и комплектующие изделия в зависимости от заказа на готовую продукцию). Алгоритм MRP не только выдает заказы на пополнение запасов, но и позволяет корректировать производственные задания с учетом изменяющейся потребности в готовых изделиях.

MRP II — это замкнутая система планирования, относящаяся к детальному планированию производства, к финансовому планированию себестоимости материалов и производственных затрат, а также к моделированию хода производства. Планируются не только выпуск изделий, но и ресурсы для выполнения плана. Начальным этапом планирования является прогнозирование и оценка производственных мощностей. Присутствует также этап объемного планирования, результаты которого являются исходной информацией для планирования потребностей в материалах, изготавливаемых и поступающих по кооперации.

Замкнутость системы MRP II означает наличие обратных связей для планирования в модулях, отвечающих за управление производством и учет производства, а также то, что модули оценки производственных мощностей, снабжения, планирования и учета функционируют как компоненты единой системы с использованием интегрированной базы данных.

Методы OPT (Optimised Production Technology — оптимизированная технология производства) созданы в Израиле в 70-х годах (работы Эли Голдрайт). На их основе был разработан ряд программных пакетов. Методы OPT предназначены для максимизации выпуска продукции при сокращении объема запасов и производственных затрат. В их основе лежит определение «узких мест» (производственных мощностей или материальных ресурсов) и наиболее точный их учет при планировании. Методика оценки «узких мест» применяется также в алгоритмах планирования и определения ресурсов производственных мощностей MRP II.

Концепция компьютеризированного интегрированного производства (CIM, Computer Integrated Manufacturing) возникла в начале 80-х годов и связана с интеграцией гибкого производства и систем управления им. CIM с точки зрения систем управления и планирования (в качестве которых используются ERP и MRP II) предполагает интеграцию всех подсистем системы управления (управления снабжением, проектированием и подготовкой производства; планирования и изготовления; управления производственными участками и цехами; управления транспортно-складскими системами; управления обеспечением оборудованием, инструментом и оснасткой; систем обеспечения качества, сбыта, а также финансовых подсистем).

Методы CALS (Computer-aided Acquisition and Logistics Support — компьютерная поддержка процесса поставок и логистики) возникли в 80-х годах в военном ведомстве США для повышения эффективности управления и планирования в процессе заказа, разработки, организации производства, поставок и эксплуатации военной техники. CALS предусматривает однократный ввод данных, их хранение в стандартных форматах, стандартизацию интерфейсов и электронный обмен информацией между всеми организациями и их подразделениями — участниками проекта. Методы доказали свою эффективность и переносятся в настоящее время на «гражданские» отрасли промышленности. Новая концепция сохранила аббревиатуру CALS с более широким смыслом (Continuous Acquisition and Life circle Support — поддержка непрерывного жизненного цикла продукции). Проводится стандартизация ряда аспектов CALS в международной организации стандартизации ISO. Методы CALS могут использоваться вместе с MRP II/ERP и CIM. В отличие от них CALS позволяет управлять всем жизненным циклом продукции, включая мар-

кетинг, управление комплексными проектами, обслуживанием при эксплуатации.

Отличие ERP и MRP II систем

Системы ERP предназначены для управления финансовой и хозяйственной деятельностью предприятий. Это «верхний уровень» в иерархии систем управления предприятием, затрагивающий ключевые аспекты его производственной и коммерческой деятельности, такие как производство, планирование, финансы и бухгалтерия, материально-техническое снабжение и управление кадрами, сбыт, управление запасами, ведение заказов на изготовление (поставку) продукции и предоставление услуг. Такие системы создаются для предоставления руководству информации для принятия управленческих решений, а также для создания инфраструктуры электронного обмена данными предприятия с поставщиками и потребителями.

Все предприятия уникальны в своей финансовой и хозяйственной деятельности. В то же время прогресс в разработке программных решений для задач ERP связан с тем, что наряду со спецификой удается выделить задачи, общие для предприятий самых разных видов деятельности (различные отрасли промышленности, сфера услуг, телекоммуникации, банки, государственные учреждения и др.) (рис. 1). К таким задачам можно отнести управление материальными и финансовыми ресурсами, закупками, сбытом, заказами потребителей и поставками, управление кадрами, основными фондами, складами, бизнес-планирование и учет, бухгалтерия, расчеты с покупателями и поставщиками, ведение банковских счетов и др.

В ERP, в отличие от MRP II, больше внимания уделяется финансовым подсистемам.



Рис. 1. Взаимодействие модулей в ERP-системе

Системы ERP ориентированы на управление «виртуальным предприятием». Виртуальное предприятие, отражающее взаимодействие производства, поставщиков, партнеров и потребителей, может состоять из автономно работающих предприятий, или корпорации, или географически распределенного предприятия, или временного объединения предприятий, работающих над проектом, государственной программой и др.

Оперативно-календарное планирование в составе систем управления

При оперативно-календарном планировании производится расчет и корректировка производственной программы предприятия, определяющей производственный процесс с точностью до расписаний работы оборудования, движения партий деталей и занятости производственного персонала [2].

Производственная программа предприятия определяет время запуска/выпуска партий элементов на единицах оборудования, которые должны обслуживаться работниками соответствующих профессий. Производственная программа может быть отражена в разрезе партий, профессий либо производственных ресурсов, при этом предоставляется полная информация о партии элементов, выполняющихся технологических операциях, оборудовании/персонале, которые требуются для их выполнения, плане, производственном заказе, технологическом процессе.

Производственная программа формируется на основании планов производства с использованием дополнительной информации о календаре работы предприятия; режиме работы подразделений предприятия (сменность работы, продолжительность смены и т. д.); режиме работы персонала и оборудования; технологических процессах изделий; справочнике оборудования предприятия; справочнике персонала предприятия.

Цеховая задача JSS

В современном машиностроительном производстве невозможно решать производственные вопросы только на макроуровне. Особо важно решение производственных задач и на цеховом уровне. Для этого применяются различные методы теории расписаний. Предлагаемый авторами метод EA(SB) представляет собой метаэвристический алгоритм (рис. 2). В процессе его выполнения на каждом этапе происходит вызов алгоритма Shifting Bottleneck для рас-

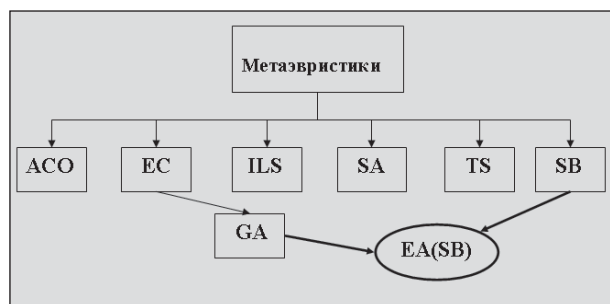


Рис. 2. Место метода EA(SB) среди метаэвристических алгоритмов муравьиные колонии (ACO), эволюционное программирование (EC), генетические алгоритмы (GA), итерационный локальный поиск (ILS), алгоритм имитации отжига (SA), поиск с запретом (TS), Shifting Bottleneck (SB)

чета очередного значения оценочной функции генетического алгоритма (рис. 3). Результат, полученный с использованием генетического алгоритма, соответствует лучшему найденному расписанию.

Цеховую задачу можно сформулировать следующим образом: имеется множество работ, выполняемых различными машинами. Работа состоит из операций, имеющих определенный установленный порядок. Для каждой машины заданы операции, но порядок их выполнения не установлен. Необходимо минимизировать время выполнения всех операций при условиях:

- количество машин для каждой работы predetermined (*a*);
- одна машина может осуществлять только одну работу одновременно (*b*).

Время выполнение каждой конкретной операции зафиксировано. Целевой функцией является минимизация времени осуществления всех работ.

В качестве $N = \{0, 1, \dots, n\}$ берется множество операций (0 — «старт», n — «окончание»), M — множество машин, A — множество пар операций, предварительно установленных, согласно условию (*a*), E_k — множество пар операций,

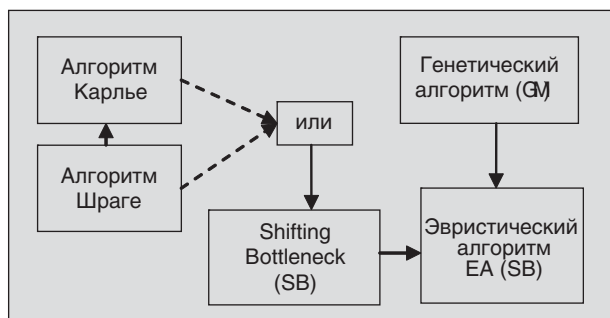


Рис. 3. Взаимодействие алгоритмов в EA(SB)

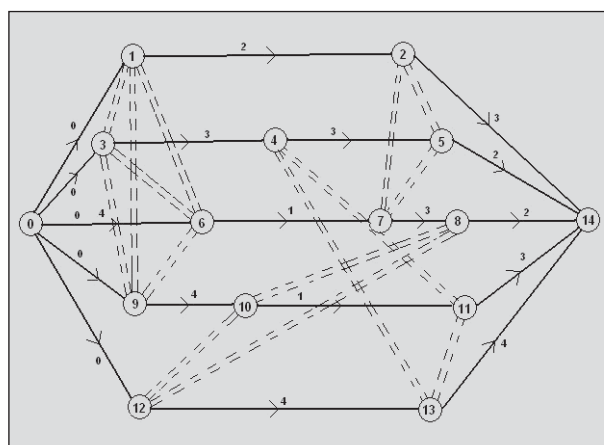


Рис. 4. Граф G с 15 операциями (в 5 работах) и 4 машинами

выполняемых на машине k , согласно условию (*b*). Задача составления расписания сводится к минимизации времени выполнения всех операций — t_n , если принять за фиксированные продолжительности операции i — d_i , начальное время операции — t_i :

$$\min t_n,$$

$$t_j - t_i \geq d_i, (i, j) \in A,$$

$$t_i \geq 0, i \in N,$$

$$t_j - t_i \geq d_i \vee t_i - t_j \geq d_j, (i, j) \in E_k, k \in M. \quad (1)$$

Любое допустимое решение (1) называется расписанием. Графически задача представляется дизъюнктивным графом $G = (N, A, E)$ [3]. Вершины графа G (рис. 4) соответствуют операциям N , соединенные дуги — предварительно установленным отношениям A , дизъюнктивные дуги — операциям конкретной машины E , числа на дугах — время выполнения операции. Множество дизъюнктивных дуг E делится на подмножества $E_k, E = \cup(E_k : k \in M)$ для каждой машины.

Метод EA(SB)

В общей схеме функционирования алгоритма EA(SB) (рис. 5) цифрами обозначены этапы: на первом — задается начальная матрица НМ (условия задачи). На втором этапе получается популяция из одинаковых индивидов (строки чисел, полученные из начальной матрицы). Эта популяция эволюционирует с помощью эволюционного алгоритма (EA). На третьем этапе в ходе выполнения эволюционного алгоритма при подсчете оценочной функции происходит обращение к алгоритму Shifting Bottleneck: решается SB для измененной матрицы, получается расписание, и по нему находится значение для начальной матрицы. На последнем этапе (4) определяются

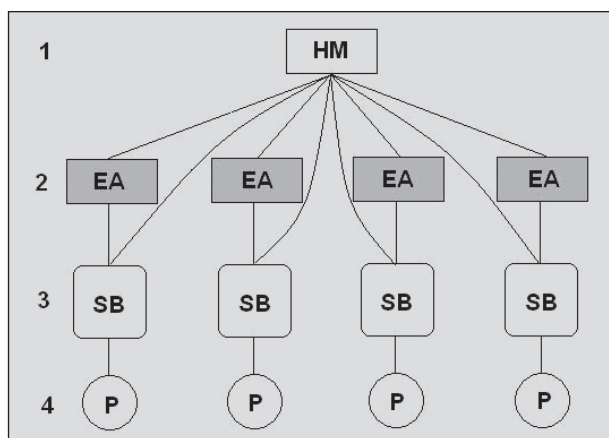


Рис. 5. Принцип работы алгоритма EA(SB)

значения оценочной функции (P) для каждого индивида в популяции, отбрасываются индивиды с меньшим значением. В случае невыполнения условия останова алгоритма — переход к этапу 1 (продолжается обработка эволюционным алгоритмом), иначе работа алгоритма завершается со значением оценочной функции для лучшего индивида.

Рассмотрим основные характеристики используемого эволюционного алгоритма (рис. 5).

Инициализация алгоритма представляет преобразование начальной матрицы в строку. Из одного индивида нужно получить начальную популяцию с помощью следующих операций:

1. Создание популяции из одинаковых индивидов, равных самому первому индивиду.
2. С помощью эволюционного алгоритма с вероятностью мутации, равной 1, при отключенных возможностях кроссовера (перекреста) получается начальная популяция из разных индивидов.

Оценочной функцией является алгоритм Shifting Bottleneck [5].

Оценочная функция вызывается в процессе работы алгоритма много раз, первый раз не-

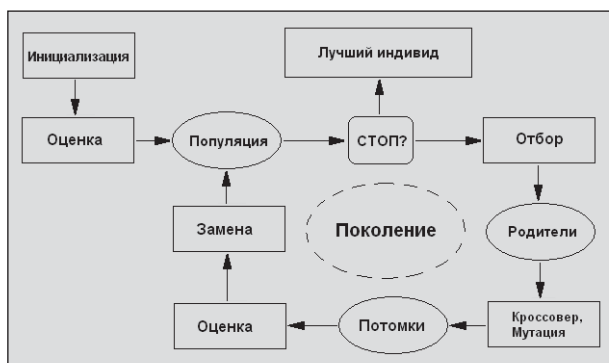


Рис. 6. Эволюционный алгоритм

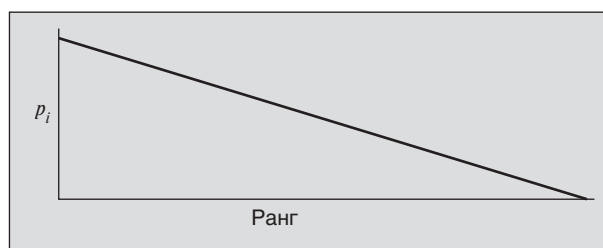


Рис. 7. Отбор согласно линейному рангу

посредственно после инициализации, а затем она рассчитывается для каждого индивида, в каждом поколении, т. е. основное время работы алгоритма уходит на обработку именно оценочной функции.

Существуют несколько наиболее распространенных методов Отбора (или Выбора). Самым первым появился Отбор пропорционально значению приспособленности. Вероятность выбора данного индивида рассчитывается как отношение его приспособленности к сумме приспособленности всех в популяции. Вторым часто применяемым методом является Турнирный метод, где вначале выбирается случайным образом определенное количество индивидов, образующих промежуточный набор, внутри которого рассчитывается приспособленность и происходит отбор. Существует также отбор согласно линейному рангу, используемый авторами (рис. 7).

Суть его заключается в следующем: p_i – вероятность индивида быть выбранным в качестве родителя, сортируем индивидов по степени приспособленности, если $r_i \in [1, \dots, n]$ — ранг индивида i , то выбираем индивидов согласно выражению:

$$p_i = \frac{b}{n} - \left(\frac{2b-2}{n} \right) \left(\frac{r_i-1}{n-1} \right),$$

где константа b (базис) определяется в интервале $[1, 2]$.

Оператор перекреста обеспечивает обмен отдельными сегментами гена в процессе размножения. Чаще всего применяется одноточечный перекрест. Случайным образом выбирается точка на гене, по которой геном «разрезается». Ген-потомок получает сегмент гена до точки разреза от одного родителя, а после точки разреза — от другого родителя. Аналогично вводятся двухточечный перекрест по двум точкам разреза и т. д.

В предлагаемом алгоритме ген является геном с вещественными переменными, для которого используется специальный арифметический кроссовер для вещественных чисел. Суть его заключается в следующем: x_i и y_i образуют i -й

Результаты тестирования для 5 задач

Алгоритм	la2	la19	ft10	la21	la25
Shifting bottleneck					
SB1	720	875	1015	1172	1048
SB-GLS	666	852	930	1048	993
Bottle-6	-	842	938	1084	1001
Пороговые алгоритмы					
SA1	669	855	969	1083	1003
SA2	658	854	977	1078	1019
Поиск с запретом					
TS2	655	843	930	1050	988
TS-B-b5	655	842	930	1047	977
Генетические алгоритмы					
GA2-m5	685	855	965	1113	1029
GA-P	681	880	960	1139	1014
EA(SB)	659	856	971	1070	994

ген от родителей x и y . Потомок будет образован следующим образом:

$$z_i = \lambda_i x_i + (1 - \lambda_i) y_i, \quad \lambda_i \in [0 - \varepsilon, 1 + \varepsilon],$$

где ε означает степень экстраполяции [6].

В методе применяется Гауссова мутация. Оператор гауссовой мутации работает только с генами из вещественных переменных. К значению каждой переменной в гене прибавляется некоторое случайное число, полученное с помощью нормального распределения с заданными параметрами. Параметры мутации могут задаваться двумя способами: мутация является незначительным изменением гена или для совершения больших скачков по пространству поиска. В алгоритме EA(SB) более целесообразно незначительное изменение гена. Вероятность мутации равна [7]

$$p_m = \frac{2}{qm}.$$

На входе имеется вектор \vec{x} , на выходе — вектор \vec{y} , так что (с вероятностью p_m в первом случае, и $1 - p_m$ — во втором):

$$\vec{y}_i = \begin{cases} x_i + v_i, v_i \in N(0, \sigma^2) \\ x_i. \end{cases}$$

Существует три основных критерия остановки алгоритма: малая разность значений внутри популяции (средняя оценка примерно равна лучшей оценке); максимальное количество поколений; нет улучшений в k последних поколениях.

В алгоритме EA(SB) лучшим видится использование второго критерия, который дает возможность сравнивать результаты при одинаковом количестве поколений [8]. Количество поколений корректируется в результате тестирования.

В процедуре замены алгоритма необходимо определить тех индивидов, которые «выживают». Авторами используется принцип $(\mu + \lambda)$ -замены, заключающийся в том, что из μ родителей генерируется λ потомков, а затем выбираются лучшие (наиболее приспособленные) представители из родителей и потомков, то есть лучшие из $(\mu + \lambda)$.

Результаты моделирования

Алгоритм EA(SB) протестирован на задачах ft10, la2, la19, la21, la25 OR-библиотеки [9], которые отличаются друг от друга размерностью (количеством машин и работ). Задача наименьшей размерности la2 с 10 работами и 5 машинами, задачи la19 и ft10 с 10 работами и 10 машинами, задачи la21 и la25 с 15 работами и 10 машинами.

Результаты тестирования по другим методам взяты из [11].

Полученные результаты использования алгоритма показали, что алгоритм дает улучшение результатов, полученных с применением только алгоритма Shifting Bottleneck.

Заключение

Предложенный метод можно использовать в составе модуля оперативно-календарного планирования в системе ERP для предприятий машиностроения.

В статье изложены результаты исследований, проводимых в рамках научно-исследовательской работы «Исследование и разработки интеллектуальных технологий поддержки принятия решений и управления на основе менеджмента знаний» при выполнении фундаментальных исследований по тематическому плану НИР «Федеральное агентство по образованию».

Литература

1. Загидуллин Р. Р., Зориктуев В. Ц. Вопросы оперативно-календарного планирования и управления в машиностроении // Мехатроника, автоматизация, управление. — 2005. — №8.
2. Загидуллин Р. Р. Система оперативно-календарного планирования автоматизированного металлообрабатывающего мелкосерийного производства на основе комплексных моделей. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. — Уфа, 2006.

3. Adams J., Balas E., Zawack D. The shifting bottleneck procedure for job shop scheduling // Management Science. — 1988. — 34(3):391–401.
4. Yussupova N. I., Schmeck H., Smetanina O. N., Branke J., Akhtariev A. A. Job Shop Scheduling with Evolutionary Algorithms Based on the Shifting Bottleneck Heuristic, Proceedings of the 6th International Workshop on Computer Science and Information Technologies CSIT'2004 – Budapest, 2004. — P. 202–207.
5. Сметанина О. Н., Ахтариев А. А. О применении метода Bottleneck Shifting Heuristic и эволюционных алгоритмов в задачах теории расписаний // Управление в сложных системах. Межвузовский научный сборник. — Уфа: Уфимский гос. авиац. техн. ун-т, 2004. — С. 191–197.
6. Ахтариев А. А. Составление расписаний с применением генетического подхода и алгоритма Shifting Bottleneck // Инфотелекоммуникационные технологии. Труды Международной молодежной научно-технической конференции «Гагаринские чтения». — М., 2005. — Том 2. — С. 46–47.
7. Ахтариев А. А. Применение алгоритма ветвей и границ для решения задач составления расписаний // Техническая кибернетика, радиоэлектроника и системы управления. Труды VIII Всероссийской научной конференции студентов и аспирантов. — Таганрог, 2006. — С. 96–97.
8. Юсупова Н. И., Сметанина О. Н., Ахтариев А. А. Метаэвристический алгоритм для составления расписаний // Социально-экономические и технические системы. — Набережные Челны, 2006. — № 8.
9. <http://www.ms.ic.ac.uk/info.html>.

Вниманию специалистов!

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.

В. А. Казарян

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В книге рассмотрены методы исследования и конструкции приборов для измерения плотности, вязкости и теплопроводности газов и жидкостей в широком диапазоне давлений и температур. Приводится обширный справочный материал по теплофизическим свойствам индивидуальных углеводородов, газовых конденсатов и их фракций.

Книга интересна инженерно-техническим работникам научно-исследовательских институтов и проектных организаций нефтегазовой отрасли.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 448 с.

В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости. Изложены основные теоретические и практические вопросы, относящиеся к определению детонационной стойкости и воспламеняемости моторных топлив на современных одноцилиндровых установках, их техническое обслуживание, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга предназначена в качестве практического руководства для работников лабораторий нефтеперерабатывающих и нефтесбытовых предприятий, для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также широкому кругу инженерно-технических работников, будет полезна аспирантам и студентам вузов и техникумов.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 448 с.

Технические регламенты на выбросы автомобильной техникой и требования к моторным топливам — шаг вперед или два шага назад?

В. Е. Емельянов*

Прошло пять лет, как бывший Президент РФ Владимир Путин подписал Федеральный Закон «О техническом регулировании» от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ, который должен защитить потребительский рынок от опасной продукции и освободить товаропроизводителя от излишнего регламентирования его деятельности. Другими словами: обеспечить соответствие действующих в России систем стандартизации и сертификации мировым аналогам, что является условием принятия России в ВТО.

Спустя три года после вступления в силу этого закона, на заседании Правительства РФ 13 апреля 2006 г. бывший премьер-министр Михаил Фрадков сказал, что «проведена супероперация в интересах наших глобальных конкурентов, и нам предстоит разобраться, кто вверг нас в эту пучину с такой степенью некомпетентности».

Подробный и аргументированный анализ положений принятого Закона показал несостоятельность и необходимость срочного прекращения его действия («Промышленные ведомости», № 7-8, 2006 г.).

Однако Закон до сих пор не отменен, и продолжается разработка технических регламентов, которые являются «принципиально новым шагом в развитии отечественного законодательства в области технического регулирования продукции».

Поспешно принятый Правительством РФ (12.10.2005 г. № 609) по инициативе автопрома специальный технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ» законодательно закрепил отставание по срокам введения европейских норм на выбросы новыми отечественными автомобилями, что приводит к тому, что наша страна превращается в свалку автомобилей, подлежащих утилизации.

Следует напомнить, что в 2002 г. в стране была разработана и одобрена распоряжением Правительства РФ от 16.07.2002 г. № 978-р

«Концепция развития автомобильной промышленности России на период до 2010 года».

На втором этапе реализации этой концепции (до 2008 г.) предусматривалось обеспечить соответствие выпускаемых автомобилей нормам Комитета по внутреннему транспорту Европейской экологической комиссии ООН (Евро-4), т.е. привести нормы на выбросы автомобилями в России к европейским требованиям.

Что же не позволяет сегодня принять действующие в Европе нормы на выбросы для **новых** отечественных автомобилей?

Причина отставания от европейских норм на выбросы отечественных автомобилей, «по мнению экспертов из числа экологов и представителей автопрома, — отсутствие в стране моторного топлива для автомобилей класса Евро-3 и Евро-4» («Известия» от 21.12.2007 г.).

Признавая то, что «кардинальное уменьшение воздействия транспорта на загрязнение окружающей среды может быть осуществлено при замене в автомобильном парке старой техники на более современную», ученые фирмы НАМИ Хим считают необходимым прекратить в стране производство топлив устаревших классов (каких?), чтобы «за счет использования топлив с улучшенными экологическими показателями **независимо от технического уровня техники**, на которой они применяются, уменьшить выбросы вредных веществ» (Нефтепереработка и нефтехимия, № 3, 2007 г., с. 23-27).

В Москве более 10 лет пытаются решить проблему снижения вредных выбросов автотранспортом путем ужесточения требований к качеству применяемых моторных топлив на автомобилях, не имеющих нейтрализаторов отработавших газов (Нефть и капитал, № 11, 1997, с.82–85).

В Европе, Японии, США практически невозможно встретить автомашину без нейтрализатора отработавших газов, так как один автомобиль без нейтрализатора загрязняет окружающую среду также, как десять автомобилей с нейтрализаторами.

*В. Е. Емельянов — д.т.н., заведующий отделом авиационных и автомобильных бензинов ОАО «ВНИИ НП»

Изменение норм на выбросы автомобилями и требований к качеству автобензинов

Нормы на выбросы автомобилями			Требования к качеству автобензинов	
Год ввода				
	Европа	Россия	Европа	Россия
Евро-2	1996	2006	1994 ЕН-228 : 1993	1997 ГОСТ Р 51105-97, (ЕН-228-1996)
Евро-3	2000	2008	2000 ЕН-228 : 1999	2002 ГОСТ Р 51866-2002, (ЕН -228-99)
Евро-4	2005	2010	2005 ЕН-228 : 2004	2007 ГОСТ Р 51866-2002 с изм. 1, (ЕН-228-2004)
Евро-5	2009	2014	2009	2009 проект ГОСТ Р 51105 – 2007

Эффективность и продолжительность работы нейтрализаторов зависит от качества применяемого топлива: чем выше требования к нейтрализатору, тем выше должно быть качество применяемого моторного топлива. Поэтому безответственно заставлять владельцев старых автомобилей платить больше за высококачественное применяемое топливо и при этом не получать никакого экологического и экономического эффекта.

В России имеется нормативно-техническая база, позволяющая обеспечить производство моторных топлив, соответствующих европейским требованиям (таблица).

В настоящее время ассортимент и качество бензинов, вырабатываемых в России, полностью отвечают требованиям автомобильного парка страны, а ряд нефтеперерабатывающих предприятий (Ново-Уфимский НПЗ, Ярославнефтеоргсинтез, Киришинефтеоргсинтез, Рязанская нефтехимическая компания, Московский НПЗ и др.) организовали промышленное производство автобензинов для автомобилей с уровнем выбросов Евро-3, 4, что позволяет обеспечить потребность поступающей в Россию зарубежной автомобильной техники.

Поэтому причина не в том, что в стране нет качественного топлива (в крайнем случае его можно импортировать как и автомобили), а в неспособности отечественного автопрома выпускать современные автомобили.

Наряду с принятием технических регламентов назрела острая необходимость в разработке программы ускоренного вывода из эксплуатации автомобилей, не отвечающих современным требованиям на выбросы с отработавшими газами (в Европе это автомобили старше 5 лет), и принятия мер, способствующих ввозу в страну только высокоэкономичных и экологически безопасных современных автомобилей.

Если отечественные автозаводы не могут сегодня организовать производство перспективных конкурентоспособных автомобилей (что было предусмотрено концепцией), то им следует заняться утилизацией ранее выпущенных карбюраторных автомобилей, как это делается зарубежными фирмами.

В Европе с принятием новых более жестких норм на выбросы автомобильным транспортом одновременно устанавливаются требования к качеству применяемых моторных топлив.

Поэтому после разработки технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ» подготовлен проект специального технического регламента «О требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам»,

В регламент, как утверждают его разработчики, включены лишь требования безопасности, соблюдение которых будет контролироваться государственными органами, а качество ГСМ будет определяться национальными стандартами, которые применяются на добровольной основе.

Если сравнить требования к автомобильным бензинам, приведенные в приложении 1 регламента, с действующими в России стандартами ГОСТ Р 51105 и ГОСТ Р 51866, то окажется, что они практически одинаковы.

Отличия тем не менее имеют место.

С целью обогнать Европу по безопасности отечественных бензинов впервые в мировой практике в проекте регламента установлена норма на содержание метанола в бензинах, как и для свинца — «отсутствие» (менее 5 ppm), а также запрещено применение металлосодержащих присадок в автомобильных бензинах и дизельном топливе.

В европейских бензинах содержание метанола не более 3% об. Специально в чистом виде метанол в состав бензинов не вовлекается. Он присутствует в виде примесей в таких компонентах, как МТБЭ, МТАЭ, Этанол, N-метиланилин и др.

Можно было бы установить норму не более 1,0% об. (как для бензола), а то придется либо отказаться от применения оксигенатов, либо дополнительно очищать их от примесей метанола, что значительно повысит их стоимость.

Ограничение по содержанию этанола (не более 5% об.) соответствует действующим в Европе требованиям на автобензины, но в США, где существует дефицит бензина, эта норма составляет 10%. Следует также иметь в виду, что многие ведущие зарубежные фирмы приступили к производству автомобилей с гибкой топливной системой ("Тотал-флекс"), позволяющей осуществлять работу двигателя на традиционном нефтяном топливе, на его смесях с этанолом, а также на топливе Е-85, содержащем 85% этанола. Двигатель адаптируется к топливу автоматически.

Поэтому с точки зрения безопасности введение ограничения на содержание этанола (не более 5%) не имеет обоснований.

Главное и принципиальное отличие технического регламента от действующих стандартов — конкретные сроки по переходу на производство топлив для автомобилей класса Евро-3, Евро-4 и Евро-5, а также то, что при оценке соответствия продукции производится ее идентификация визуальным осмотром образца и Госнадзор за соблюдением обязательных требований переносится на АЗС, а производство, транспортирование и хранение остаются безконтрольными.

Мазут топочный от бензина визуальным осмотром отличить можно, но как визуально идентифицировать бензин: имеет он октановое число 92 ед. или 95 ед., а содержание серы в нем 150 ppm или 50 ppm?

Вероятно, к этому будут привлекаться специально аккредитованные экстрасенсы.

Безусловно потребителя интересует качество моторного топлива на АЗС, но АЗС его не производит: что привозят — тем торгуют. Наивно думать, что информация о происхождении реализуемого топлива, его составе, наличии присадок и т. д. позволит повысить качество, тем более она не может быть достоверной из-за того, что на АЗС, как правило, слив топлив осуществляется на остаток.

За рубежом ни на одной АЗС не увидите этого новшества.

За рубежом гарантию качества обеспечивают путем сертификации не только продукции, но и всего производства по стандартам ISO 9000 на системы управления качеством и стандартам ISO 14000 на системы управления охраной окружающей среды.

Применение стандартов ISO имеет добровольный характер, но продукция предприятий, не имеющих сертификатов, практически попасть на рынок не может.

Необходимо понимать, что изменение спецификаций на моторные топлива как в России так и за рубежом происходит регулярно и не завершается введением стандартов Евро-4 и Евро-5.

В Европе на 2012 г. запланировано введение стандарта Евро-6, поэтому и в России необходимо иметь более оперативную и отлаженную систему обеспечения безопасности и гарантии качества продукции, а не поднимать этот вопрос для решения на самый высокий правительственный уровень.

Так технические регламенты — это шаг вперед или два шага назад?

Как уже показывает практика — один шаг назад, так как стоимость автомобильных бензинов обязательно повысится, а снижения вредных выбросов автомобилями ожидать не приходится.

Вниманию специалистов!

Е. А. Мазлова, Л. Б. Шагарова

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Книга посвящена экологически обоснованным решениям при проектировании, строительстве и эксплуатации объектов нефтегазового комплекса с использованием специальной методики комплексной оценки.

Предназначена для работников научных и проектных институтов, сотрудников органов государственной экспертизы, контроля, аудита, студентов вузов.

М.: Издательство «Техника», 2001. — 64 с.