

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№6⁽⁷⁷⁾ 2011

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

К. С. БАСНИЕВ

А. И. ВЛАДИМИРОВ

А. И. ГРИЦЕНКО

А. Н. ДМИТРИЕВСКИЙ

О. Н. КУЛИШ

А. Л. ЛАПИДУС

Н. А. МАХУТОВ

И. И. МОИСЕЕВ

В. А. ХАВКИН

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

СОДЕРЖАНИЕ

ИССЛЕДОВАНИЯ

А. В. Старковский, Е. М. Дзюбенко

МЕХАНИЗМ ПОВЕДЕНИЯ СИЛИКАТНОГО ГЕЛЯ
В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ 3

В. Н. Быстров, С. В. Юшин

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ОЛЕАТА МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО АППАРАТА.....7

В. М. Капустин, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова,
В. Ю. Асаула, В. В. Критский, А. В. Зуйков

ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ
В КОМПОНЕНТЫ ДИЗЕЛЬНОГО
И КОТЕЛЬНОГО ТОПЛИВА 17

А. П. Семенов, А. С. Викторов,
А. С. Волков, В. А. Винокуров

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СМЕШАННЫХ ГИДРАТОВ
УГЛЕВОДОРОДОВ C_1-C_4 В ПРИСУТСТВИИ
ТЕТРАГИДРОФУРАНА 22

А. А. Новиков, М. С. Котелев,
Я. А. Масютин, В. А. Винокуров

ПРЕДОБРАБОТКА ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ 28

ИЗВЕСТИЯ РАЕН

С. В. Крупин, Г. В. Булидорова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ
БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН БЕХТЕРЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ 32

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

М. А. Скоробогач

ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ СИСТЕМЫ
СБОРА ГАЗА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ МЕДВЕЖЬЕ..... 42

В. С. Семенякин, А. Е. Калинин

АНАЛИЗ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ИНТЕНСИФИКАЦИИ
И ИХ СПЕЦИФИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ СКВАЖИН НА МОРЕ 48

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. А. Арыстанбекова, М. С. Лапина,
А. Б. Волинский

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
СЕРОВОДОРОДА В СЫРЬЕ ГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 51

С. В. Егазьянц, Н. К. Караханова,
А. Л. Максимов, Т. Ю. Филиппова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИРОВАННЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОЗДУХЕ И ЭТИЛАМИНА
В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДАМИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ
ЖИДКОСТНОЙ И КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ..... 57

А. В. Бондарев, А. П. Варламов, Л. В. Илясов

АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВОЛНОВОДНЫЙ
АНАЛИЗАТОР СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОЗДУХЕ..... 62

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

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

Ответственный секретарь
О. В. ЛЮБИМЕНКО

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

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

№6⁽⁷⁷⁾ 2011

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

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

ISSN 1815-2600

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

Подписной индекс в каталоге агентства
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

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

Материалы авторов
не возвращаются

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

Механизм поведения силикатного геля в пористой среде

А. В. Старковский, Е. М. Дзюбенко
Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт
им. акад. А. П. Крылова (ОАО «ВНИИнефть»)

На основе предложенного механизма поведения силикатного геля в пористой среде разработан ряд технологий перераспределения фильтрационных потоков закачиваемой или добываемой воды для повышения нефтеотдачи пластов, и представлены результаты внедрения этих технологий на различных объектах нефтяных месторождений.

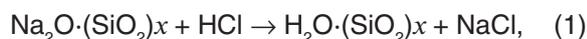
Ключевые слова: силикатный гель, пористая среда, механизм поведения, фильтрационные исследования, технологический эффект.

С 1988 года и по настоящее время в России и Казахстане проходит испытание и внедрение различных технологий перераспределения фильтрационных потоков в нагнетательных и добывающих скважинах с использованием гелеобразующих составов на основе силиката натрия (жидкого стекла).

Основным достоинством этих систем являются технологичность приготовления и закачки, селективность водоизоляции, способность выдерживать большие градиенты давления, возможность разрушения различными щелочными агентами, экологическая безопасность реагентов [1].

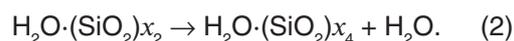
Механизм образования щелочного силикатного геля достаточно изучен [2], а о механизме поведения силикатного геля в пористой среде ведутся споры.

Силикатные гели образуются в результате взаимодействия силиката натрия с минеральными или органическими кислотами по следующей схеме:



где x — модуль жидкого стекла.

В результате реакции образуется золь кремниевой кислоты, со временем переходящий в гель по следующей схеме:



В результате реакции происходит образование поликремниевых кислот различной структуры (линейной, разветвленной, циклической, смешанной). Этот процесс поликонденсации называется гелеобразованием. До некоторого момента вязкость изменяется незначительно, а после она резко увеличивается. Этот момент называется временем начала гелеобразования.

Поскольку образование геля проходит во времени, то для достижения максимальной прочности геля необходима выдержка. Экспериментальным путем установлено, что время выдержки должно превышать время начала гелеобразования примерно в три раза. Процесс образования силикатного геля из маловязкого раствора положен в основу следующих технологий перераспределения потоков закачиваемой или добываемой воды в нефтяных скважинах:

- увеличения охвата пласта заводнением (УОПЗ);
- выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин (ВПП);
- изоляции подошвенной воды в добывающих скважинах (ИПВ);
- изоляции притока воды по высокопроницаемым прослоям в добывающих скважинах (ИПВВП).

Для успешного применения вышеназванных технологий необходимо не только исследование физико-химических закономерностей образования силикатного геля, но знание механизма поведения силикатного геля в пористой среде.

Исследование фильтрационных характеристик силикатного геля проводилось на лабораторной установке фирмы Core Laboratories [5–6]. Данная установка предназначена для изучения нефтевытесняющих и фильтрационных свойств композиций различных химреагентов в условиях, близких к пластовым. опыты проводились на образцах керна различной проницаемости.

В экспериментах использовалась следующая методика:

1. Через специально подготовленный образец керна (в виде цилиндра диаметром 38 мм и длиной 85 мм) прокачивалась при комнатной температуре до достижения установившегося постоянного перепада давления модель пластовой воды, представляющая собой пресную воду

(минерализация 0,19 г/л хлористого натрия). Обычно этот объем составлял от 8 до 10 объемов пор образца керн. На этом этапе определялось значение проницаемости образца керн по воде при постоянном градиенте давления (градиент давления определялся как перепад давления, отнесенный к длине образца керн);

2. На основе жидкого стекла и соляной кислоты готовился гелеобразующий состав с прогнозируемым временем гелеобразования 12 часов в объеме 0,5 л;

3. Часть приготовленного гелеобразующего состава прокачивалась через керн. Общим требованием при прокачке гелеобразующего состава являлось то, что время прокачки через образец керн не должно превышать времени начала гелеобразования;

4. С оставшейся частью гелеобразующего состава проводились физико-химические исследования: определялось время начала гелеобразования и предельное напряжение сдвига (прочность) силикатного геля на приборе «Реомат-30» при скорости сдвига 0,0615 с⁻¹;

5. После прокачки гелеобразующего состава через образец керн он закрывался и закачанный в него гелеобразующий состав выдерживался в течение 3-кратного времени начала гелеобразования, определенного на приборе;

6. После технологической выдержки через образец керн вновь фильтровалась вода при дискретном повышении объемной скорости прокачки. На каждой ступени объемной скорости прокачки определялись перепад и градиент

давления, по которому рассчитывалась проницаемость образца керн заполненного силикатным гелем.

Результаты фильтрационных исследований, проведенных на образцах керн проницаемостью 0,138 и 0,079 мкм², представлены на рис. 1 для керн проницаемостью 0,138 мкм² (для керн проницаемостью 0,079 мкм² получена аналогичная зависимость). На рис. 1 приведена зависимость проницаемости керн, насыщенного гелеобразующим составом с последующей выдержкой до образования силикатного геля, и градиента давления от объема прокачки. Эту зависимость можно условно разделить на три участка: 1-й — это область упругих деформаций силикатного геля в пористой среде до градиента давления 4,8 МПа/м, 2-й — область частичного разрушения силикатного геля до градиента давления 8,0 МПа/м, 3-й — область поведения в пористой среде уплотненного частично разрушенного силикатного геля до градиента 10 МПа/м. Возможно, при дальнейшем увеличении расхода жидкости давление будет повышаться до такой величины, при которой уплотненный силикатный гель полностью разрушится. Однако при экспериментальном исследовании кернов, заполненных силикатным гелем, достичь максимального давления разрушения силикатного геля нам не удалось из-за приборных ограничений.

Подтверждением того, что 1-й участок — область упругих деформаций силикатного геля

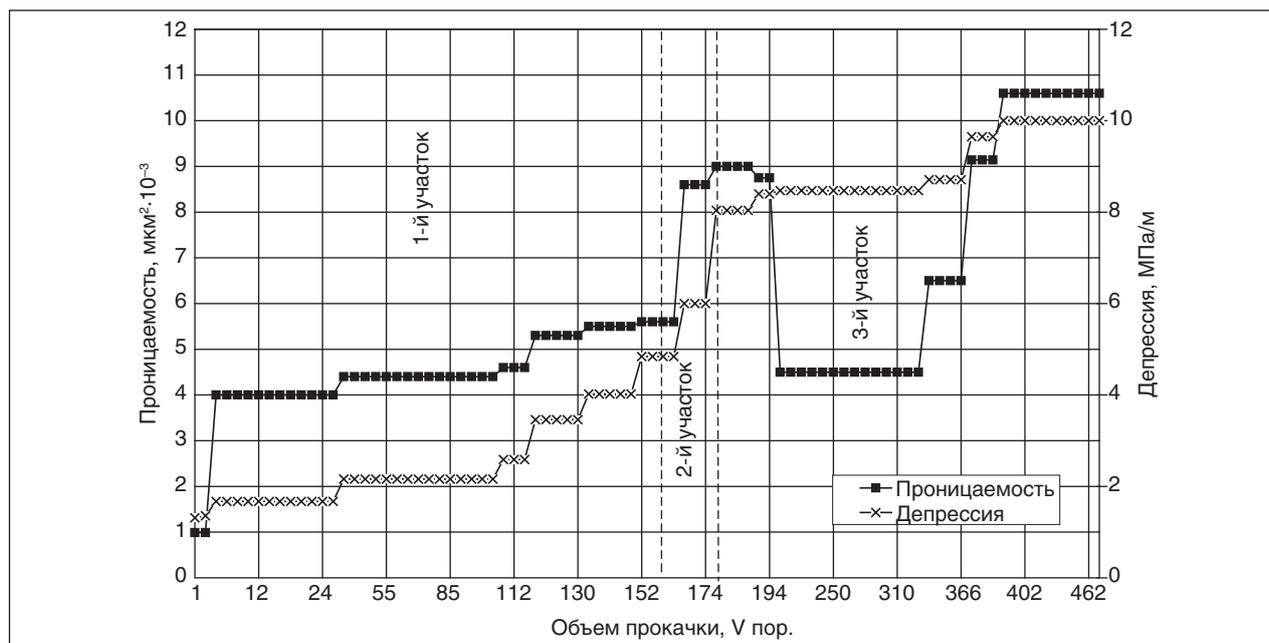


Рис. 1. Зависимость проницаемости керн (начальная проницаемость 0,138 мкм²), заполненного гелем, от объема прокачки пресной воды при различной депрессии

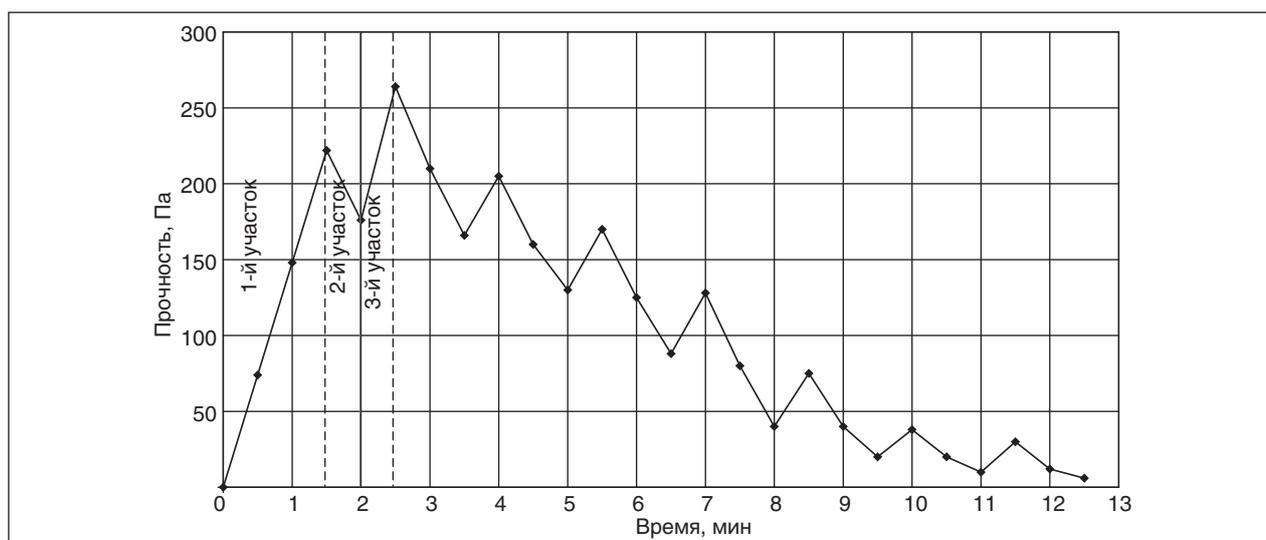


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига (прочности) силикатного геля от времени

в пористой среде является то, что прекращение фильтрации воды на этом участке и последующее возобновление фильтрации воды при последних параметрах фильтрации не меняет проницаемости образца керна.

2-й участок резкого увеличения проницаемости при возрастании градиента давления свидетельствует о том, что силикатный гель начал частично разрушаться и при этом проницаемость увеличилась до $9 \text{ мкм}^2 \cdot 10^{-3}$.

3-й участок — это область поведения частично разрушенного уплотненного силикатного геля. При уплотнении и частичном разрушении силикатного геля сначала проницаемость образца керна, заполненного силикатным гелем, уменьшается примерно до $4,5 \text{ мкм}^2 \cdot 10^{-3}$ при градиенте давления 8,5 МПа/м, а затем с повы-

шением градиента давления происходит раскрытие трещин в силикатном геле и проницаемость образца керна увеличивается.

Результаты фильтрационных исследований подтверждаются физико-химическими исследованиями силикатных гелей. Зависимость напряжения сдвига (прочности) от времени представлена на рис. 2. На полученной зависимости можно также выделить три участка: 1-й — область упругих деформаций силикатного геля до 1,5 мин, 2-й — область частичного разрушения силикатного геля и образования трещин до 2 мин, 3-й — область поведения уплотненного частично разрушенного геля до 2,5 мин. Поскольку ячейка прибора «Реомат-30» открытого типа, то показания прибора и изменения, происходящие с силикатным гелем, можно наблюдать визуально.

Результаты внедрения технологий перераспределения потоков закачиваемой или добываемой воды в нефтяных скважинах в различных компаниях

Объединение	Количество операций	Успешность, %	Дополнительная добыча нефти, т	Удельная дополнительная добыча нефти, т/скв.-опер.
ОАО «Красноленинскнефтегаз»	16	100	39500	2469
ОАО «Сургутнефтегаз»	19	100	75254	3961
ОАО «Нижневартовскнефтегаз»	35	100	198174	5662
ТПП «Урайнефтегаз»	11	100	99300	9027
ОАО «Ноябрьскнефтегаз»	40	93	34630	866
ОАО «Лангепаснефтегаз»	30	100	42171	1406
ОАО «Татнефть»	24	73	17787	741
ОАО «Лукойл-Пермнефть»	31	94	31000	1000
ОАО «Тэбукнефть»	13	100	12612	970
ОАО «Мегионнефтегаз»	113	86	92844	822
ПФ «УзенМунайГаз»	187	95	154462	826
Итого	519		797734	1537

По нашему мнению, при расчете объема закачки силикатного геля необходимо ориентироваться на конечное давление первого участка, т. е. на 4,8 МПа (коэффициент изоляции 25) и стараться по возможности не допускать частичного разрушения силикатного геля.

Из рис. 1 видно, что образец керна, заполненный силикатным гелем до частичного разрушения, выдерживает градиент давления около 4,8 МПа/м и при этом проницаемость образца керна составляет 0,0056 мкм². Коэффициент снижения проницаемости составил около 25. Это означает, что если в высокопроницаемом прослое нагнетательной или добывающей скважины создать кольцевую зону из силикатного геля, то ее приемистость уменьшится в 25 раз. На этом основании предложено использование силикатного геля в технологиях перераспределения фильтрационных потоков закачиваемой или добываемой воды. Технологии прошли успешные испытания на нефтяных

месторождениях в различных регионах России и в Казахстане.

Технологическая эффективность применения вышеперечисленных технологий на нефтяных месторождениях в различных регионах России и Казахстана сообщалась в различных публикациях [3] и представлена в таблице.

Выводы:

1. Понимание механизма поведения силикатного геля в пористой среде позволило более объективно подходить к проектированию технологии обработки как нагнетательных, так и добывающих нефтяных скважин.

2. При проектировании обработки нагнетательной скважины предпочтительно работать в области упругих деформаций силикатного геля.

3. Всего по вышеперечисленным технологиям было проведено 519 скважино-операций и дополнительно добыто 797734 т нефти, или 1537 т дополнительно добытой нефти на 1 скважино-операцию.

Литература

1. Горбунов А. Т., Рогова Т. С., Старковский А. В. Исследование физико-химических и изолирующих свойств силикатно-полимерных гелей и их применение для изменения фильтрационных потоков флюидов в нагнетательных и добывающих скважинах // Исследования новых технологий воздействия на нефтяные пласты // Сб. науч. тр. ВНИИнефти. — 2001. — Вып. 125. — С. 33–45.
2. Патент РФ N 1774689. Способ изоляции водопритока и зоны поглощения.
3. Старковский А. В., Рогова Т. С. Эффективность применения силикатного геля для повышения нефтеотдачи пластов // Нефтяное хоз-во. — 2004. — № 4. — С. 42–44.
4. Старковский А. В., Старковский В. А., Минаков И. И. и др. Промысловый опыт применения силикатного геля для условий нефтяных месторождений ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз» // Нефтепромысловое дело. — 2011. — № 2. — С. 20–22.
5. Горбунов А. Т., Рогова Т. С., Старковский А. В. Физико-химические и фильтрационные исследования силикатно-полимерных гелей и их применение для изоляции высокопроницаемых зон пласта в нагнетательных и добывающих скважинах. «Состояние и перспективы научных и производственных работ в ОАО «РМНТК «Нефтеотдача»: Материалы научно-практической конференции (пос. Новоспасское – г. Самара, октябрь 2000 г.). — М., 2001. — С. 124–137.
6. Старковский А. В., Рогова Т. С. Гелеобразующие составы на основе силиката натрия и их применение для повышения нефтеотдачи пластов // Сб. науч. тр. ВНИИнефти. — 2004. — Вып. 130. — С. 94–103.

A. V. Starkovskiy, E. M. Dzyubenko

Mechanism of Silica Gel Behavior in Porous Medium

On the basis of proposed mechanism of silica gel behavior in porous medium a number of techniques of filtration flows of injected and produced water redistribution for increasing reservoir recovery have been developed. Results of these techniques implementation at different facilities of oil fields are presented.

Key words: silica gel, porous medium, behavior mechanism, penetration test, technological effect.

Разработка технологии получения олеата меди с использованием гидродинамического аппарата

В. Н. Быстров, С. В. Юшин

Российский государственный университет туризма и сервиса

Описывается запатентованный способ получения антифрикционной композиции на основе меди для смазочных материалов с применением гидродинамического аппарата.

Ключевые слова: гидродинамический аппарат, медьорганическая композиция, износ трущихся деталей.

Одним из важнейших вопросов использования машин и механизмов в различных отраслях экономики является повышение их надёжности. Надёжность механических систем обеспечивается за счёт повышения износостойкости поверхностей деталей, в том числе нанесением износостойких покрытий. С появлением в 70-е годы прошлого столетия исследований по избирательному переносу при трении стало очевидным, что износостойкость поверхностей деталей может быть обеспечена не только за счёт повышения твёрдости поверхности или покрытия, но и за счёт создания тонких разделительных плёнок из пластичных металлов между деталями, контактирующими в механизме. Отличительной особенностью таких разделительных плёнок (покрытий) является то, что их наносят за счёт трения в результате фрикционного контакта. Нанесение износостойких покрытий фрикционным методом может быть осуществлено различными способами: финишной антифрикционной безабразивной обработкой поверхностей деталей [2, 9], обкаткой механизма в специальной технологической среде [13], а также введением в смазочный материал при эксплуатации механизма компонентов, содержащих ионы наносимого на поверхность детали металла [3].

Совместные исследования Московского технологического института и Института физической химии РАН в 1980-е годы под руководством Д. Н. Гаркунова и Ю. С. Симакова показали, что при взаимодействии оксида меди (I) Cu_2O и олеиновой кислоты (*цис*-9-октадеценоненасыщенная жирная кислота $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$) может быть получена композиция органических веществ, содержащая олеат одновалентной меди $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOCu$ и олеиновую кислоту при соотношении компонентов: олеат одновалентной меди — 25–60% мас.; олеиновая кислота — 40–75% мас. [7]. При введении в смазочные масла в малых количествах (до 1%) указанная композиция позволила значительно

снизить износ трущихся деталей механизмов и улучшить качество их приработки. Получение композиции осуществляли в реакторе с пропеллерной мешалкой в течение 48–96 ч при температуре 70°C.

Промышленная технология получения композиции с олеатом одновалентной меди разработана Куйбышевским филиалом Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке нефти (КФ ВНИИ НП) под руководством Э. Б. Иванкиной [8]. Проведенные в институте исследования показали, что в качестве исходного сырья может быть использовано таловое масло, содержащее в своем составе смоляные (абиетиновая, неоабиетиновая, палюстровая, пимаровая и др.) и жирные кислоты (смесь в основном ненасыщенных кислот C_8-C_{24} : олеиновой, линолевой, линоленовой и др.). Отработку технологии проводили в реакторе с рамной мешалкой. Продукция с требуемыми антиизносными свойствами получена при температуре в реакторе 140–150°C, длительность получения композиции составила 48–60 ч. Продукция получила товарное наименование МКФ-18 и была рекомендована Куйбышевским филиалом ВНИИ НП для применения в составе индустриальных масел отечественного производства.

В 1990-е годы разработку промышленной технологии получения медьорганической композиции продолжил ЗАО «Русский научный технологический центр проблем безызносности в машинах» (Русский НТЦ). Первоначально композицию с олеатом одновалентной меди получали в реакторах с рамной мешалкой при различных температурах синтеза (схема реакторной установки для производства медьорганической композиции приведена на рис. 1).

Критериями оценки разрабатываемых технологий являлись: количество получаемого олеата одновалентной меди (по содержанию меди в растворе), время синтеза при фиксированной температуре обогрева реактора и антиизносные свойства получаемой композиции. В качестве

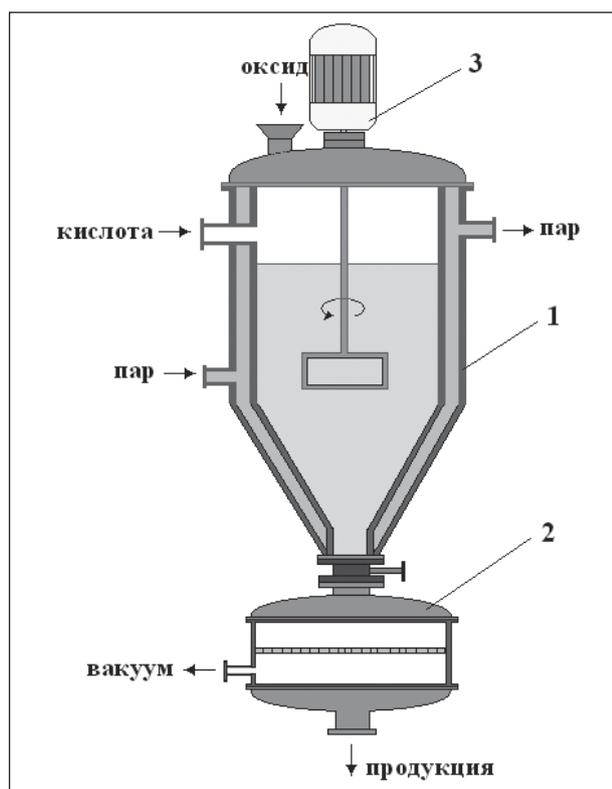


Рис. 1. Схема реакторной установки для производства медьорганической композиции: 1 — реактор с паровым обогревом; 2 — вакуумный фильтр с двойным бельтингом; 3 — электродвигатель с редуктором

исходного сырья использовали Cu_2O (ч.д.а.), олеиновую кислоту марки «В» (Казанский химкомбинат им. М. Вахитова), олеиновую кислоту марки «Б-115» (Московский завод «Клейтук»). Содержание меди в отфильтрованном растворе медьорганической композиции определяли рентгеноспектральным флуоресцентным методом (РСФА) на приборах модели Барс-3, антиизносные свойства — на лабораторных установках — машинах трения: МТ, СМЦ, АЕ и ММТ с использованием оригинальных методик [1, 11]. Готовую продукцию получали разбавлением композиции индустриальным маслом И-20, И-40 в соотношении 40:60% мас. Результатом проведенных исследований явился выпуск товарной продукции: МКФ-18У (Уральская), МКФ-18Е (Елецкая), Эрфолг, Велап. Недостатками разработанных технологий являлись: высокая энергоёмкость и трудоёмкость процесса изготовления.

С целью снижения себестоимости продукции в начале 2000-х годов в Русском НТЦ проведены исследования по определению возможности применения гидродинамического способа получения медьорганических композиций с олеатом меди.

Ю. В. Лопатюком была спроектирована установка с гидродинамическим аппаратом (ГДА) для производства медьорганической композиции. В установке ГДА выполняет две функции: создание теплового потока за счёт жидкостного трения, разрыва струи в зоне максимального сжатия и обеспечение циркуляции смеси кислоты с оксидом меди (I). Нагрев смеси компонентов в процессе синтеза производится без применения пара. Исследования показали, что основными условиями проведения процесса являются: критерий подобия $Re > 10000$ и подача воздуха в струйный поток смеси через инжектор. Особенности проведения процесса приведены в работе [4], состав композиции — в работе [5]. Схема установки для производства медьорганической композиции с применением ГДА приведена на рис. 2. В качестве ГДА использован модернизированный центробежный консольный насос ($n = 3000$ об/мин, $N = 4$ кВт). Модернизация насоса основана на применении схемы дезинтегратора [14], показанной на рис. 3, с одним электродвигателем, причём статор ГДА закреплён в крышке насоса, а ротор — на оси электродвигателя.

На рис. 4 подвижные стержни ротора прямоугольного сечения (2, 7), размещены с малыми зазорами d , не более 0,5 мм (5), относительно неподвижных стержней прямоугольного сечения статора (1, 6) и поочередно перекрывают каналы статора (3) при движении жидкости под

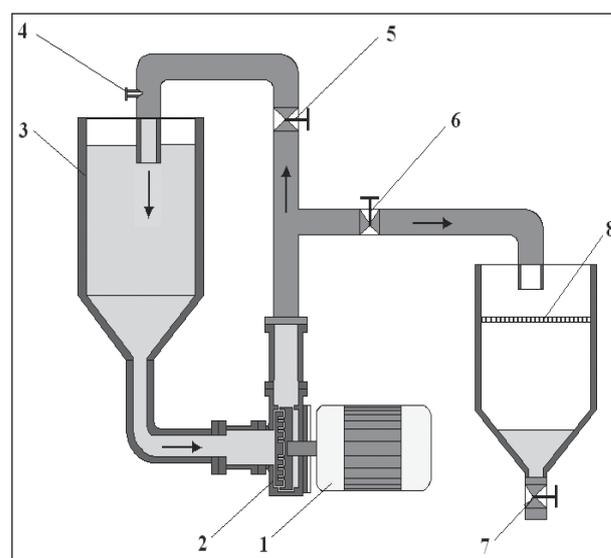


Рис. 2. Схема установки для производства медьорганической композиции с применением гидродинамического аппарата: 1 — электродвигатель; 2 — гидродинамический аппарат; 3 — реактор; 4 — инжектор; 5–7 — вентили; 8 — фильтр

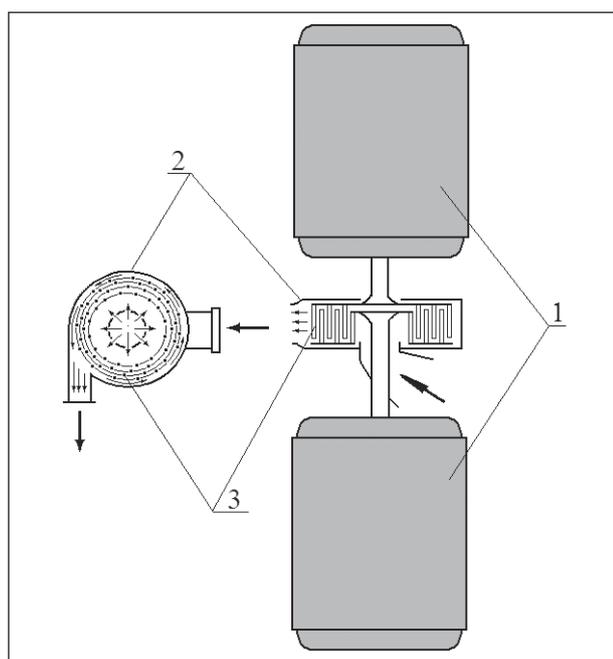


Рис. 3. Схема дезинтегратора:
1 — электродвигатель; 2 — ГДА; 3 — роторные и статорные стержни

действием гидростатического давления в реакторе и центробежных сил при вращении ротора с угловой скоростью ω .

Без учёта теплотерь в окружающую среду, которые зависят от конструктивного исполнения всей установки, эффективность работы ГДА может оцениваться количеством энергии, затраченной на получение единицы продукции требуемого качества:

– количество тепловой энергии, затраченной на нагрев реакционной смеси:

$$Q_{pc} = M_k c_k (t_{кон} - t_{нач}) + M_{ок} c_{ок} (t_{кон} - t_{нач}),$$

где M_k, c_k — масса и теплоёмкость кислоты; $M_{ок}, c_{ок}$ — масса и теплоёмкость твёрдой фазы (оксида меди);

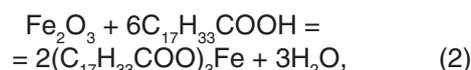
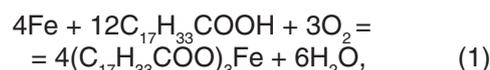
– количество тепла, израсходованное на нагрев оборудования:

$$Q_{об} = M_{об} c_{ст} (t_{кон} - t_{нач}),$$

где $M_{об}, c_{ст}$ — масса оборудования и теплоёмкость стали.

Энергия, необходимая для производства продукции, эквивалентна энергии, затрачиваемой на вращение ротора, поскольку давление нагнетания в ГДА является постоянным и определяется величиной потенциальной энергии реакционной смеси, находящейся в реакторе (давлением столба жидкости). Потери тепла в окружающую среду Q_n определяются стандартными методами расчета.

Разогрев жидкости в ГДА происходит за счёт внутреннего трения в жидкости и кавитации [12]. Дезинтегративные процессы разрушения частиц оксида меди не могут быть реализованы в указанной конструкции, так как максимальная скорость относительного перемещения стержней ротора и статора составляет около 15 м/с, а для дезинтеграции твёрдых веществ необходима скорость не менее 250 м/с [14]. При вращении ротора передача кинетической энергии от стержней ротора к отдельно взятой частице оксида меди происходит через жидкость — олеиновую кислоту при наличии гидроудара в зоне разрежения. Удар стержня о частицу осуществляется через тонкую плёнку олеиновой кислоты, что сокращает возможность механического разрушения частицы. Несмотря на то что олеиновая кислота относится к слабым кислотам, при увеличении температуры происходит ускорение реакций с железом и его оксидами:



что в сочетании с кавитацией приводит к износу стержней ротора.

Химическое взаимодействие кислоты и оксида меди характеризуется основной реакцией процесса:



а ускорение растворения оксида меди (I) в объёме олеиновой кислоты с образованием олеата

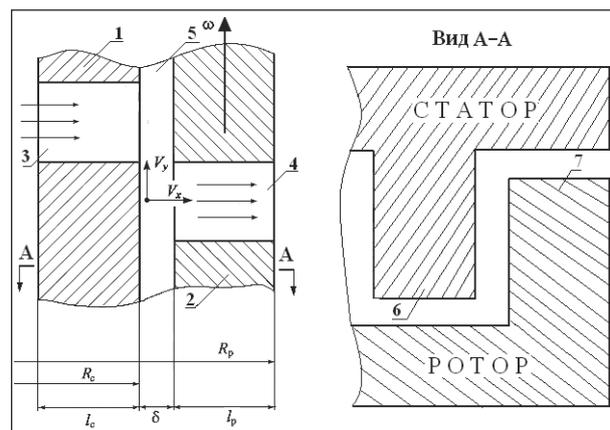


Рис. 4. Схема движения жидкости в ГДА: 1 — статор; 2 — ротор; 3 — канал статора; 4 — канал ротора; 5 — радиальный зазор между ротором и статором; 6 — неподвижные стержни; 7 — подвижные стержни

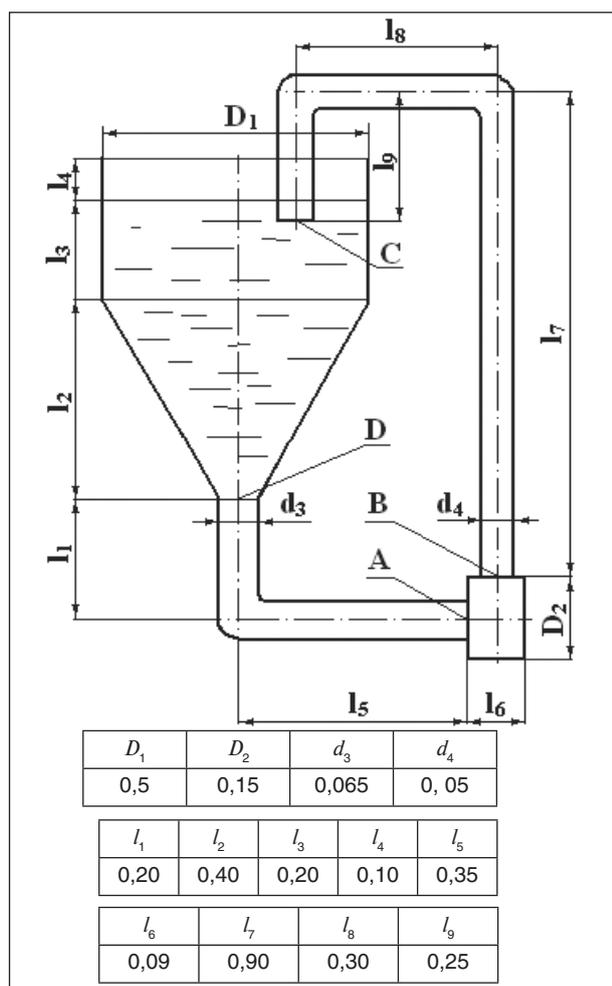


Рис. 5. Расчётная схема установки с ГДА для определения критерия подобия Re: А, В – точки входа и выхода жидкости в ГДА ; В, С – точки входа и выхода жидкости в трубопроводе подачи жидкости в реактор; С, D – точки входа и выхода жидкости в реакторе; D, А– точки входа и выхода жидкости в трубопроводе подачи в ГДА

меди (l) происходит в результате повышения температуры и повышения скорости массообменных процессов на границе раздела фаз. Ускорение химических процессов зависит от режима движения гетерогенной смеси жидкой и твёрдой фаз, которое часто характеризуют критерием Рейнольдса (Re):

$$Re = \frac{\rho v L}{\eta} = \frac{v L}{\nu} = \frac{Q L}{\nu A},$$

где ρ — плотность среды, кг/м³; ν — характерная скорость, м/с; L — характерный размер, м; η — динамическая вязкость среды, Па·с; ν — кинематическая вязкость среды, м²/с, $\nu = \eta / \rho$; Q — объёмная скорость потока; A — площадь сечения трубы.

Расчётная схема по определению критерия Рейнольдса при движении жидкости в установке приведена на рис. 5.

Ниже приведены результаты расчёта критерия Re на характерных участках установки в начале процесса перемешивания (температура $t = 30^\circ\text{C}$; динамическая вязкость $\eta = 25,6$ мПа·с; плотность $\rho = 0,895$ г/см³).

1. Объёмная скорость жидкости в установке (определяется конструкцией установки и ГДА): $Q = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м³/с.

2. Рассматриваемые участки установки: 1–4 при $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = Q$:

– Участок 1; А, В — точки входа и выхода жидкости в ГДА,

$$L_1 = l_6 / 2 + D_2 / 2 = 0,12 \text{ м.}$$

– Участок 2; В, С – точки входа и выхода трубопровода подачи жидкости в реактор,

$$L_2 = l_7 + l_8 + l_9 = 1,45 \text{ м.}$$

– Участок 3; С, D – точки входа и выхода жидкости в реакторе,

$$L_3 = l_2 + l_3 = 0,6 \text{ м.}$$

– Участок 4; D, А — точки входа и выхода трубопровода подачи жидкости в ГДА,

$$L_4 = l_1 + l_5 = 0,55 \text{ м}$$

3. Критерий Re на АВ:

$$Re_1 = Q_1 L_1 / \nu D_2 = Q_1 L_1 \rho / \eta \cdot D_2 = 274,0937 \approx 300.$$

4. Критерий Re на ВС:

$$Re_2 = Q_2 L_2 \rho / \eta \cdot d_4 = 9935,8984 \approx 10000.$$

5. Критерий Re на CD:

$$Re_3 = Q_3 L_3 \rho / \eta \cdot d_{cp} = 1417,7262 \approx 1400$$

$$d_{cp} = 0,1456 \text{ м.}$$

6. Критерий Re на DA:

$$Re_4 = Q_4 L_4 \rho / \eta \cdot d_3 = 2899,0685 \approx 2900.$$

Параметры движения жидкости на участках установки АВ, ВС, CD, DA:

$$T = L / v; v = Q / S,$$

где S — средняя площадь поперечного сечения участка, м²;

$$AB — v_1 = 0,056 \text{ м/с, } T_1 = 2,14 \text{ с;}$$

$$BC — v_2 = 0,51 \text{ м/с, } T_2 = 2,8 \text{ с; } CD — v_3 = 0,06 \text{ м/с,}$$

$$T_3 = 10 \text{ с; } DA — v_4 = 0,3 \text{ м/с; } T_4 = 1,8 \text{ с.}$$

Полное время прохождения единичного объёма жидкости по четырём участкам установки составляет 16,74 с, и 60% этого времени жидкость находится на участке CD. Таким обра-

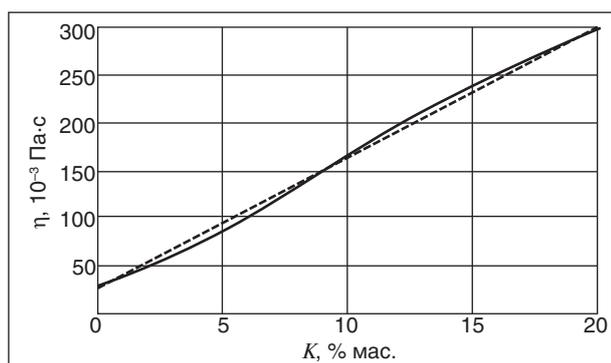


Рис. 6. Зависимость изменения динамической вязкости η гетерогенной смеси олеиновой кислоты и оксида меди от концентрации оксида меди K в начале процесса растворения по ASTM D5293 ($t = 20^\circ\text{C}$)

зом характерная скорость процесса растворения оксида меди в установке с ГДА определяется участком CD с временем прохождения жидкости $T_3 = 10$ с.

Для расчёта критерия Re при изменении концентрации оксида меди (I) на момент начала процесса растворения экспериментально определяли динамическую вязкость по ASTM D5293 (рис. 6)*.

Зависимость изменения динамической вязкости гетерогенной смеси олеиновой кислоты и оксида меди от концентрации порошка оксида меди в первом приближении описывается линейной функцией: $y = 13,8x + 28$, где y — динамическая вязкость; x — концентрация оксида меди. Предельная динамическая вязкость для данных условий составляет $300 \cdot 10^{-3}$ Па·с, что соответствует концентрации оксида меди в реакционной смеси — 20% мас.

В том случае, если электродвигатель имеет запас мощности и обеспечивает объёмную скорость $Q = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м³/с при концентрации оксида меди 20%, критерий Re на характерном участке CD составит:

$$Re_3 = Q_3 L_3 \rho / \eta_{20} \cdot d_{cp} = 120,9793 \approx 120,$$

что свидетельствует о явном выходе процесса перемешивания жидкости из режима турбулентного движения. Пропорционально возрастут энергетические затраты на производство единицы продукции за счёт повышения мощности электродвигателя. Повышение скорости растворения оксида меди в олеиновой кислоте путём изменения его концентрации в реакцион-

ной смеси не является рациональным путём и в дальнейшем не рассматривался.

Концентрация оксида меди (I) в олеиновой кислоте при производстве олеата меди (I) должна определяться из условия соблюдения стехиометрического соотношения в соответствии с реакцией (3). Молекулярные массы (ММ) компонентов и продуктов реакции: оксида меди (I) — 143; олеиновой кислоты — 282; олеата меди (I) — 345; воды — 18. Таким образом, из 1 кг закиси меди образуется 4,706 кг олеата меди и 0,126 кг воды. При этом расходуется 3,945 кг олеиновой кислоты, а стехиометрическое соотношение оксида меди (I) и олеиновой кислоты — 1:4.

С целью оценки возможного влияния скорости вращения ротора на производительность установки проведено расчётное сопоставление критерия Re на четырёх участках установки при изменении объёмной скорости реакционной смеси от 0,5 до 3 м³/с с учётом роста температуры. Для проведения вычислений необходимо знать значение динамической вязкости реакционной смеси при повышении температуры процесса.

При исследовании реологических характеристик магнитных жидкостей сотрудниками Ивановского государственного энергетического университета А. К. Белоноговой и Н. Н. Русаковой был выполнен комплекс исследований по определению изменения динамической вязкости бинарных систем с олеиновой кислотой в зависимости от температуры. Интересными в этих исследованиях представляются экспериментальные данные, полученные на ротационном вискозиметре «РЕОТЕСТ» с цилиндрическим измерительным устройством S1 и термостатированной рубашкой при концентрации олеиновой кислоты (мольные доли) 0,86 (рис. 7).

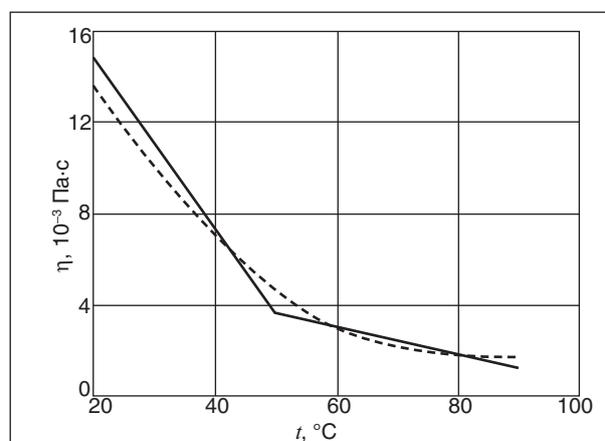


Рис. 7. Зависимость изменения динамической вязкости η от температуры t при концентрации олеиновой кислоты 0,86 мольных долей

* Здесь и на последующих рисунках сплошная линия — кривая, построенная по экспериментальным точкам, штриховая линия — аппроксимация экспериментальных данных.

Расчётные значения критерия Рейнольдса		
Объёмная скорость, $Q \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$	Критерий Re при $t_1 = 30^\circ\text{C}$	Критерий Re с учётом нагрева до $t_2 = 90^\circ\text{C}$
Участок 1 АВ		
0,5	140	2920
1,0	280	5850
2,0	550	11700
3,0	820	17550
Участок 2 ВС		
0,5	4970	105980
1,0	9940	211970
2,0	19880	423940
3,0	29810	635910
Участок 3 CD		
0,5	710	15120
1,0	1420	30250
2,0	2840	60500
3,0	4250	90750
Участок 4 DA		
0,5	1500	30920
1,0	2900	61850
2,0	5800	123700
3,0	8700	185550

Из полученных на ротационном вискозиметре «РЕОТЕСТ» данных следует, что динамическая вязкость олеиновой кислоты в смеси с оксидом меди (I) при концентрации 0,86 мольных долей на уровне температуры 90°C составляет $\sim 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Эти данные приняты для расчёта критерия подобия Re при температуре 90°C . Результаты расчётов по определению критерия подобия Рейнольдса при температуре $t_1 = 30^\circ\text{C}$ и $t_2 = 90^\circ\text{C}$ приведены в таблице.

На характерном участке CD при повышении температуры реакционной смеси до 90°C по расчётным данным критерий Re изменяется в пределах от 15000 до 90000 при изменении объёмной скорости от 0,5 до 3 $\text{м}^3/\text{с}$. При объёмной скорости 1 $\text{м}^3/\text{с}$ и изменении температуры процесса от 30 до 90°C критерий Re на участке CD изменяется от 1420 до 30250, что должно характеризоваться значительным ростом растворения оксида меди (I) в олеиновой кислоте.

Однако экспериментальные данные, полученные на установке с ГДА, показали, что повышения скорости растворения при повышении температуры не происходит, а максимальная скорость процесса растворения наблюдается при нагреве от 30 до 70°C (зависимость изменения содержания ионов меди в растворе от времени синтеза и соответствующая ей зависимость изменения температуры раствора от времени синтеза приведены ниже).

В результате регистрации параметров процесса получения композиции с олеатом меди получены экспериментальные зависимости изменения содержания меди в растворе от времени. Определение содержания меди в растворе проводилось двумя методами: методом РСФА [10] и методом титрования.

1. Метод определения содержания ионов меди в реакционной смеси (РСФА).

Оборудование и приборы:

- модернизированный бездифракционный рентгеновский анализатор Барс-3 с расточкой предметного стола под диаметр кюветы для жидкостей и настройкой коллиматора;
- центрифуга ОПН-ЗУХ4. 2;
- кюветы из алюминиевого сплава для анализа содержания меди в растворе и готовой продукции (рис. 8);
- экран и клиновидная пластина из оргстекла для съёма избытка раствора в мениске пробы в кювете.

Проведение анализа. Отбирают 4 пробы реакционной смеси проботборником (10 мл) при работающей установке и последовательно их анализируют. Для подготовки к анализу каждую пробу центрифугируют, с помощью проботборника заполняют кювету пробой с мениском. Размещают экран на кювете, снимают излишки раствора в мениске клиновидной пластиной. Настраивают прибор на медь. Кювету помещают внутрь предметного стола. Снимают показания скорости счёта импульсов с панели индикации прибора.

Обработка результатов. На основе эталонов из медного порошка [10] строят тарифовочный

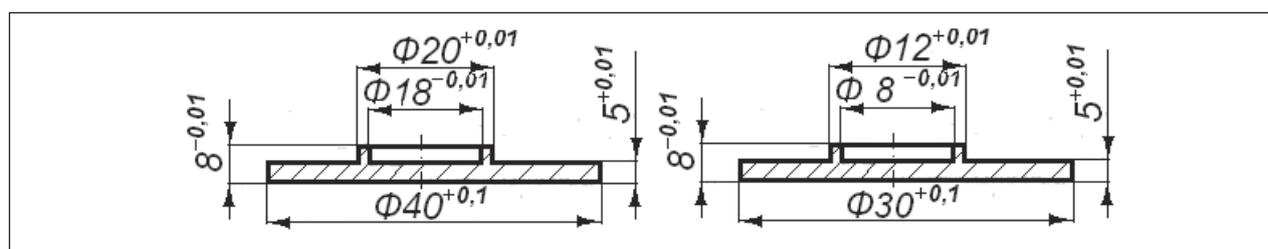


Рис. 8. Кюветы для раствора (а) и готовой продукции (б) в разрезе

график зависимости скорости счёта импульсов от массового количества меди в эталоне. По показаниям скорости счёта импульсов в каждой пробе определяют содержание меди в растворе по тарировочному графику. Проводят математическую обработку полученных данных. Допускаемые расхождения между четырьмя параллельными измерениями не должны превышать 5%;

2. Метод определения содержания меди в растворе реакционной смеси (титрование).

Реактивы и растворы:

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- калий йодистый по ГОСТ 4232–74, х.ч.;
- кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61–75, х.ч.;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163–76, 0,5%-ный раствор;
- натрий тиосульфат 5-водный по СТ СЭВ 223–85, 0,1 N раствор.
- медь (II) уксуснокислая по ГОСТ 5852–79, ч.д.а.

Проведение анализа. Взвешивают около 1 г навески ОМП с точностью 0,0002 г в конической колбе вместимостью 200 мл. В колбу прибавляют 10 мл уксусной кислоты и нагревают смесь до 60°C на электрической плитке до полного растворения. Колбу со смесью охлаждают до комнатной температуры, прибавляют водный раствор калия йодистого (3 г КJ в 50 мл дистиллированной воды) и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия в присутствии 1–2 мл раствора крахмала. Параллельно определяют коэффициент поправки, титруя раствор навески уксуснокислой меди в уксусной ледяной кислоте. Коэффициент поправки рассчитывают как отношение теоретического содержания меди в навеске к значению, полученному опытным путем.

Обработка результатов. Массовую долю меди в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = k (V \cdot 0,006354 \cdot 100) / m,$$

где V — объем 0,1 N раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл; m — масса навески реакционной смеси, г; 0,006354 — масса меди (Cu^{+2}), эквивалентная 1 мл 0,1 N раствора тиосульфата натрия, г; k — коэффициент поправки. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 2%.

Длительность проведения анализа с применением метода РСФА значительно, до 7 раз, меньше длительности анализа методом титрования, поэтому основной массив измерений получали на приборе Барс-3 и периодически сравнивали с данными титрования. Отклонения в измерениях содержания меди по двум методам не превышали 6%.

На рис. 9, а, приведено изменение содержания меди в растворе реакционной смеси в зависимости от времени синтеза на установке с ГДА.

Характер изменения содержания меди в растворе в зависимости от времени процесса может быть описан полиномом

$$Y(x) = -3,8544148 \cdot 10^{-5} x^2 + 0,0188197x + 0,220984.$$

Из приведенного графика следует, что процесс синтеза характеризуется кривой насыщения, причём после 240 мин работы установки содержание меди в растворе стабилизируется на уровне 2,5%. Одновременно стабилизируется температура синтеза в пределах 90°C (рис. 9, б).

Такие изменения могут характеризовать снижение движущей силы основной химической реакции процесса (3) в результате уменьшения

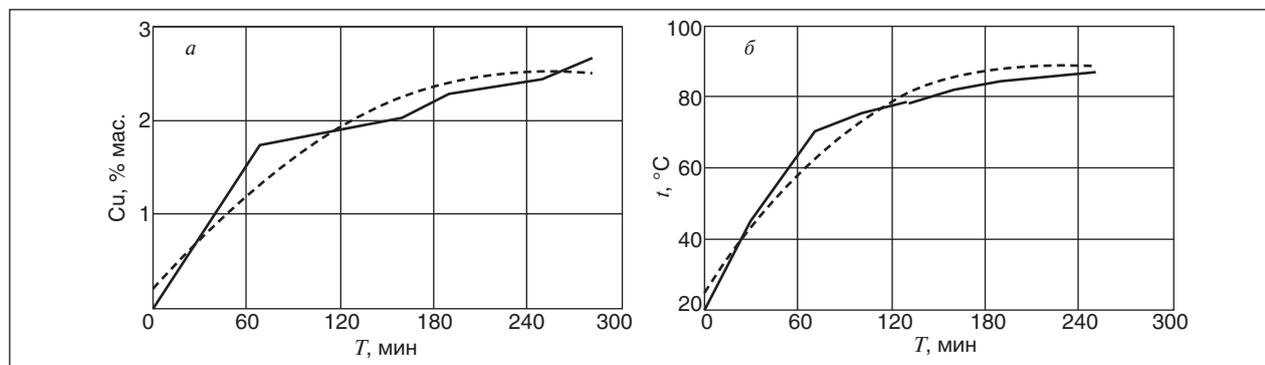
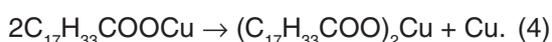


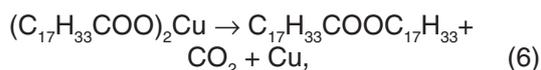
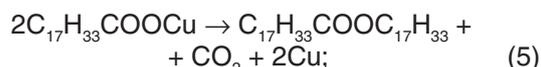
Рис. 9. Зависимость изменения содержания меди в растворе (а) и температуры раствора (б) от времени синтеза

интегральной площади химического взаимодействия на границе раздела фаз оксида меди (I) с олеиновой кислотой или развития «конкурирующей» реакции. Приведенные выше расчёты показали, что в рассматриваемом процессе на границе раздела фаз происходят интенсивный массообмен и обновление дисперсионной среды на поверхности частиц оксида меди при повышении значения критерия Рейнольдса на характерном участке до 30250. Поэтому повышение производительности установки по содержанию меди в растворе может ограничивать только наличие конкурирующей реакции.

В процессе синтеза вероятно реакция диспропорционирования



Наиболее вероятно протекание реакций окислительного декарбонирования



при нагреве, турбулизации потока на участке ВС и в зоне кавитации на участке АВ. При этом образующаяся медь должна обладать развитой поверхностью и высокой реакционной способностью.

В процессе проведения исследований возник вопрос об увеличении выхода готовой продукции без увеличения энергетических затрат. С этой целью была рассмотрена возможность проведения реакции (3) в присутствии кислорода воздуха. Конструктивно это было реализовано за счёт размещения инжектора с внутренним диаметром 3 мм на участке ВС в зоне реактора (см. рис. 2). За счёт подачи воздуха и температурного

воздействия медь по реакциям (4–6) способна к окислению:



Это в определённой степени может компенсировать потери меди в растворе в результате реакций диспропорционирования и окислительного декарбонирования, так как вновь полученный оксид меди (I) должен активно взаимодействовать с олеиновой кислотой по основной химической реакции (3). Проведенные исследования на установке с ГДА подтвердили это предположение.

На рис. 10 показаны зависимости изменения содержания меди в растворе и температуры от времени синтеза при подаче воздуха в реакционную смесь.

Из приведенных на рис. 10 графиков следует, что процесс синтеза характеризуется кривой насыщения, причём после 240 мин работы установки стабилизируется содержание ионов меди (I) в растворе на уровне 4,5%. Одновременно стабилизируется температура синтеза в пределах 90°C. При этом характер изменения содержания меди в растворе в зависимости от времени процесса может быть описан полиномом

$$Y(x) = -7,0263823 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0344841x + 0,2252134.$$

При сравнении результатов синтеза олеата меди без подачи и с подачей воздуха в реакционную смесь и анализа полученных в результате математической обработки полиномов выявлено:

– скорость изменения температуры в процессе синтеза практически одинакова, то есть введение воздуха в реакционную смесь не

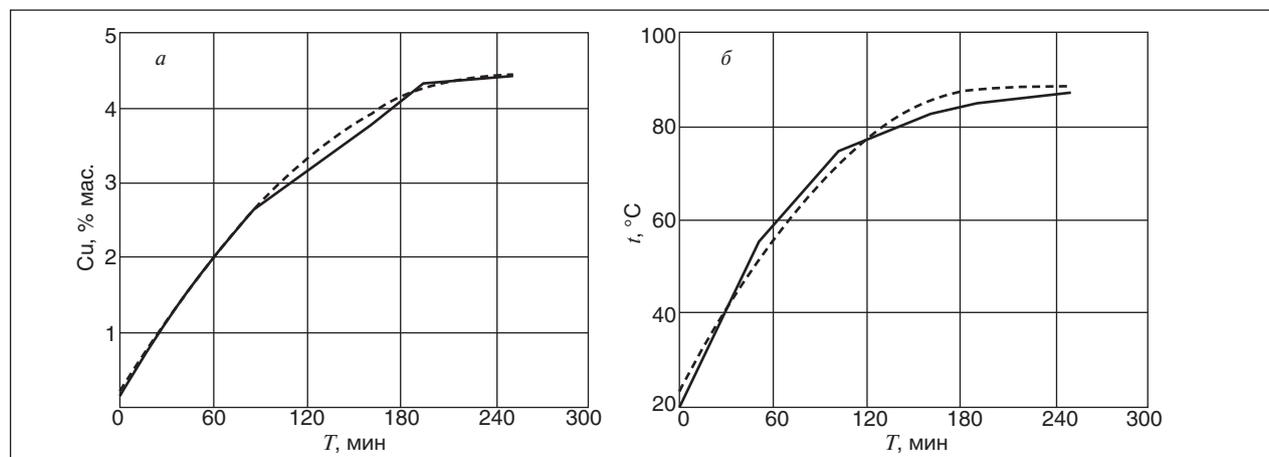


Рис. 10. Зависимость изменения содержания меди в растворе (а) и температуры раствора (б) от времени синтеза при подаче воздуха в реакционную смесь

влияет на рост температуры в процессе синтеза, обеспечиваемый ГДА;

– температура после 240 мин работы установки с ГДА в том и другом случае стабилизируется на уровне 90°C;

– выход продукции по содержанию меди в растворе при подаче воздуха практически в 2 раза выше (без подачи воздуха 2,5%; с подачей воздуха — 4,5%).

Поскольку протекание иных химических реакций в процессе синтеза олеата меди маловероятно, а соединений с азотом в готовой продукции не обнаружено, гипотеза о протекании последовательных реакций: диспропорционирования (4), окислительного декарбонирования (5, 6), окисления меди кислородом воздуха (7, 8) и получения олеата меди из оксида меди (I) по основной химической реакции (3) на установке с ГДА была подтверждена экспериментально.

Проведенные исследования показали:

1. Для получения композиции с олеатом меди (I) может использоваться установка с ГДА.

2. Процесс растворения оксида меди (I) в олеиновой кислоте на установке с ГДА имеет максимальную скорость в интервале температур от 30 до 70°C.

3. Процесс получения олеата меди (I) на установке с ГДА сопровождается конкурирующими процессами на основе реакций диспропорционирования и окислительного декарбонирования, инициируемые нагревом, турбулизацией потока и кавитацией.

4. Подача кислорода воздуха в реакционную смесь обеспечивает повышение производительности установки с ГДА по содержанию меди в растворе в два раза.

На основе приведенного в статье метода получения медьорганической композиции разработаны: технологический регламент изготовления и состав с торговым названием «присадка ОМД» для введения в смазочные масла, смазочно-охлаждающие и гидравлические жидкости (система качества применительно к проектированию, разработке, производству, монтажу и обслуживанию продукции — присадка ОМД — удостоверена сертификатом соответствия К № 00116 и внесена в регистр системы качества ГОСТ Р ИСО 9001 — 96 ГОССТАНДАРТА РОССИИ. Состав медьорганической композиции запатентован под наименованием «Металлоплакирующая присадка к смазочным композициям», патент РФ № 2293758 [6]. На основе разработанной технологии Русским НТЦ произведено и поставлено на предприятия автомобильной, аэрокосмической, строительной, авторемонтной и других отраслей более 750 т концентрата смазочно-охлаждающих жидкостей (приготовление более 25 тыс. т СОЖ для металлообработки), свыше 20 т синтетических рабочих жидкостей для гидросистем автомобилей и технологического оборудования, 22,5 т металлоплакирующих присадок в промышленные и моторные масла.

Литература

1. Быстров В. Н., Прокопенко А. К., Панфилов Е. А. и др. /ГОСТ 23. 216–84/. Метод испытаний материалов на трение и изнашивание при смазке масло-хладоновыми смесями. Издательство стандартов, 1984.
2. Быстров В. Н. Эффект безызносности и его применение в технике // Долговечность трущихся деталей машин. — Вып. 5. — М.: Машиностроение, 1990. — С. 3–22.
3. Быстров В. Н. Избирательный перенос при трении — новые возможности при изготовлении и использовании машин // Эффект безызносности и триботехнологии. — 1992. — Вып. 1. — С. 17–33.
4. Патент РФ № 2188229. Способ получения антифрикционной присадки для смазочных композиций.
5. Патент РФ № 2186834. Металлоплакирующая присадка к смазочным композициям.
6. Патент РФ № 2293758. Металлоплакирующая присадка к смазочным композициям.
7. А. с. № 859425. Металлоплакирующая присадка.
8. А. с. № 1363851. Металлоплакирующая присадка.
9. Погоньшев В. А. Повышение износостойкости восстановленных узлов трения сельскохозяйственных машин фрикционным нанесением пленок пластичных металлов. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — Калинин, 1990.
10. Применение анализатора «Барс-3» для технической диагностики авиационной техники. Методические указания. ВВС, 1985. — Вып. №5345. — 80 с.
11. Прокопенко А. К., Гаркунов Д. Н., Быстров В. Н. и др. Метод проведения триботехнических испытаний конструкционных и смазочных материалов в режиме избирательного переноса. Минбыт РСФСР, МТИ, 1984. — 40 с.
12. Промтов М. А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. — М.: Машиностроение, 2001. — 260 с.
13. Стрельцов В. В. Механизм действия приработочных масел, реализующих избирательный перенос металлов и их влияние на трение // Сб. научных трудов МИИСП. — 1992. — С. 33–39.
14. Хинт И. УДА-технология: проблемы и перспективы. — Таллин Валгус, 1981. — 25 с.

V. N. Bystrov, S. V. Yushin
**Development of Technology for Copper Oleate Production
Using Hydrodynamic Device**

The patented method of antifriction composition production on the basis of copper, for making of lubricating materials, with the use of hydrodynamic device is described.

Key words: *hydrodynamic device, copper-organic composition, friction member wear.*

Вниманию авторов!

**Требования к оформлению и представлению материалов
для публикации**

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

Переработка древесной биомассы в компоненты дизельного и котельного топлива

В. М. Капустин, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова,
В. Ю. Асаула, В. В. Критский, А. В. Зуйков
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В результате проведенных исследований были выявлены закономерности изменения физико-химических характеристик получаемых биопродуктов от факторов процесса пиролиза древесной биомассы и качества исходного сырья. Научно-исследовательская работа показала возможность вовлечения жидкого биопродукта, полученного в результате процесса пиролиза, в качестве компонента товарного топлива, такого как котельное и дизельное топливо.

Ключевые слова: древесная биомасса, пиролиз, компонент дизельного и котельного топлива.

Россия обладает чрезвычайно большим запасом разнообразных источников возобновляемой энергии, выраженным в тоннах условного топлива (т.у.т.): энергия Солнца — 12,5 млн, энергия ветра — 10 млн, тепло Земли — 115 млн, энергия биомассы — 35 млн, энергия малых рек — 65 млн, энергия низкопотенциальных источников тепла — 31,5 млн, всего около 270 млн т.у.т. Практически во всех регионах имеется один или два типа возобновляемых источников энергии, коммерческая эксплуатация которых может быть оправдана, при этом некоторые регионы богаты всеми типами возобновляемых источников. Например, для Камчатки представляется целесообразным использование геотермальных источников энергии, для степных областей, например Калмыкии и Астраханской области, — использование ветровой и солнечной энергии. На территории России производится до 14–15 млрд т биомассы [1].

Биомасса может быть получена из лесных и сельскохозяйственных ресурсов, а также из отходов, получаемых при их переработке. Лесохозяйственные и деревообрабатывающие предприятия производят древесину, которая является крупнейшим источником твердой биомассы.

В России сегодня существует целый ряд технологий по переработке биомассы в энергию и твердое топливо. Однако получаемые жидкие биопродукты, как правило, используются незначительно вследствие их специфических физико-химических характеристик. [2].

Исследования возможности получения биотоплива из древесной биомассы были проведены в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. Работа проводилась в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» при финансовой поддержке Министерства образования и науки

Российской Федерации при выполнении контракта № П1562 от 05.06.2009 г. на тему «Исследование факторов процесса пиролиза биомассы с целью разработки вариантов производства жидкого биопродукта для использования в качестве компонента топлива».

Целью работы являлось изучение возможности вовлечения жидкого биопродукта в качестве компонента товарного топлива, а также выявление зависимости изменения физико-химических характеристик получаемой продукции от факторов процесса пиролиза и качества исходного сырья. Большое внимание в работе было уделено подбору оптимальной концентрации биопродукта в топливном компаунде.

Процесс пиролиза биомассы проводился на лабораторной установке при параметрах, представленных в табл. 1.

Параметры проведения процесса были выбраны на основе результатов экспериментов по изучению влияния показателей процесса пиролиза биомассы на количество и качество получаемых продуктов. Параметры, указанные в табл. 1, соответствуют режиму получения максимального количества жидкого биопродукта. Следует отметить, что биопродукт характеризуется высокими экологическими показателями, он не содержит серы, полициклических ароматических углеводородов и тяжелых металлов. Свойства полученного жидкого продукта пиролиза представлены в табл. 2.

Теплота сгорания полученного жидкого биопродукта в 2 раза меньше, чем у легкого котельного топлива. Наличие большого количества воды затрудняет воспламенение жидкого биотоплива. Кислоты могут вызвать коррозию материалов энергогенерирующего оборудования, поэтому емкости для хранения жидкого биотоплива, насосы, вентили, форсунки и др. должны быть изготовлены из специальных кор-

Табл. 1. Показатели процесса пиролиза биомассы

Показатель	Значение
Влажность сырья	13–20% (воздушно-сухая еловая древесина)
Вид сырья	Измельченная стволовая древесина, корни, сучья, ветви
Фракционный состав сырья	Мелкая щепа (насыпная плотность ~300 кг/м ³ , длина 5–15 мм, толщина 5 мм)
Температура в реакционной зоне	500°C
Скорость нагрева	120–180°C/мин

розионностойких материалов, например полипропилена [3].

Для определения возможности вовлечения биокомпонента в качестве компонента топлива было выбрано три направления использования биопродукта в смеси с нефтью, мазутом и дизельным топливом.

Были приготовлены смеси нефти и биопродукта в различных соотношениях. Все образцы компаундировались в идентичных условиях. Для полученных смесей в лабораторных условиях были определены плотность, массовая доля воды, кинематическая вязкость, поверхностное натяжение, средний размер частиц дисперсной фазы.

Физико-химические свойства биопродукта отличаются от свойств нефти, при введении биопродукта наблюдается постепенное изменение свойств смеси нефти с биопродуктом — увеличение плотности и снижение вязкости полученной смеси. Плотность является одной из важнейших характеристик, позволяющей, в совокупности с другими показателями, ориентировочно оценивать состав нефтей. Плотность в результате смешения 18% биопродукта с нефтью увеличивается на 13,5% по сравнению с нефтью без добавок биопродукта. Изменение вязкости менее значительно — около 5%. Измеренные физико-химические свойства, как показано на рис. 1, изменялись аддитивно, экстремумов не выявлено.

При добавлении биопродукта к нефти отмечается снижение выхода низкокипящих угле-

водородов, при добавлении 18% биопродукта полностью подавляется выделение фракции н.к.–85°C. При этом содержание фракции, выкипающей выше 350°C, увеличивается на 5% при повышении содержания биопродукта от 0 до 18%. Изменение фракционного состава полученных смесением нефти и биопродукта образцов связано с перераспределением углеводородов, входящих в состав сольватных оболочек и ядер частиц дисперсной фазы, а также участием в образовании дисперсионной системы кислородсодержащих компонентов биопродукта и воды.

На основании проведенных исследований по возможности введения биопродукта в состав нефти можно сделать вывод о том, что в связи с ухудшением физико-химических свойств композиций по сравнению с чистыми нефтями (в частности, увеличение содержания воды), подавлением выделения низкокипящих углеводородов и увеличением выхода фракции >350°C, а также снижением устойчивости образующейся дисперсной системы, наблюдаемыми по мере увеличения доли вводимого биопродукта, его использование в качестве добавки к нефти является нецелесообразным.

Для установления возможности использования жидкого биопродукта, полученного в результате термических превращений биомассы, в качестве компонента котельного топлива были приготовлены смеси товарного мазута марки М 100 и биопродукта (1, 3, 5, 8, 10%), для которых были исследованы основные свойства.

Важнейшей технической характеристикой для котельных топлив является вязкость. Она определяет методы и продолжительность сливно-наливных операций, условия перевозки и перекачки, гидравлические сопротивления при транспорте топлива по трубопроводам, эффективность работы форсунок и т. д. От величины показателя вязкости в значительной мере зависят скорость осаждения механических примесей при хранении, а также время расслоения воды и топлива. Вязкость смеси аддитивно снижается с увеличением количества биопродукта, как показано на рис. 2. Закономерность снижения вязкости практически

Табл. 2. Свойства жидкого биопродукта, полученного на лабораторной установке

Показатель	Результат испытания
Вязкость при 50°C, условная, градусы ВУ	1,06
Вязкость при 50°C кинематическая, мм ² /с	7,79
Плотность ρ_4^{20} (пикнометром), кг/м ³	1114,5
Массовая доля воды, %	11
Массовая доля серы, %	Отс.
Температура застывания, °C	–15



Рис. 1. Зависимость изменения плотности (1) и кинематической вязкости (2) смесей биопродукта и нефти от содержания в них биопродукта

одинакова как при температуре 100°C, так и при 80°C, причем отмечается значительное снижение вязкости (более, чем в 2 раза) при изменении температуры на 20°C. Так как в ГОСТ 10585–99 для котельного топлива нормируется вязкость VU_{100} — не более 6,8, то наблюдаемое снижение вязкости не оказывает влияния на характеристики смесового котельного топлива, соответствующие принятым стандартам.

Температура вспышки определяет требования к пожарной безопасности. Для котельных топлив нормируется температура вспышки в открытом тигле, что обеспечивает безопасную работу котельных установок.

При введении до 10% биопродукта значение параметра температуры вспышки не выходит за границы, обозначенные в ГОСТ 10585–99. Введение небольших количеств биопродукта приводит к значительному снижению температуры вспышки (на 30°C при содержании биопродукта 3%), что связано с низкой температурой начала кипения биопродукта и наличием низкокипящих компонентов.

В исходном образце котельного топлива лабораторное определение содержания воды показало ее отсутствие, в то время как в биопродукте выявлено содержание 11% мас. воды.

В результате смешения указанных компонентов (до 10% биопродукта) содержание воды в котельном топливе не превышает приведенного в ГОСТ 10585–99 предельного значения 1% мас. Если не ограничивать содержание воды в котельном топливе по ГОСТу, а проводить компаундирование с целью образования эмульсии вода — мазут, количество биопродукта можно довести до 50%, а в отдельных случаях добавлять его в соотношении 1:1 и 1,5:1 [4].

Введение в состав товарного мазута жидкого биопродукта, полученного в процессе пиролиза, позволит улучшить эксплуатационные характеристики топлива, расширить базу традиционного сырья за счет применения альтернативного источника, решить проблемы, свойственные котельным топливам.

Для использования биопродукта в качестве компонента дизельного топлива (ДТ) необходимо провести отделение воды от биопродукта, затем обезвоженную фракцию 120–290°C нагревают теплым воздухом до температуры 80–90°C. Нагретый обезвоженный дистиллят смешивают с нейтрализующим раствором из гашеной извести, которую предварительно готовят для процесса защелачивания. Процесс нейтрализации длится около 2 ч, по окончании процесса кислотное число

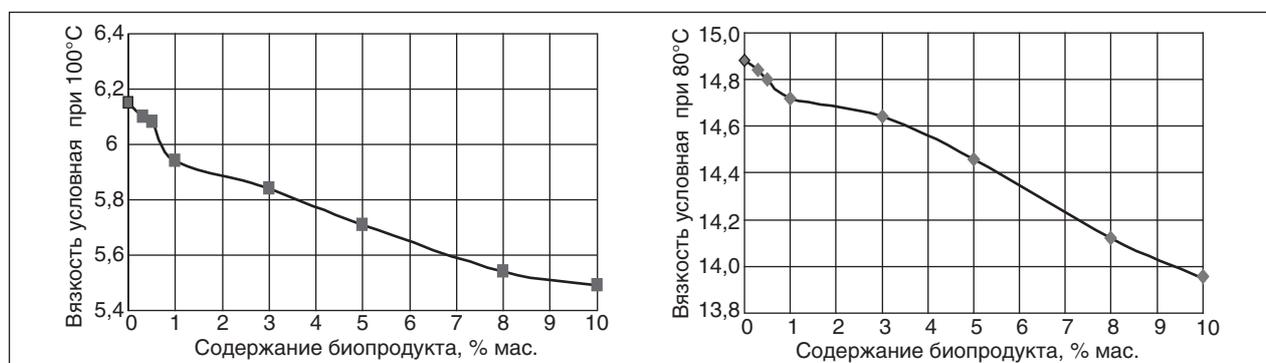


Рис. 2. Зависимость изменения условной вязкости котельного топлива при температуре 80 и 100°C от добавки биопродукта

Табл. 3. Физические характеристики смесей биодистиллята с прямогонным дизельным топливом и биодистиллята с дизельным топливом вторичных процессов

Наименование	ASTM	Исследуемые образцы											
		Прямогонное ДТ						ДТ вторичных процессов					
		ДТ 100	Б20	Б30	Б50	Б70	Б100	ДТ 100	Б20	Б30	Б50	Б70	Б100
Разгонка, °С:	D86												
н.к.		159	197	192	201	206	245	170	177	180	197	204	245
10%		222	229	227	243	256	280	209	214	219	236	260	280
50%		259	273	282	312	323	334	259	280	291	302	316	334
90%		309	328	332	339	338	350	317	332	334	339	339	350
к.к.		336	342	342	343	350	356	343	344	344	342	344	356
Плотность, кг/м ³	D1298	839	848	851	858	867	880	847	854	858	866	870	880
Плотность API°	D287	36,9	35,3	34,7	33,2	31,5	29,2	35,5	34,0	33,4	32,0	31,0	29,2
Температура потери текучести, °С	D97	-16,1	-13,3	-11,6	-8,3	-6,7	1,0	-15	-13	-10	-8	-4	1,0
Предельная температура фильтруемости, °С	D4539	-2	4	6	10	12	16	-1	2	5	9	12	16
Температура вспышки, °С	D93	145	165	175	180	190	220	151	165	173	184	196	220
Окисление	D130	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A
Вязкость при 40 °С	D445	2,90	2,99	3,11	3,39	3,69	4,03	2,55	2,77	2,87	3,18	3,55	4,03
Теплотворная способность, кДж/кг	D3338	19672	18981	18681	18368	17850	17041	19682	19156	18957	18466	17999	17041
Цетановое число	D613	50,1	52,0	52,3	52,8	54,1	55,0	45,5	49,5	50,1	50,4	52,3	55,0

стиллята становится в пределах до 7 мг КОН/г. Для интенсификации процесса защелачивания, обезвоженный биопродукт периодически перемешивают. На дне емкости образуется осадок в виде CaSO₄, который затем отделяется от дистиллята путем фильтрации.

Были проведены исследования возможности применения углеводородной фракции жидких продуктов пиролиза биомассы — биодистиллята — в качестве дизельного топлива в чистом виде, или как компонент дизельного топлива [5, 6].

Результаты проведенных исследований показали, что в будущем возможно использование биодистиллята в чистом виде, только при условии модернизации и усовершенствования двигателей.

Затем в работе были исследованы физические и химические свойства смесей биодистиллят/прямогонное ДТ и биодистиллят/ДТ вторичных процессов (табл. 3). Название топливных смесей соответствует количеству биодистиллята в смеси (Б20: Б — биотопливо; 20 — процентное содержание биодистиллята в смеси).

Проведены исследования химического состава и химических характеристик исследуемых образцов биодистиллята с прямогонным дизельным топливом и биодистиллята с дизельным топливом вторичных процессов, результаты исследования представлены в табл. 4.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией для смешивания биодистиллята с дизельным топливом является смесь, содержащая 20% мас. биодистиллята, при этом показатели качества смеси соответствуют в основном требованиям к дизельным топливам класса 3 [7]. При дальнейшем увеличении концентрации биодистиллята в смесях с дизельным топливом ухудшаются низкотемпературные свойства, увеличивается плотность, вязкость, а также снижается теплотворная способность топлив. Это говорит о целесообразности введения низкотемпературных присадок в топливные композиции при увеличении содержания в смесях биодистиллята выше 20% мас.

Следует отметить, что увеличение плотности и вязкости компаундов биодистиллята и дизельного топлива при увеличении концентрации биопродукта зависит от породы древесного сырья. Это может быть объяснено тем, что содержание смолистых веществ в еловой древесине больше, чем в древесине лиственных пород, следовательно, больше ароматических углеводов переходит в продукты пиролиза, о чем свидетельствует увеличение содержания ароматических углеводов в топливных композициях. Результаты исследований по изменению содержания ароматических углеводов представлены на рис. 3.

Табл. 4. Химические характеристики смесей биодистиллята с прямогонным дизельным топливом и биодистиллята с дизельным топливом вторичных процессов

Наименование	ASTM	Исследуемые образцы												
		Прямогонное ДТ						ДТ вторичных процессов						
		ДТ 100	Б20	Б30	Б50	Б70	Б100	ДТ 100	Б20	Б30	Б50	Б70	Б100	
Содержание:														
аренов, % об.	D1319	28,3	41,3	48,6	64,1	80,5	99,6	25,9	37,8	44,1	61,6	75,8	99,4	
олефинов, % об.	D1319	2,6	1,9	1,5	1,4	1,2	1,0	4,2	3,1	2,9	2,2	1,8	1,0	
парафинов, % об.	D1319	69,1	56,8	49,9	34,3	18,3	1,0	69,9	59,1	52,7	36,2	22,0	1,0	
углерода, % мас.	D5291	86,6	84,6	83,7	81,6	80,0	76,4	86,2	84,0	83,7	81,2	80,4	76,5	
водорода, % мас.	D5291	13,2	12,9	12,7	12,6	12,3	12,0	13,4	13,0	12,7	12,4	12,0	11,8	
кислорода, % мас.	D5291	0,15	2,8	3,9	6,5	9,3	12,1	0,15	2,5	3,3	5,7	8,3	12,8	
серы, % мас.	D4294	0,034	0,031	0,026	0,022	0,02	Отс.	0,036	0,033	0,031	0,025	0,016	Отс.	
Йодное число	D2075	8,4	36,6	43,1	61,8	81,3	133,9	20,5	43,9	53,6	79,1	102,9	140,9	
Углеродистый остаток	D189	0,02	0,03	0,023	0,024	0,02	0,01	0,01	0,015	0,013	0,02	0,01	0,006	
Зола	D482	0,009	0,008	0,0078	0,0077	0,0073	0,007	0,008	0,007	0,0068	0,0066	0,0063	0,006	

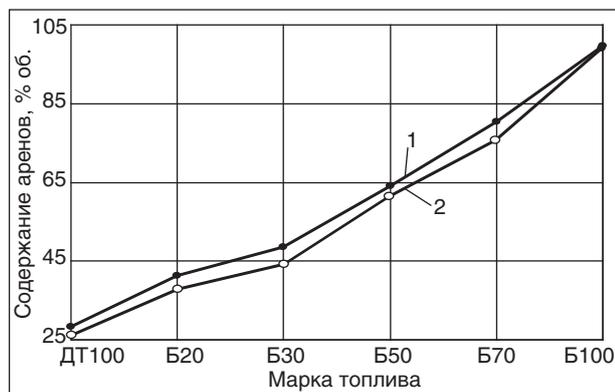


Рис. 3. Зависимость изменения содержания ароматических углеводородов в смеси ДТ/биодистиллят от концентрации биодистиллята: 1 — прямогонное ДТ; 2 — ДТ вторичных процессов

Следует отметить, что композиционные топлива, содержащие биодистилляты, склонны при определенных условиях к расслоению и требуют введения стабилизаторов. Разработка стабилизаторов и подбор их концентраций требует дальнейших серьезных исследований.

Таким образом, данные исследования показали возможность использования жидкого продукта пиролиза, полученного из отходов деревообрабатывающей промышленности, в качестве компонента котельного и дизельного топлива, что позволит увеличить топливные ресурсы в районах с недостаточным энергообеспечением. Усиление роли возобновляемых источников энергии при ужесточении экологических показателей топлив в ближайшем будущем потребует существенного расширения доли топлив, полученных с использованием биопродуктов.

Литература

1. Косариков А. Н., Кокорин А. О., Давыдова Н. Г. Реальные возможности возобновляемой энергетики в Российской Федерации // ЭКОС-информ. — 2004. — № 7. — С. 25–28.
2. Капустин В. М., Чернышева Е. А., Кожевникова Ю. В. и др. Процесс пиролиза биомассы как источник получения альтернативного топлива // Технология нефти и газа. — 2011. — №3. — С. 31.
3. ГОСТ 10585–99. Топливо нефтяное. Мазут.
4. Петрыкин А. Быть ли биоэтанолю в России? // Нефть России. — 2007. — №2. — С. 48–49.
5. Аблаев А. Биотопливо: проблемы и перспективы // Альтернативная энергетика. — 2007. — №4.
6. Гужулев Э. П., Горюнов В. Н., Лаптий А. П. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии. — Омск: Ом. гос. техн. ун-т, 2004. — 272 с.
7. ГОСТ Р 52368–2005. Характеристика дизельного топлива.

V. M. Kapustin, E. A. Chernysheva, Yu. V. Kozhevnikova, V. Yu. Asaula, V. V. Kritskiy, and A. V. Zuykov
Woody Biomass Processing into Diesel Fuel and Fuel Oil Components

In consequence of our research dependence of physiochemical characteristics of bioproduct on woody biomass pyrolysis process factors and feedstock quality was determined. The research demonstrated the possibility of utilization liquid bioproduct, obtained at pyrolysis, as diesel fuel and fuel oil components.

Key words: woody biomass, pyrolysis, diesel fuel and fuel oil component.

Экспериментальное изучение фазового равновесия смешанных гидратов углеводородов C_1-C_4 в присутствии тетрагидрофурана

А. П. Семенов, А. С. Викторов, А. С. Волков, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Изучено влияние тетрагидрофурана при концентрации 1% мол. на равновесные условия диссоциации газовых гидратов, для получения которых использовалась смесь предельных углеводородов C_1-C_4 . Равновесные условия диссоциации смешанных гидратов углеводородов C_1-C_4 определены в диапазоне температур 1–14°C, давлений 0,2–3 МПа. Присутствие тетрагидрофурана приводит к значительному уменьшению равновесного давления диссоциации смешанного гидрата при определенной температуре.

Ключевые слова: газовые гидраты, равновесные условия диссоциации, тетрагидрофуран, газовая смесь C_1-C_4 .

Газовые гидраты являются соединениями включения, которые образуются при определенных значениях температуры и давления из воды и различных индивидуальных газов и газовых смесей. Образование техногенных газовых гидратов является одной из неотъемлемых проблем, связанных с добычей и транспортировкой природного газа, конденсата и сырой нефти. В то же время гидратообразование может быть основой различных технологий, например транспортировки и хранения газов в гидратном состоянии и разделения газовых смесей.

Одной из проблем, ограничивающих разработку и широкое использование газогидратных технологий, являются технические сложности, связанные с использованием повышенных давлений при получении гидратов. Для решения данной проблемы могут быть использованы вспомогательные клатратообразующие вещества. Такими веществами являются циклические простые эфиры: тетрагидрофуран (ТГФ), фуран, тетрагидропиран, 1,4-диоксан, 1,3-диоксан, триметиленоксид. Указанные вещества образуют как индивидуальные, так и смешанные гидраты с различными низкомолекулярными газами. В случае смешанных гидратов стабилизация клатратной структуры происходит при более низких давлениях и данной температуре или при более высоких температурах и данном давлении по сравнению с гидратом, в состав которого не входит вспомогательное клатратообразующее вещество. Изучение фазовых газогидратных равновесий в таких системах является актуальной задачей, так как позволяет оценить значения величин температуры и давления, которые требуются для получения смешанных гидратов на основании выявленных термобарических

условий их стабильности, что является важной информацией при разработке различных газогидратных технологий.

Изучению фазовых равновесий в системах, содержащих циклические эфиры, посвящен ряд работ. Определение равновесных условий диссоциации гидрата метана в присутствии некоторых циклических эфиров (1,3-диоксан, 1,4-диоксан, триметиленоксид, тетрагидропиран, тетрагидрофуран, фуран) выполнено в работе [1]. Было установлено, что самой высокой стабильностью отличаются смешанные гидраты метана-ТГФ и метана-фурана, разложение которых происходит при наиболее низких давлениях.

Японскими исследователями [2] получены данные по фазовым газогидратным равновесиям в системе ТГФ+вода в диапазоне температур 272–278 К и давлений ниже атмосферного. Они установили, что кривая трехфазного равновесия «гидрат КС-II — водный раствор — газ» имеет максимум при следующих значениях термобарических параметров: $277,45 \pm 0,02$ К и $4,9 \pm 0,1$ кПа. Это говорит о том, что в указанной системе гидрат не сосуществует с газовой фазой при температуре выше 277,45 К. В работе [3] изучалось влияние 1,3,5-триоксана и оксолан-2-илметанола (тетрагидрофурфуриловый спирт) на равновесные условия диссоциации гидратов метана в диапазоне давлений 4–15 МПа. Авторами показано, что влияние указанных веществ на равновесные условия разложения гидрата противоположное. Триоксан стабилизирует гидраты метана, смещая равновесные условия диссоциации в сторону более низких давлений и более высоких температур, в то время как оксолан-2-илметанол действует как термодинамический ингибитор гидратообразования.

Исследованию трехфазных газоги-дратных равновесий в системе углекислый газ+вода+циклический эфир посвящена работа [4]. Результаты получены для диапазона давлений 0,2–4,7 МПа, температур 270–290 К. В качестве циклических эфиров использовались ТГФ, пропиленоксид и 1,4-диоксан. Эффект повышения стабильности смешанных гидратов наиболее существенным оказался в случае ТГФ, в меньшей степени данный эффект наблюдался для пропиленоксида. Для 1,4-диоксана данного эффекта обнаружено не было.

Близкие результаты были получены в работе [5], в которой исследовали влияние тех же самых циклических эфиров на фазовые равновесия гидратов метана и гидратов азота. Авторы показали, что эффект повышения стабильности этих гидратов ослабевает в следующем ряду ТГФ>пропиленоксид>1,4-диоксан.

Газогидратные равновесия в системе метан+вода+1,4-диоксан в широком диапазоне давлений и концентраций 1,4-диоксана исследованы в работе [6]. Изученный диапазон давлений составил 2–14 МПа, концентраций циклического эфира в растворе — 1–30% мол. Установлено, что влияние диоксана на термобарические условия диссоциации гидрата зависит от его содержания в водном растворе. До концентрации 6% мол. имеет место уменьшение равновесного давления, тогда как при более высокой концентрации 6–30% эффект становится обратным.

Исходя из литературных данных, можно сказать, что наиболее эффективным из изученных вспомогательных клатратообразующих веществ для гидратов метана является ТГФ, в присутствии которого образуются смешанные гидраты, характеризующиеся наиболее низкими равновесными давлениями диссоциации при данной температуре. Поэтому данный циклический эфир использовался в настоящей работе. Для нас представляло интерес изучение влияния ТГФ на трехфазное равновесие «газ — жидкость — гидрат» не для индивидуального газа, а для газовой смеси C_1-C_4 — имитатора природного газа.

Схема лабораторной установки, которая использовалась нами при проведении экспериментальных исследований, представлена в работе [7]. Процессы образования и разрушения гидратов протекают в ячейке высокого давления с внутренним объемом 400 см³. Ячейка выполнена из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и имеет на торцах съемные фланцы. Для визуализации процессов, происходящих в ячейке, в каждый фланец встроено смотровое лейкосапфировое окно, имеющее форму усеченного конуса. Пере-

мешивание исследуемой среды осуществляется при помощи устройства, вращающего ячейку вокруг поперечной оси. На одном из фланцев ячейки установлена видеокамера, на противоположном — подсветка.

Охлаждение ячейки — воздушное; управление холодильной камерой осуществляется посредством вторичного преобразователя — измерителя регулятора технологического (ИРТ) и персонального компьютера с помощью алгоритма, написанного в программе Mathlab. Для управления холодильной камерой алгоритм использует показания двух датчиков температуры, один из которых измеряет температуру внутри ячейки, другой — внутри холодильной камеры. В качестве датчиков температуры используются платиновые термометры сопротивления Pt100, обладающие малой инерционностью. Точность измерения температуры составляет $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Измерение давления внутри ячейки осуществляется с помощью преобразователя давления с точностью измерения $\pm 0,016$ МПа. Показания всех датчиков установки, а также данные с видеокамеры автоматически сохраняются на жестком диске управляющего компьютера.

В работе использовалась газовая смесь, полученная от ОАО «Линде Газ Рус», компонентный состав которой показан в табл. 1 (здесь и далее % мольные).

Тетрагидрофуран с содержанием основного вещества не менее 99% (поставщик Fluka) перед использованием очищался от стабилизатора (2,6-дитретбутил-*n*-крезол) с помощью перегонки.

При проведении экспериментов использовалась следующая методика. В ячейку помещали 200 см³ жидкой фазы (дистиллированная вода или водный раствор ТГФ с концентрацией 1%). Газовая фаза ячейки трехкратно продувалась рабочей газовой смесью для удаления воздуха. После продувки в ячейку при комнатной температуре подавалась газовая смесь до заданного начального давления. После этого ячейка полностью герметизировалась с помощью запорного вентиля и охлаждалась до температуры 1 $^\circ\text{C}$. Далее температура в ячейке поддерживалась на

Табл. 1. Состав рабочей газовой смеси

Компонент	Концентрация, %	Абсолютная погрешность $\pm\Delta$, %
Метан	79,16	—
Этан	12,07	0,25
Пропан	7,39	0,22
Изобутан	0,93	0,04
<i>n</i> -Бутан	0,45	0,04

постоянном уровне. С началом термостатирования производилось включение перемешивающего устройства. При этом начало кристаллизации гидрата наблюдалось, как правило, еще до начала перемешивания содержимого ячейки, однако после образования гидратного слоя на всей поверхности раздела газ — жидкость при отсутствии перемешивания скорость гидратообразования резко уменьшалась вследствие диффузионных ограничений. Образование основной части гидрата в системе происходило при перемешивании.

О протекании процесса гидратообразования свидетельствовали падение давления в ячейке при постоянной температуре, а также данные визуальных наблюдений. По истечении 10–12 ч температуру в ячейке повышали для инициирования разложения образовавшегося гидрата. При этом давление в ячейке возрастало как за счет диссоциации гидрата, так и за счет повышения температуры газовой фазы. После наработки гидрата состояние системы характеризовалось относительной удаленностью от равновесных термобарических условий диссоциации гидрата. Поэтому первоначальный шаг повышения тем-

пературы был значительный и составлял 5–10 К. После разложения части гидрата и стабилизации давления температуру в ячейке поднимали повторно, при этом шаг повышения уменьшался до 0,5–1 К. Наблюдалось повторное увеличение давления в ячейке. После его установления на постоянном уровне операцию повышения температуры с шагом 0,5 К повторяли до тех пор, пока не наблюдалось полное исчезновение твердой гидратной фазы в ячейке, которое контролировали визуально. В результате фиксировали значения параметров температуры и давления в ячейке, при которых происходила полная диссоциация гидрата.

В каждой серии экспериментов жидкую фазу (дистиллированная вода или водный раствор ТГФ) не сбрасывали из ячейки и использовали повторно. Процесс разложения гидратов проводили при постоянном перемешивании для ускорения достижения равновесного состояния. При проведении следующего эксперимента начальное давление в ячейке уменьшали на 0,2–0,4 МПа путем сброса из нее соответствующего количества газовой смеси. Образование

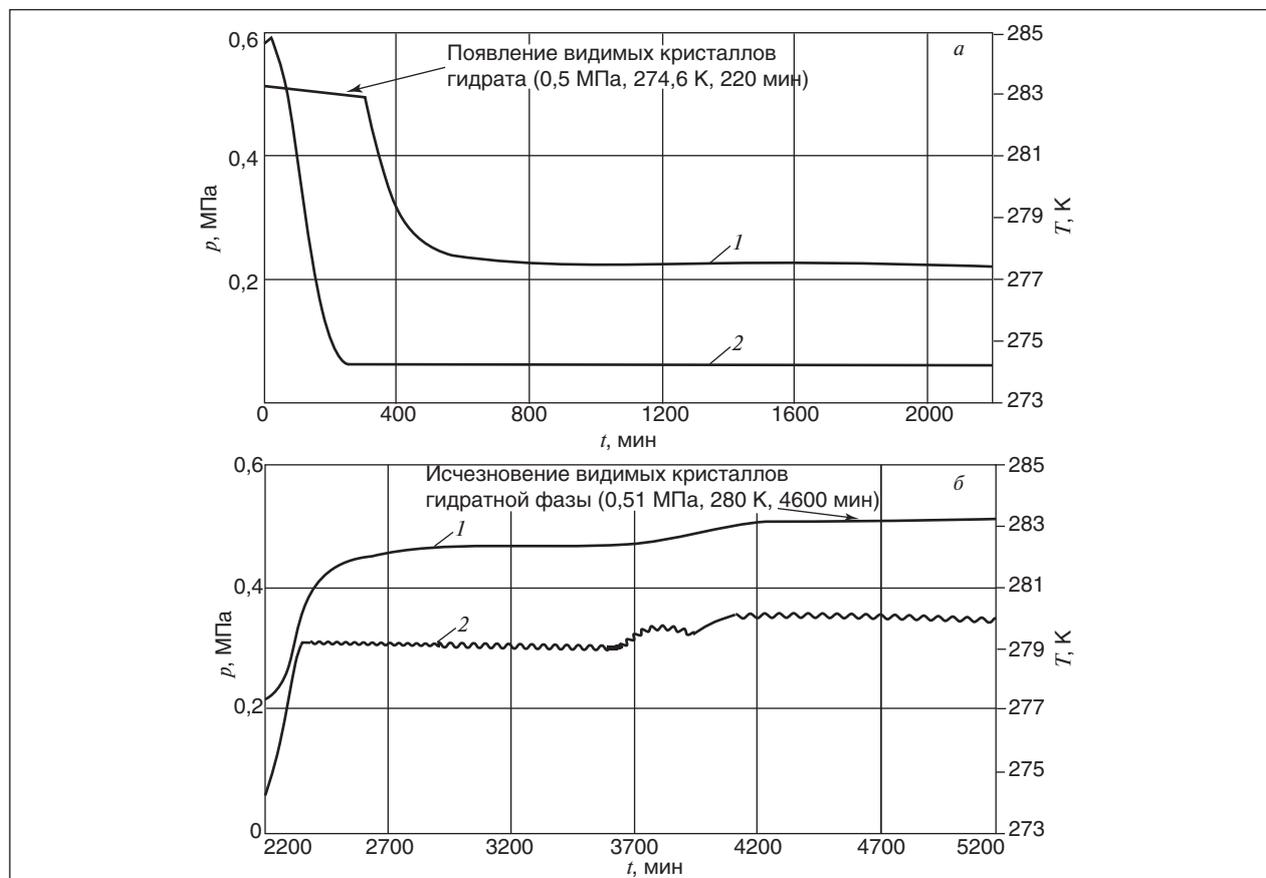


Рис. 1. Экспериментальные кривые зависимостей давления и температуры в ячейке от времени для процесса получения (а) и диссоциации (б) смешанного гидрата C_1-C_4 и ТГФ: 1 — давление; 2 — температура

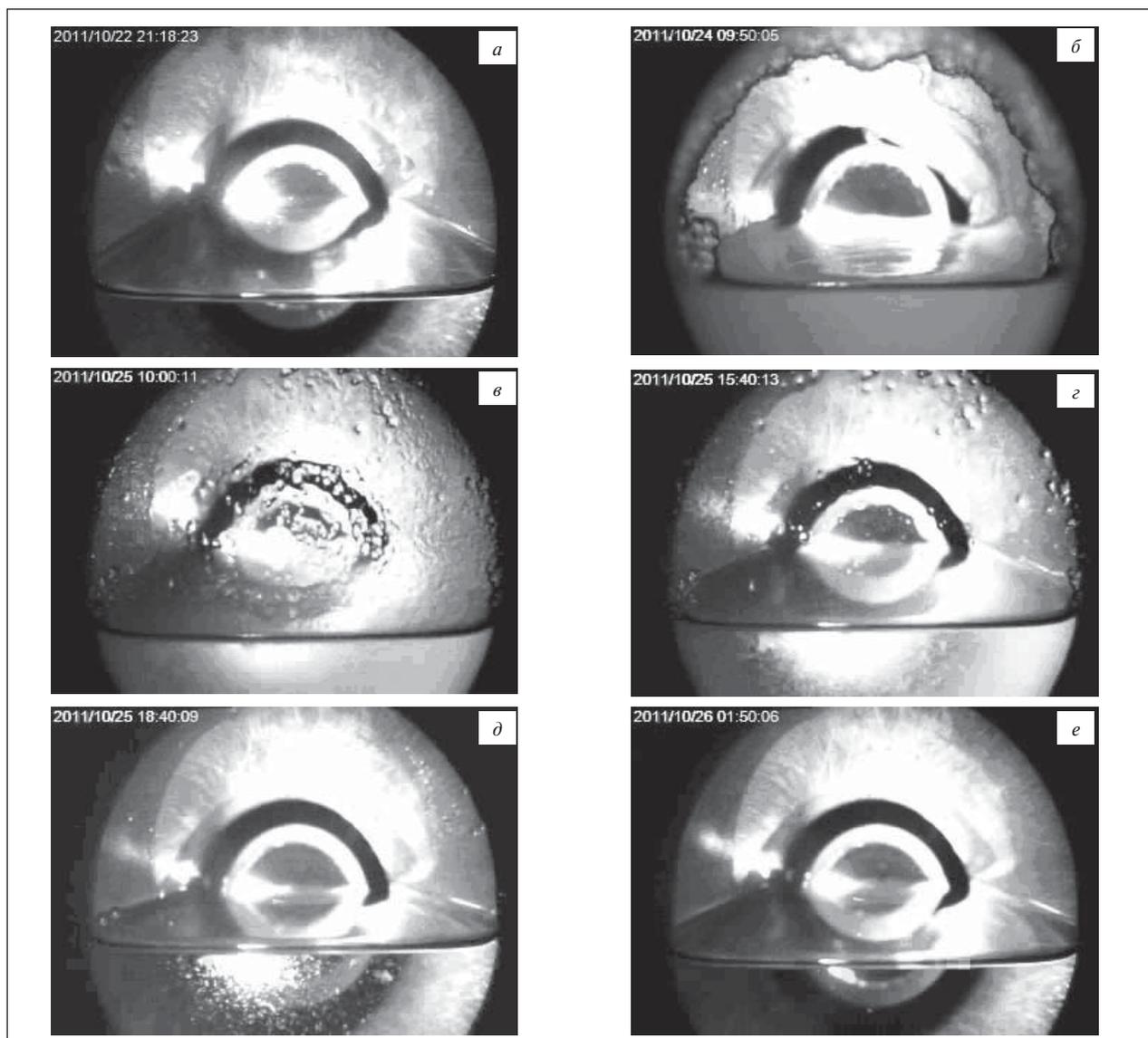


Рис. 2. Фотографии содержимого ячейки; *а* – начало эксперимента; *б* – после наработки гидрата при температуре 274,2 К; *в* – стабилизация давления в ячейке при температуре 279,7 К; *г* – стабилизация давления в ячейке при температуре 279,7 К; *д* – термостатирование ячейки при температуре 280,2 К; *е* – полная диссоциация гидрата при температуре 280,2 К

и разложение гидрата проводили по аналогичной методике. Из-за более низкого начального давления в ячейке наблюдалось образование меньшего количества гидратной фазы. Кроме того, имело место уменьшение давления в ячейке после наработки гидрата. В связи с этим при последующем нагреве полная диссоциация гидратной фазы происходила при более низких значениях температуры и давления. Для определения равновесных условий диссоциации смешанного гидрата при температуре 274,2 К образование гидрата проводили при температуре 273,7 К.

Для каждого эксперимента были получены графики зависимости давления и температуры в ячейке от времени для процессов образования и диссоциации гидратов. Всего проведены две серии экспериментов. В первой серии в качестве жидкой фазы использовалась дистиллированная вода, в результате чего были определены равновесные термобарические условия диссоциации гидратов смеси C_1-C_4 . Во второй серии экспериментов измерялись равновесные термобарические условия диссоциации гидрата ТГФ и C_1-C_4 , полученного при использовании 1%-ного водного раствора ТГФ.

На рис. 1, а, представлены графики зависимости давления и температуры в ячейке от времени для стадии наработки гидрата в ячейке в одном из экспериментов второй серии.

На рис. 1, а, момент времени, соответствующий началу кристаллизации, отмечен с помощью выноски. Появление видимых кристаллов гидрата в системе начиналось еще в статических условиях (без перемешивания) до установления постоянной температуры 274,2 К. Резкому излому на рис. 1, а, в области 300 мин отвечает момент включения перемешивающего устройства. С включением перемешивания скорость образования гидрата резко возросла (по сравнению со статическими условиями) из-за устранения диффузионных ограничений.

Продолжением данного эксперимента является стадия разложения гидрата при повышении температуры в ячейке. Графики зависимости термобарических параметров от времени для нее показаны на рис. 1, б.

После наработки гидрата температуру в ячейке подняли на 5 К. Можно отметить достаточно длительный отрезок времени (585 мин), потребовавшийся для разложения части гидрата и достижения равновесия. После этого для полного разложения гидрата потребовалось двухкратное повышение температуры в ячейке на 0,5 К. На рис. 1, б, момент времени, соответствующий полной диссоциации гидратной фазы, отмечен с помощью выноски.

Данные визуальных наблюдений в виде фотографий для рассмотренного эксперимента приведены на рис. 2. На фотографиях показано содержимое ячейки в начале эксперимента, после прекращения гидратообразования и при постепенном повышении температуры.

Все полученные экспериментальные результаты показаны в табл. 2 и в графическом виде представлены на рис. 3. Для сравнения на рисунке также показаны точки (●), отображающие равновесные условия диссоциации гидрата C_1-C_4 , рассчитанные с помощью программы CSMHYD 2.0.

Получена хорошая сходимость теоретических и экспериментальных результатов. Максимальное расхождение значений рассчитанного и экспериментально определенного равновесного давления для смешанного гидрата C_1-C_4 не превышает 3,5%.

Из полученных экспериментальных результатов можно заключить, что добавление в жидкую фазу 1% ТГФ приводит к значительному уменьшению равновесного давления

Табл. 2. Равновесные термобарические условия диссоциации гидратов

Жидкая фаза	Термобарические параметры	
	p , МПа	T , К
Дистиллированная вода	0,58	274,2
	0,85	277,2
	1,27	280,1
	1,89	283,6
	2,58	286,1
	2,90	287,0
1%-ный водный раствор ТГФ	0,21	274,2
	0,33	277,2
	0,51	280,1
	0,90	283,6
	1,28	286,1
	1,48	287,0

диссоциации гидрата при данной температуре. В наибольшей степени эффект повышения стабильности гидратов проявляется в области низких температур. При 274,2 К отношение равновесных давлений $p_{H_2O}/p_{ТГФ}$ максимально и составляет 2,76. С повышением температуры до 287 К эффект стабилизации гидрата в присутствии ТГФ проявляется в меньшей степени, так как отношение $p_{H_2O}/p_{ТГФ}$ уменьшается до 1,96.

Исследовано влияние тетрагидрофурана при концентрации 1% на термобарические условия трехфазного равновесия «газ — жидкость — гидрат» для газовой смеси C_1-C_4 в диапазоне температур 274–287 К. Установлено, что в присутствии ТГФ диссоциация гидрата наблюдается при более низких давлениях, что

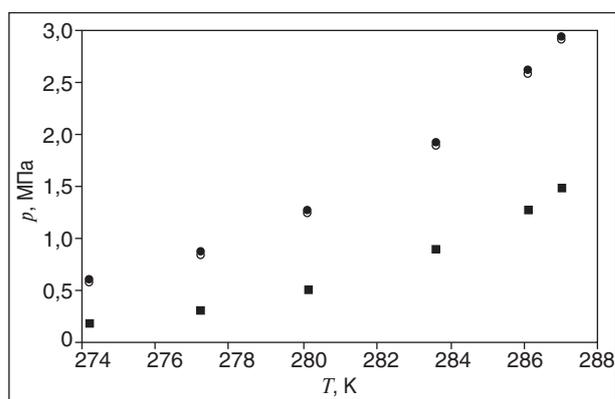


Рис. 3. Зависимость равновесного давления диссоциации гидрата от температуры:
 ○ — дистиллированная вода (эксперимент);
 ● — дистиллированная вода (расчет с помощью программы CSMHYD 2.0); ■ — 1%-ный водный раствор ТГФ

говорит о большей стабильности смешанных гидратов C_1-C_4 и ТГФ по сравнению с гидратами C_1-C_4 . Более высокая стабильность гидратов углеводородов C_1-C_4 и ТГФ может быть использована для их получения в более мягких условиях в различных газогидратных технологиях, в том числе при разделении компонентов при-

родного газа, их хранении и транспортировке в гидратном виде.

Исследование проводится в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

Литература

1. Okui T., Bando K. and Kawasaki T. Control of Gas Hydrates' Properties for Natural Gas Transportation // <http://www.ripi.ir/congress12/control%20of%20gas%20hydrates.pdf>
2. Makino T., Sugahara T. and Ohgaki K. Stability Boundaries of Tetrahydrofuran + Water System // J. Chem. Eng. Data. — 2005. — N 50 (6). — P. 2058–2060.
3. Wei-Yi Ko, Li-Jen Chen, Shiang-Tai Lin et al. Measurements for the Dissociation Conditions of Methane Hydrate in the Presence of 1,3,5-Trioxane and Oxolan-2-ylmethanol // J. Chem. Eng. Data. — 2011. — N 56 (8). — P. 3406–3410.
4. Yutaek Seo, Seong-Pil Kang, Sang Jun Yoon et al. Experimental Measurements of Hydrate Phase Equilibria for Carbon Dioxide in the Presence of THF, Propylene Oxide, and 1,4-Dioxane // J. Chem. Eng. Data. — 2008. — N 53 (12). — P. 2833–2837.
5. Seo Y. T., Kang S. P. and Lee H. Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone // Fluid Phase Equilibria. — 2001. — V. 189. — Is. 1–2. — P. 99–110.
6. Jager M. D., de Deugd R. M., Peters C. J. et al. Experimental determination and modeling of structure II hydrates in mixtures of methane+water+1,4-dioxane // Fluid Phase Equilibria. — 1999. — V. 165. — Is. 2. — P. 209–223.
7. Семенов А. П., Винокуров В. А. Разделение смесей метан — пропан с помощью процессов гидратообразования // Технологии нефти и газа. — 2009. — №6. — С. 43–47.

A. P. Semenov, A. S. Viktorov, A. S. Volkov, and V. A. Vinokurov

Experimental Investigation of Phase Equilibrium of C_1-C_4 Hydrocarbons Mixed Hydrates in the Presence of Tetrahydrofuran

The influence of 1% mol. tetrahydrofuran on equilibrium conditions of hydrate dissociation was studied. Mixture of C_1-C_4 alkanes was used for preparation of gas hydrates. Equilibrium conditions of C_1-C_4 hydrate dissociation were determined in temperature range 1–14°C, pressure range 0,2–3 MPa. The addition of tetrahydrofuran caused the hydrate dissociation equilibrium pressure to be significantly lowered at a specified temperature.

Key words: gas hydrates, equilibrium conditions of dissociation, tetrahydrofuran, C_1-C_4 gas mixture.

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 окислителей — 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.

Предобработка целлюлозосодержащего сырья ионными жидкостями

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

Разработана методика предобработки различных видов целлюлозосодержащего сырья с помощью ионных жидкостей. Проведено сравнение данного метода с существующими методами предобработки. Показано, что преимуществом рассматриваемого метода является то, что растворение целлюлозы в ионных жидкостях позволяет проводить весь процесс предобработки в рамках концепции «зеленой химии».

Ключевые слова: ионные жидкости, целлюлозосодержащее сырье, предобработка, биотоплива.

В условиях снижения добычи традиционных ископаемых энергоносителей все большее внимание исследователей привлекают процессы получения биотоплив. Одним из таких биотоплив является этанол, получаемый из отходов лесной промышленности или сельского хозяйства. Традиционное производство этанола из зернового сырья приводит к конкуренции технических и пищевых культур за посевные площади и повышению цен на продовольствие. Производство этанола, не вызывающее такой конкуренции, требует разработки высокоэффективных способов гидролиза целлюлозосодержащего сырья для последующего сбраживания.

Ключевой стадией процесса получения этанола при этом является предобработка лигноцеллюлозного сырья, целью которой является удаление лигнина и гемицеллюлоз, понижение степени кристалличности и повышение пористости целлюлозы, что делает ее более доступной для гидролизующих агентов и увеличивает ее степень превращения при последующем гидролизе [1].

Различают физические, физико-химические, химические и биологические методы предобработки. К физическим методам предобработки относятся механическое измельчение и пиролиз. Пиролиз с последующим сернокислотным гидролизом в мягких условиях позволяет достичь выхода до 80–85% восстанавливающих сахаров с более чем 50%-ным выходом глюкозы по отношению к количеству взятой целлюлозы [2]. Недостатками обоих способов являются высокие энергозатраты, а также необходимость применения катализаторов в случае пиролиза. Физико-химические методы включают в себя паровой взрыв и аммиачный взрыв. К преимуществам парового взрыва необходимо отнести достижение 90%-ной степени превращения целлюлозы за 24 ч в ходе ферментативного гидролиза по

сравнению с 15%-ной конверсией в отсутствие предобработки [3]. Недостатками данных методов являются применение повышенных давлений (до 5 МПа), относительно высоких температур (до 260°C) и низкая эффективность при предобработке сырья с высоким содержанием лигнина в случае аммиачного взрыва.

Преимуществами химических методов предобработки, к которым относятся озонлиз, кислотный и щелочной гидролиз, являются достаточно высокий выход ферментативного гидролиза предобработанного сырья [4]. Однако эти способы имеют ряд серьезных недостатков: высокое энергопотребление процесса (озонлиз), коррозионность, токсичность, необходимость регенерации и концентрирования, необходимость нейтрализации предобработанного сырья перед ферментативным гидролизом, неэффективность для сырья с высоким содержанием лигнина.

Биологический способ заключается в инокулировании культур целлюлолитических грибов в образцы сырья для гидролиза. Общим существенным недостатком процессов биологической предобработки лигноцеллюлозных материалов является низкая скорость процесса: для достижения заметных степеней деструкции сырья требуется, как правило, не менее нескольких недель в оптимальных условиях [5].

Сравнительно новой и активно развивающейся областью исследований является применение ионных жидкостей для предобработки целлюлозосодержащего сырья. Метод относится к химическим способам предобработки и заключается в растворении целлюлозосодержащего сырья и его последующей регенерации добавлением ряда противорастворителей (воды, ацетона, толуола и др.). Применение ионных жидкостей позволяет избежать целого ряда общих недостатков, присущих традиционным методам, описанным выше, а именно: высоких

эксплуатационных затрат, применения высоких температур, давления, катализаторов, высокой коррозионности и токсичности.

Ионные жидкости — это соли с низкой температурой плавления, находящейся в диапазоне от -96 до 100°C , которые представляют новый класс растворителей для проведения физико-химических и каталитических процессов. Благодаря своей низкой температуре плавления эти соединения могут быть использованы в качестве растворителей для проведения реакций органического синтеза при невысоких температуре и давлении. Ионные жидкости обладают широким диапазоном нахождения в жидком состоянии, который иногда достигает более 400°C [6]. По своей химической природе ионные жидкости являются ионными соединениями, в которых катионами являются следующие структуры: 1-алкил-3-метилимидазолий (алкил: бутил, аллил, бензил, 3-метилбензил, 3-метоксибензил), N-алкилпиридиний, тетраалкиламмоний, тетраалкилфосфоний и др. Данные катионы сочетаются как с органическими, так и с неорганическими анионами, такими как гексафторофосфат, тетрафтороборат, трифторметилсульфонат, трифторацетат, ацетат, нитрат, хлорид, бромид, фторид, иодид и др.

Так как ионные жидкости полностью состоят из ионов, они обладают незначительными давлениями пара. Кроме того, широкий диапазон возможных катионов и анионов означает, что другие свойства растворителя могут быть легко контролируемы. В настоящее время существует большой интерес к использованию этих веществ в качестве растворителей для широкого ряда применений, включая катализ. Многие реакции, проводимые в ионных жидкостях, демонстрируют преимущества в отношении либо повышенных скоростей протекания, либо улучшенной селективности, либо более легкого повторного использования катализаторов [7].

Растворение целлюлозы в ионных жидкостях привлекло внимание научного сообщества в 2002 г. [8]. В работе Р. Сватловского и соавторов факт значительного снижения степени кристал-

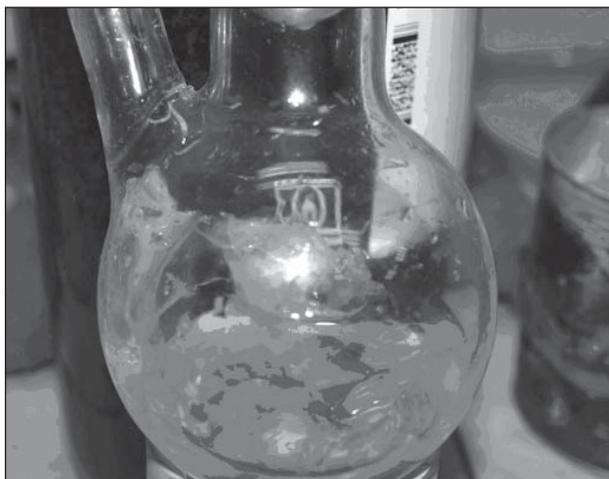
личности целлюлозы был подтвержден данными сканирующей электронной микроскопии. Растворение целлюлозы в ионных жидкостях позволяет проводить весь процесс предобработки в рамках концепции «зеленой химии»: при этом используются нелетучие низкотоксичные реагенты (ионные жидкости и вода), а также возобновляемое сырье (лигноцеллюлозные материалы).

Целлюлоза сравнительно легко растворяется в ионных жидкостях, содержащих имидазолий-катион, таких как хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия и хлорид 1-аллил-3-метилимидазолия [8]. При этом растворение ионных жидкостей значительно ускоряется при микроволновом нагреве смеси, в условиях которого удается получить растворы целлюлозы с массовой концентрацией до 25%. Растворение целлюлозы в ионных жидкостях сопровождается разрушением водородных связей между ее волокнами, что подтверждается данными ^{13}C -ЯМР-спектроскопии [9]. Целлюлоза легко осаждается из растворов в ионных жидкостях добавлением протирорастворителя — воды, спирта или ацетона. Ионные жидкости могут быть после этого регенерированы различными способами: отгонкой воды, ионным обменом, первопорацией, обратным осмосом или высаливанием. Растворение целлюлозы в ионных жидкостях может быть использовано для фракционирования лигноцеллюлозного сырья [10]. Стоит отметить также, что применение наиболее распространенных ионных жидкостей — хлоридов замещенных имидазолиев — позволяет добиться значительного ускорения ферментативного гидролиза целлюлозы [11]. К тому же недавно была показана низкая токсичность таких ионных жидкостей для ряда бактерий и дрожжей [12].

Изучение процесса предобработки целлюлозосодержащего сырья с помощью ионных жидкостей необходимо проводить в условиях, приближенных к предполагаемым промышленным: в реакторах значительного объема заведомо не удастся добиться эффективного перемешивания растворов целлюлозы в ионных жидкостях, обладающих значительной вязкостью. Для про-

Характеристики предобработанных субстратов

Вид используемого субстрата	Выход переосажденного субстрата, % мас.	Массовая доля растворенного субстрата в ИЖ, %
Вата хлопковая	85,4	11,6
Опилки березовые	74,8	3,62
Кукурузная кочерыжка	78,2	8,14
Шелуха семян подсолнечника	67,9	7,56



Внешний вид колбы с целлюлозным гелем, полученным в ходе предобработки ваты хлопковой

ведения процесса предобработки было выбрано несколько видов целлюлозосодержащего сырья с целью сравнения их растворимости в ионных жидкостях в отсутствие перемешивания на примере наиболее распространенной — хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия. В качестве субстратов использовались вата хлопковая, березовые опилки и измельченная кукурузная кочерыжка. Субстраты были высушены и измельчены перед использованием. Растворение осуществлялось путем нагревания под вакуумом до 90°C в случае предобработки опилок и кукурузной кочерыжки и до 110°C в случае ваты хлопковой и термостатирования в течение двух часов. После предобработки субстратов ионной

жидкостью были получены растворы с концентрациями 11,6, 3,62, 8,14 и 7,56% мас. для ваты, опилок, кукурузной кочерыжки и шелухи семян подсолнечника соответственно. Характеристики предобработанных субстратов приводятся в таблице.

При осаждении ваты хлопковой из раствора в ионной жидкости были применены различные осадители (противорастворители) для исследования эффективности применения различных веществ, как полярных, так и неполярных. Для осаждения выбирались гомогенные участки раствора, не содержащие комочков нерастворившейся ваты. В результате было установлено, что полное осаждение целлюлозы из раствора достигается действием полярных противорастворителей — воды, этилового спирта, ацетона, в то время как при действии толуола заметного осаждения целлюлозы не происходит. Осаждение целлюлозы из раствора, полученного обработкой ваты хлопковой, приводит к образованию прозрачной гелеобразной массы, как можно видеть на рисунке. Отгонка противорастворителей под вакуумом позволяет регенерировать ионную жидкость, которая при этом пригодна для повторного использования в процессе предобработки.

Таким образом, в ходе работы была разработана методика предобработки целлюлозосодержащего сырья ионными жидкостями. В дальнейшем предобработанное сырье может быть использовано для проведения ферментативного гидролиза с целью получения этанола.

Литература

1. *Bommarius A. S., Katona A., Cheben S. E. et al.* — *Metabolic Engineering*. — 2008. — V. 10. — N 6. — P. 370–381.
2. *Ye Sun, Jiayang Cheng.* Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review // *Bioresource Technology*. 2002. — V. 83. — N 1. — P. 1–11.
3. *Hendriks A.T.W.M. and Zeeman G.* Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass // *Bioresource Technology*. — 2009. — V. 100. — N 1. — P. 10–18.
4. *Talebnia F., Karakashev D. and Angelidaki I.* Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation // *Bioresource Technology*. — 2010. — V. 101. — N 13. — P. 4744–4753.
5. *Shulin Chen, Xiaoyu Zhang, Deepak Singh et al.* (2010) Biological pretreatment of lignocellulosics: potential, progress and challenges // *Biofuels*. 2010. — V. 1. — N 1. — P. 177–199.
6. *Seddon K. R., Stark A. and Torres M.-J.* Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids // *Pure Appl. Chem.* — 2000. — V. 72. — N 12. — P. 2275–2287.
7. *Gordon C. M.* New developments in catalysis using ionic liquids // *Applied Catalysis*. — 2001. — V. 222. — N 1–2. — P. 101–117.
8. *Swatloski R. P., Spear S. K., Holbrey J. D. et al.* Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* — 2002. — V. 124. — N 18. — P. 4974–4975.
9. *Moulthrop J.S., Swatloski R.P., Moyna G. et al.* High-resolution ¹³C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions // *Chem. Commun.* — 2005. — N 12. — P. 1557–1559.
10. Заявка на патент № WO2005017001, Финляндия.

11. Dadi A. P., Varanasi S, Schall C. A. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step // *Biotechnol. Bioeng.* — 2006. — V. 95. — N 5. — P. 904–910.
12. Docherty K. M. and Kulpa C. F. Jr. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids // *Green Chem.* — 2005. — V. 7. — N 4. — P. 185–189.

A. A. Novikov, M. S. Kotelev, Ya. A. Masyutin, and V. A. Vinokurov
Pretreatment of Lignocellulosic Biomass with Ionic Liquids

The pretreatment method is developed, which is applicable to different types of lignocellulosic biomass. This method is compared with the existing ones. It is shown, that the main advantage of the dissolution of cellulose in ionic liquids is the potential to carry out the whole process of pretreatment within the «green chemistry» concept.

Key words: ionic liquids, lignocellulosic biomass, pretreatment, biofuels.

Вниманию специалистов!

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», 2006. — 192 с.

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 организации.

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

Физико-химические основы применения бентонитовых глин Бехтеревского месторождения для создания перспективных материалов многоцелевого назначения

С. В. Крупин, Г. В. Булидорова
Казанский государственный технологический университет

На дифрактометре типа ДРОН-3М исследованы образцы бентонитовой глины Бехтеревского месторождения Татарстана. Съёмка препаратов проводилась в воздушно-сухом состоянии; после насыщения глицерином (для идентификации разбухающих фаз) и после прокаливания (для идентификации стабильных фаз).

Определен состав, удельная поверхность глины и средний размер частиц.

Исследовано влияние природы и концентрации стабилизирующих добавок (анионный и катионный полиэлектролиты, ПАВ различной природы, натриевое растворимое стекло различного силикатного модуля) на устойчивость бентонитовых дисперсий. Оценивалось совместное действие добавок и влияние порядка их ввода в систему. Оценено влияние ионной силы раствора на устойчивость дисперсии и на активность стабилизирующих добавок. Определен электрокинетический потенциал частиц глины в изученных растворах. Оценена адсорбция полимеров на частицах глинистой фазы.

Ключевые слова: бентонитовая глина, ПАВ, кремнезоль, сополимер акриламида, дифрактограмма, удельная поверхность, фракционный состав, кинетика седиментации, адсорбция, электрокинетический потенциал.

Бентонитовая глина широко применяется в различных отраслях промышленности: в металлургии (для формирования железорудных окатышей и приготовления формовочных смесей); в технологиях водоочистки и очистки нефтепродуктов; в качестве добавки к полимерным материалам и бетонам, в нефтедобывающей промышленности — при приготовлении буровых и строительных растворов, водоограничительных композиций и т. д.

Свойства бентонитовых глин, обеспечивающие им столь различные области применения, — это, в первую очередь, высокая дисперсность и вследствие этого большая удельная поверхность, набухаемость (с увеличением в объеме в 2–20 раз), способность к самодиспергированию («распусканию»). Важной особенностью бентонитов является их высокая адсорбционная и связующая способность. Суспензии бентонитовых глин способны к тиксотропным превращениям (тиксотропия — способность дисперсных систем обратимо разжижаться при достаточно интенсивных механических воздействиях — перемешивании, встряхивании — и терять текучесть при пребывании в покое). На поверхности частиц бентонитов присутствуют ионообменные катионы, что обуславливает способность к ионному обмену.

Бентониты состоят главным образом из смектитовых минералов (монтмориллонит, бейделлит, нонтронит и др.). Наиболее высокой на-

бухающей способностью среди этих минералов обладает монтмориллонит, основным обменным катионом которого является натрий.

Далеко не исчерпаны возможности бентонитовых глин как исходного сырья для создания новых перспективных материалов многоцелевого назначения. В настоящий момент чрезвычайно актуальным является вовлечение в промышленное использование российских бентонитов. В данной работе получены основные характеристики бентонитовых глин Бехтеревского месторождения (г. Елабуга, Татарстан), а также разработаны физико-химические основы их применения в составе полимерсиликатных композиций с необходимым комплексом технологических свойств.

В пробе бентонитовой глины Бехтеревского месторождения визуально выделены три типа породы, из каждого типа были отобраны образцы на проведение количественно-минералогического анализа рентгено-дифрактометрическим методом. Исследования проводились на дифрактометре типа ДРОН-3М с автоматической системой регистрации. Приготовление препаратов проводилось путем осаждения устойчивой 24-часовой суспензии на покровное стекло методом центрифугирования, что обеспечивало получение ориентированных препаратов глинистых частиц размером менее 0,005 мм и отделение кластического материала. Съёмка препаратов проводилась в воздушно-сухом состоянии. Препараты

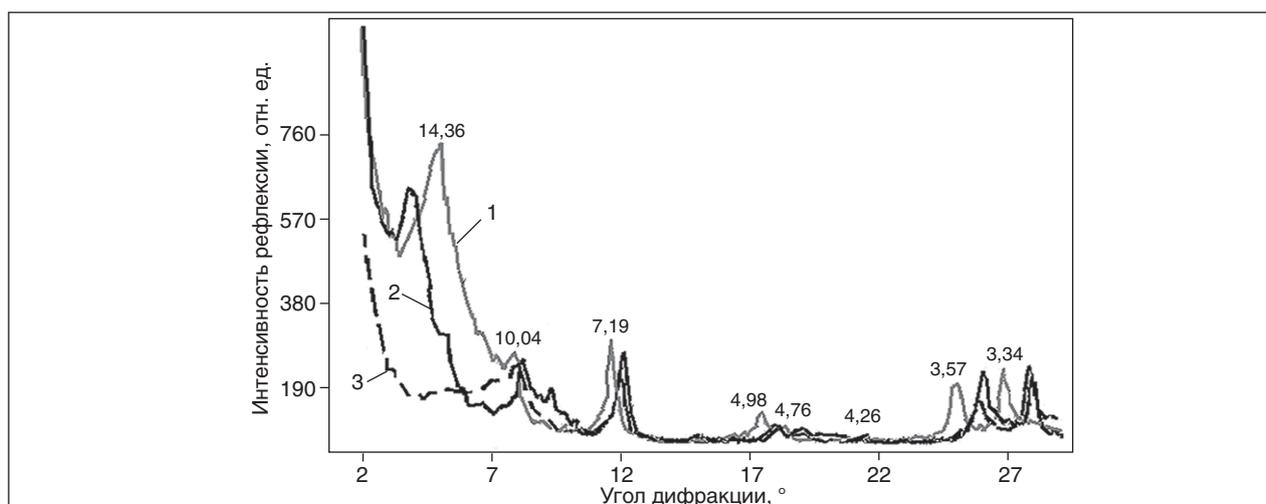


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы первого образца: 1 — воздушно-сухой; 2 — насыщен глицерином; 3 — прокален

образцов насыщались глицерином в течение 1,5 суток для идентификации разбухающих фаз. Также проводилось прокаливание образцов до 550°C для идентификации стабильных фаз.

Образец первый. Тонкодисперсная глина, серая, плотная, однородная с натеками гидроксидов железа. Кластический материал составляет 0,5–1,0%, размер зерен 0,05–1,0 мм. Состав: монтмориллонит, смешанослойная фаза слюда-монтмориллонит с соотношением слоев 30:70, хлорит, гидрослюда (слюда диоктаэдрическая).

В воздушно-сухом состоянии на дифрактограмме первого образца (рис. 1, кривая 1) выделяется интенсивный рефлекс с $d = 14,36 \text{ \AA}$ с некоторой асимметрией рефлекса в сторону малых углов; со стороны больших углов отмечается пологий спуск, выделяется рефлекс гидрослюды с $d = 10,04 \text{ \AA}$ и четкие рефлексы хлорита с $d_{002} = 7,19 \text{ \AA}$, $d_{003} = 4,76 \text{ \AA}$, $d_{004} = 3,57 \text{ \AA}$. В образце также присутствуют тонкодисперсный кварц, который идентифицируется по рефлексам с $d = 4,25$ и $3,34 \text{ \AA}$. В результате насыщения препарата глицерином (рис. 1, кривая 2) отмечается смещение первого рефлекса до $d = 18,21$ и $17,4 \text{ \AA}$ (обособлен хуже), проявление первого рефлекса хлорита $d_{001} = 14,48 \text{ \AA}$. Смещение рефлекса 001 до $18,21 \text{ \AA}$ относится к монтмориллониту. Рефлекс гидрослюды стал симметричным с $d = 9,98 \text{ \AA}$, за счет сдвига разбухающих межслоев смектитового типа в малоугловую область, отмечается некоторое превышение фона. Прокаливание образца вызвало смещение первого базального рефлекса монтмориллонита до $d = 10,04 \text{ \AA}$, что подтверждает его наличие в образце монтмориллонита. Рефлексы хлорита при этом

практически не изменили своего положения (рис. 1, кривая 3).

Образец второй. Серая, темно-серая, комковатая, перемятая глина составляет основную массу пробы. Состав: монтмориллонит + смешанослойная фаза слюда-монтмориллонит (с соотношением слоев 20:80) — 75%; хлорит — 9%; гидрослюда — 16%.

Образец второй отличается от образца первого большей асимметрией первого базального рефлекса со стороны малых углов, большей полушириной рефлекса, что свидетельствует об увеличении содержания смешанослойных фаз по отношению к чистому монтмориллониту. Межплоскостное расстояние его $d_{001} = 14,60 \text{ \AA}$. В образце также присутствуют гидрослюда и тонкодисперсный кварц (рис. 2, кривая 1). При насыщении препаратов глицерином (рис. 2, кривая 2) первый рефлекс смещается до $18,79 \text{ \AA}$, что свидетельствует о некотором увеличении монтмориллонитовой составляющей в смешанослойной фазе. Прокаливание образца вызвало смещение первого рефлекса до $d = 9,82 \text{ \AA}$. После прокаливании отмечается исчезновение рефлексов 002, 003, 004 хлорита. Хлориты в данном образце тонкодисперсные с повышенным содержанием Fe^{2+} . Деструкция хлоритов при прокаливании сопровождается переходом Fe^{2+} в Fe^{3+} , вследствие чего окраска образца приобретает характерный красноватый оттенок. Этот же препарат снимался через 12 часов нахождения на воздухе при комнатной температуре. При этом положение рефлекса немного изменилось, что свидетельствует об удалении воды из межплоскостного пространства.

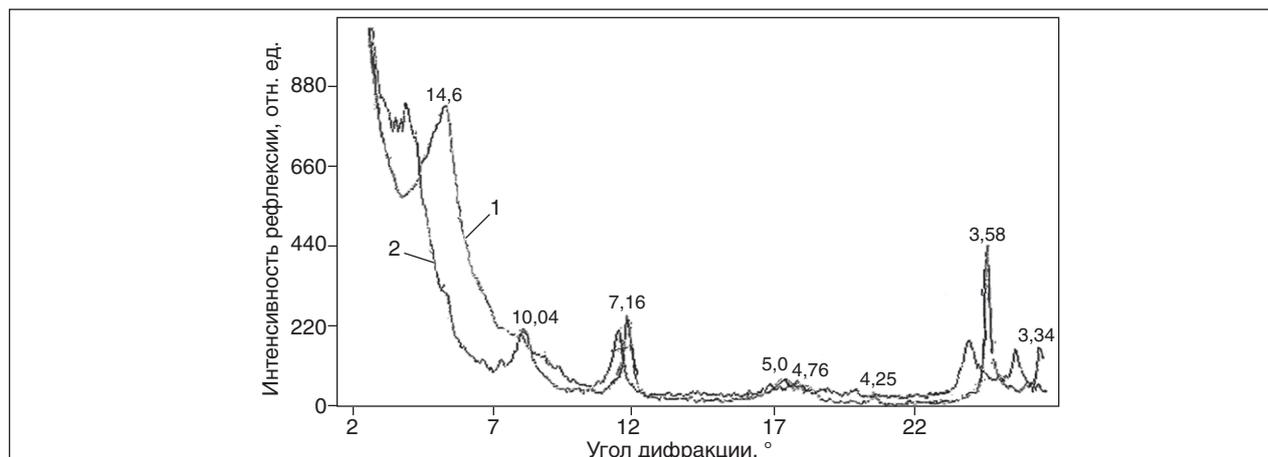


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы второго образца: 1 — воздушно-сухой; 2 — насыщен глицерином

Образец третий. Песчанистый участок в глине, линзочки 5×20 см. Состав: монтмориллонит + смешанослойная фаза слюда-монтмориллонит (с соотношением слоев 30:70) — 71%; хлорит — 7%; гидрослюда — 22%.

В третьем образце уменьшается содержание монтмориллонита и смешанослойной фазы, увеличивается содержание гидрослюда до 22%, что вполне естественно для песчаных разновидностей глин этого типа. Дифрактограмма третьего образца сходна с дифрактограммой второго образца (рис. 3), первый рефлекс с $d_{001} = 14,60 \text{ \AA}$, но в отличие от второго образца меняется полуширина рефлекса. При насыщении глицерином хуже обособляется рефлекс 001 хлорита и 001 монтмориллонита, увеличивается доля тонкодисперсного кварца. Также был определен минеральный состав песчаной фракции линзочек песчаников. Они состоят в основном из обломков кварца и ортоклаза размером до 0,8–1,0 мм. Кроме того, имеются обломки оксидов и гидроксидов железа.

Изученная проба глины имеет однородный состав и представлена в основном монтмориллонитом и смешанослойной фазой слюда-монтмориллонит с примесью хлорита, гидрослюда и обломочного материала. Смешанослойная фаза — самостоятельный минерал гибридного типа, сложенный чередующимися пакетами слюды и монтмориллонита с соотношением пакетов (слоев) 30:70. Таким образом, монтмориллитовая часть смешанослойной фазы также может быть активной при использовании глин.

Дополнительной характеристикой образцов глины Бехтеревского месторождения послужили сведения, представленные технологической лабораторией ИОФХ им А. Е. Арбузова: величина адсорбции красителя метиленового голубого — 135,71 мг/г; площадь, занимаемая одной молекулой красителя метиленового голубого, — 6,2 нм² и емкость катионного обмена КОЕ — 42,42 мг-экв/100. Опираясь на эти сведения определили удельную поверхность глины Бехтеревского месторождения — 158,3 м²/г.

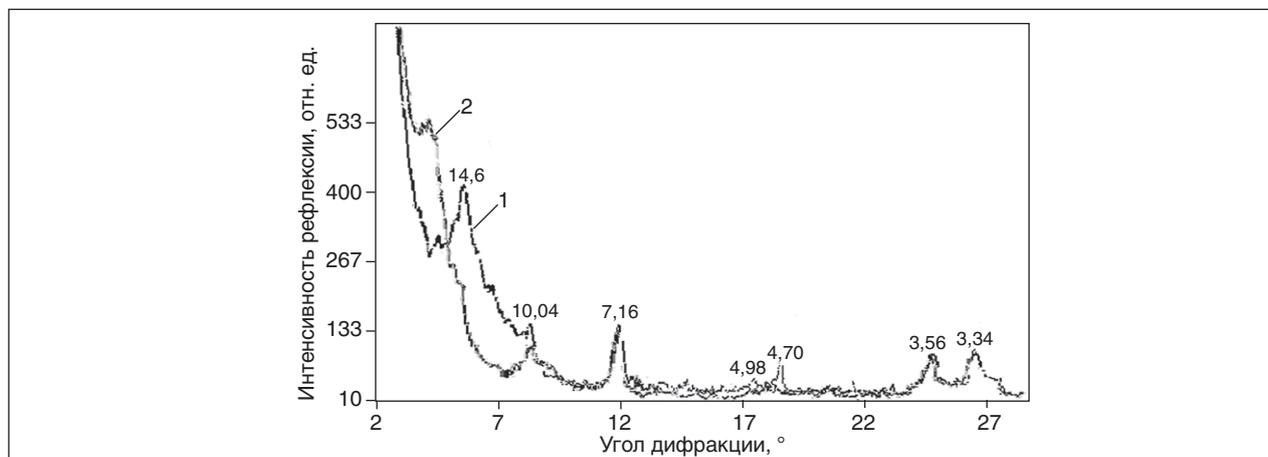


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы третьего образца: 1 — воздушно-сухой; 2 — насыщен глицерином

Результаты рентгено-фазового анализа пробы бентонитовой глины Бехтеревского месторождения

№ обр.	Состав, %				
	Глинистость	Монтмориллонит свободный	Смешаносл. слюда-монт. (30:70)	Гидрослюда	Хлорит
1	98	40	41	9	10
2	95	35	40	16	9
3	75	30	41	22	7

Определение фракционного состава проведено гравиметрическим методом. Средний размер частиц $\bar{R} = 1,94 \cdot 10^{-5}$ м.

Для оценки седиментационной устойчивости использовались методы, основанные на контроле кинетики седиментации суспензий. Для концентрированных суспензий (при концентрации дисперсной фазы $C_d > 6\%$) кинетика седиментации контролировалась по перемещению границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра емкостью 100 мл. Для количественной характеристики стабилизирующего эффекта за счет вводимых добавок был принят безразмерный параметр D :

$$D = \frac{v_0}{v} - 1,$$

где v и v_0 — соответственно, скорости осаждения изучаемой дисперсии при введении добавки и без нее.

Для составов с $C_d < 6\%$ оценка кинетики проводилась по определению массы осадка на чашечке торсионных весов типа ВТ, погруженной в суспензию. В этом случае параметр D определялся как

$$D = \frac{\tau_{1/2(C)}}{\tau_{1/2(C=0)}},$$

где $\tau_{1/2(C=0)}$ и $\tau_{1/2(C)}$ — время полуосаждения суспензии по массе, соответственно, в отсутствие и при наличии добавки.

На первом этапе были подобраны следующие потенциально-перспективные компоненты композиций: синтетические высокомолекулярные сополимеры акриламида (анионный (АПАА) — гидролизированный полиакриламид, катионный (КПАА) — сополимер акриламида с диметиламиноэтилметакрилатом), анионное ПАВ (АПАВ) — олеиновокислый калий, катионное ПАВ (КПАВ) — алканон, неионогенное ПАВ (НПАВ) — неонол, а также жидкое стекло (ЖС), высокомолекулярные силикаты натрия, кремнезоли (КЗ) марки КЗ-ТМ, исходная концентрация 30% мас. (силикатный модуль 3,14) производства фирмы «Тим-сфера» и «Силином ВН-50», выпускаемый НПЦ «Номак», концентрация 30% мас.

Исследовано влияние природы и концентрации стабилизирующих добавок на устойчивость бентонитовых дисперсий. Было показано, что при небольших концентрациях АПАВ и КПАВ ускоряют осаждение низкоконцентрированных дисперсий, НПАВ работает только как стабилизатор. В высококонцентрированных системах функция добавок ПАВ изменяется, а именно начинает резко проявляться стабилизирующий эффект. Особенно он выражен для АПАВ. Различный механизм действия в зависимости от концентрации в системе характерен для ионогенных ПАВ и полиэлектролитов. В результате адсорбции заряженных молекул и их агрегатов на поверхности дисперсной фазы коренным образом изменяются свойства дисперсий. Это приводит к появлению новых факторов стабилизации дисперсной системы или видоизменению существовавших в ней ранее. Для правильного понимания действия этих добавок на устойчивость необходимо располагать данными об их адсорбции дисперсной фазой и о параметрах формирующихся адсорбционных слоев. Кинетические зависимости седиментации бентонита в присутствии кремнезоля КЗ-ТМ приведены на рис. 4.

Исследовалось также совместное действие добавок КЗ-ТМ и НПАВ. Ввиду сложности и неоднозначности механизма действия различных добавок на устойчивость системы особое зна-

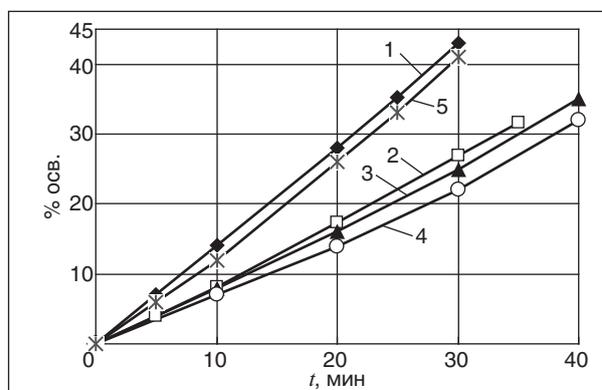


Рис. 4. Кинетические зависимости седиментации бентонита с добавками КЗ-ТМ ($C_d = 15\%$), %: 1 — 0; 2 — 0,059; 3 — 0,09; 4 — 0,178; 5 — 2,29

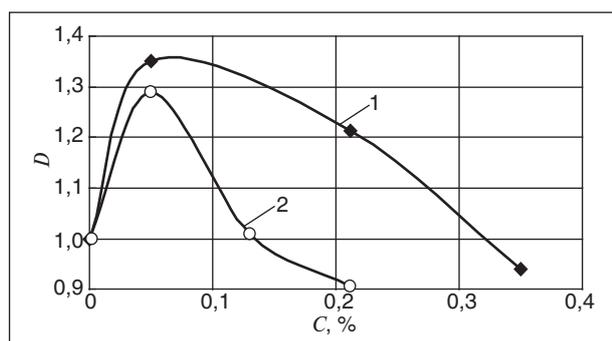


Рис. 5. Зависимость параметра D от концентрации кремнезоль КЗ-ТМ (1) и Силином ВН-50 (2)

чение приобретает порядок ввода различных компонентов в систему. Адсорбция первого из введенных веществ, его влияние на электроповерхностные характеристики частиц глины, на число и характер центров адсорбции на поверхности бентонита могут ключевым образом повлиять на действие второго из вводимых компонентов. Интересно отметить, что сходный по ряду характеристик продукт «Силином – ВН 50» оказывает меньшее стабилизирующее действие, чем КЗ-ТМ (рис. 5). По-видимому, в этом случае сказывается некоторое различие в размерах частиц этих кремнезоль. Чем выше размер частиц золя, тем меньше число частиц в единице объема, при его постоянной массовой концентрации, а следовательно, меньше связей возникает между глинистыми частицами, и устойчивость системы падает.

Наибольший стабилизирующий эффект позволяют получить добавки жидкого стекла [ЖС]. При достаточно высоких концентрациях ЖС в системе (более 2%) наблюдалось образование легкого геля, обладающего тиксотропными свойствами. Перемешивание системы нарушает связи и восстанавливает исходную текучесть. По-видимому, при этом преобладают угловые контакты между частицами, и возникает структура «карточный домик», захватывающая много жидкости. Молекулы ЖС (и частицы КЗ), вероятно, играют роль мостиков между ребрами и гранями глинистых частиц. Наличие крупных (по сравнению с частицами КЗ) частиц глины затрудняет при этом образование пространственной структуры из самих молекул поликремниевой кислоты, поэтому возникновения прочного «звонящего» геля не наблюдалось ни при каких концентрациях КЗ и ЖС в системе. Обобщенная кривая по данным экспериментов с добавками ЖС приведена на рис. 6.

Изучение седиментационной устойчивости бентонитовой дисперсии в присутствии различ-

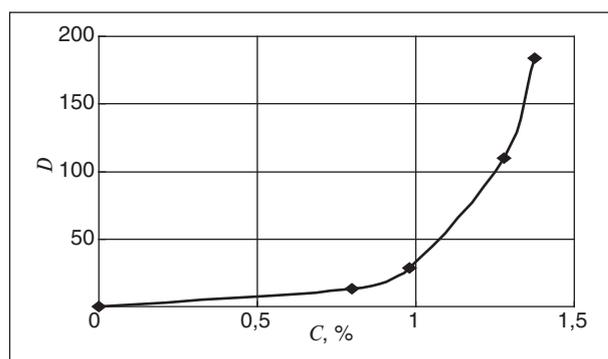


Рис. 6. Зависимость стабилизирующего эффекта от концентрации ЖС

ных по природе добавок позволяет сделать вывод, что при индивидуальном действии наиболее сильный стабилизирующий эффект вызывают АПАВ и ЖС. При введении ЖС и КЗ отмечено заметное повышение текучести дисперсий. Перспективными признаны системы КЗ + КПАВ, КЗ + КПАА, ЖС + НПАВ, ЖС + КПАА.

Непосредственная оценка влияния концентрации дисперсии на процессы стабилизации осложняется проявлением в концентрированных дисперсиях эффекта стесненного осаждения. Это иллюстрирует рис. 7. Из данных рисунка видно, что при повышении концентрации бентонита выше 1,6% скорость осаждения частиц существенно снижается. Поэтому для корректной оценки влияния стабилизаторов в дисперсиях различной концентрации необходимо пользоваться не абсолютным значением скорости седиментации, а относительной величиной D .

В большинстве случаев при увеличении содержания в системе твердой фазы растет концентрация активных добавок, при которой достигается тот же эффект стабилизации. Это

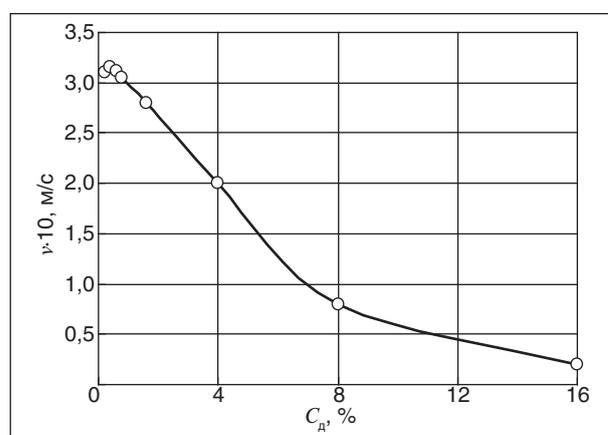


Рис. 7. Зависимость скорости седиментации бентонитовой дисперсии от концентрации дисперсной фазы

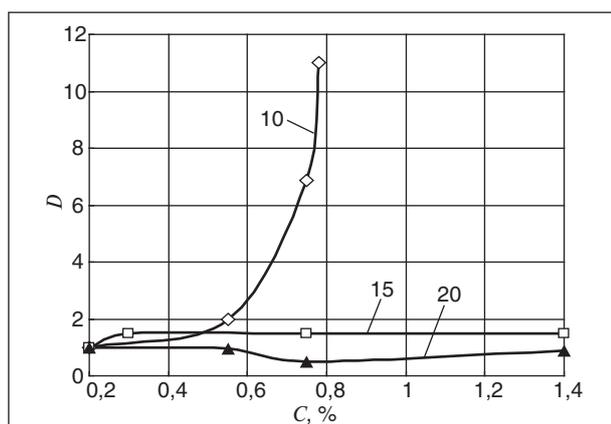


Рис. 8. Влияние концентрации дисперсии (%), см. цифры на кривых) на стабилизирующее действие ЖС

косвенно свидетельствует о том, что для достижения данной степени стабилизации требуется одно и то же покрытие поверхности частиц адсорбированным соединением.

Влияние концентрации дисперсии на действие таких стабилизирующих добавок, как КЗ и ЖС, приведено на рис. 8 в виде зависимости стабилизирующей активности жидкого стекла от концентрации добавки для различных количеств дисперсной фазы (C_d). С ростом концентрации суспензий, вследствие сближения частиц и уменьшения содержания свободной воды, показатели структурно-механических свойств повышаются.

В слабоконцентрированных суспензиях формирующиеся агрегаты типа «колода карт» ослабляют структуру, так как общее число структурированных единиц в суспензии при этом уменьшается. В концентрированных системах этого типа структура более заполняет объем, и система делается прочнее. Полученные данные дают возможность сделать заключение, что при введении ЖС наибольшая устойчивость наблюдается для суспензии с C_d , равной 15%.

Поскольку на практике для создания тиксотропно-структурированных систем на основе бентонитовых глин может применяться как пресная вода поверхностных водоемов, так и пластовые воды нефтяных месторождений с различным содержанием солей, потребовалось исследовать влияние ионной силы на устойчивость дисперсии и на активность стабилизирующих добавок.

Механизм влияния электролитов на устойчивость таких сложных, многокомпонентных систем, какими являются дисперсии бентонитовых глин, стабилизированные жидким стеклом или другими активными добавками, неоднозначен. Необходимо учитывать, с одной стороны, что

при добавке электролитов наблюдается дополнительное уменьшение агрегативной устойчивости дисперсии вследствие сжатия двойного электрического слоя и снижения (особенно для многозарядных ионов) заряда и потенциала частиц, а с другой — что в присутствии электролитов заметно подавляется адсорбция других активных компонентов. Действие электролитов связывают иногда с экранированием, т. е. уменьшением кулоновского отталкивания. Кроме того, электролиты влияют на свойства и поведение полиэлектролитов, зелей кремнезема и жидкого стекла.

В работе использовались растворы NaCl и KCl различной концентрации, а также модели пластовых вод и реальная пластовая вода (ПВ) Сергеевского месторождения НГДУ «Уфанефть», имеющая следующие характеристики: ионная сила раствора 5,84; $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$; pH = 5,5; электролиты (в г/л): $[\text{CaCl}_2] = 94,26$; $[\text{MgCl}_2] = 20$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,22$; $[\text{NaCl}] = 134,4$; $[\text{KCl}] = 26,1$; $[\text{NaHCO}_3] = 0,44$.

На рис. 9 приведены кинетические кривые осветления дисперсии для различных концентраций добавок ЖС в присутствии NaCl.

Данные экспериментов показали, что при небольших добавках электролита устойчивость системы повышается; при последующем росте C_{NaCl} — уменьшается (рис. 10). При этом наблюдалось выпадение хлопьев осадка ЖС. Используемая для экспериментов пластовая вода характеризовалась наибольшими значениями плотности и ионной силы среди ряда образцов пластовых вод различных месторождений Татарстана.

В ходе исследований она последовательно разбавлялась дистиллированной водой. Влияние введения пластовой воды в состав дисперсии можно оценить по данным рис. 11. Находящиеся в пластовой воде катионы Ca^{+2} , Mg^{+2} нейтрализуют отрицательный заряд базальных плоскостей глинистых частиц и при их определенной концентрации вызывают слипание по этим плоскостям — гидрофобную коагуляцию. Известно также, что хлориды кальция и магния в соответствующих концентрациях устраняют тиксотропность бентонитовой дисперсии. Практически во всех случаях в присутствии пластовой воды также наблюдалось образование очень крупных белых хлопьев осадка. Таким образом, можно заключить, что небольшие добавки солей (порядка 13–15%) не ухудшают, а порой даже повышают устойчивость бентонитовой дисперсии с добавками ЖС. Следовательно, для приготовления бентонитовых дисперсий можно использовать

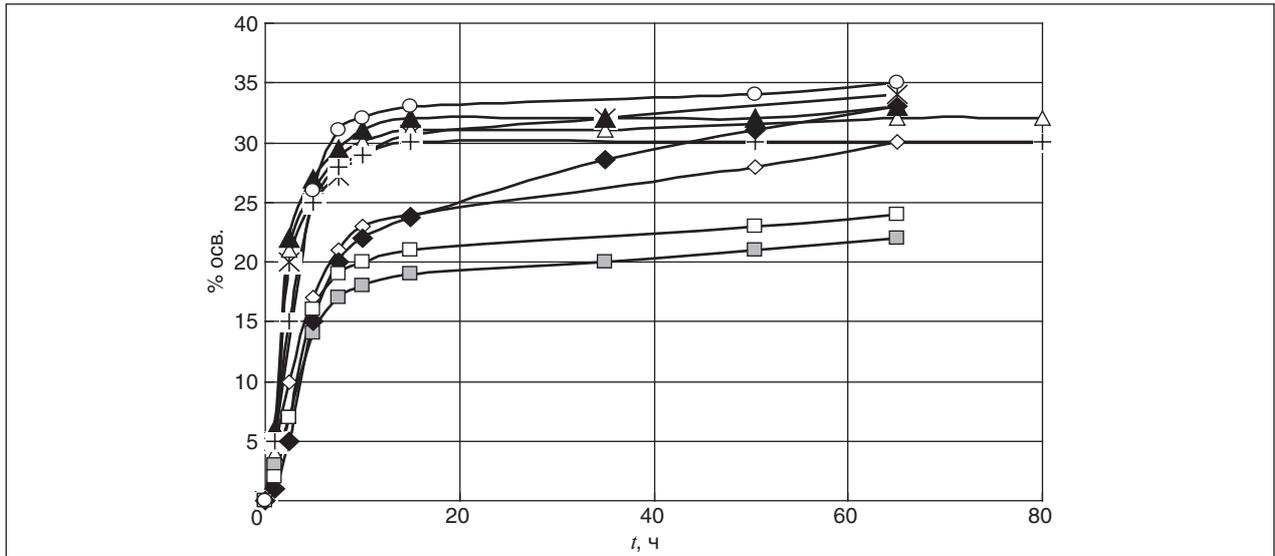


Рис. 9. Кинетические кривые осветления дисперсии для различных концентраций добавок ЖС в присутствии NaCl. ЖС, %: ✕, △, ▲ — 1,69; +, □, ◇ — 2,20; ◆, □, ○ — 3,21; NaCl, %: ✕, +, ◆ — 5; △, □, □ — 13; ▲, ◇, ○ — 20

пресную или слабоминерализованную пластовую воду ($\rho \leq 1,06 \text{ г/см}^3$).

При использовании в качестве стабилизаторов сополимеров акриламида добавки солей во всех случаях действовали, как коагулянты, существенно снижая устойчивость дисперсии. Для оценки влияния электролитов на конформационное состояние макромолекул исследовали вязкость растворов (рис. 12). Снижение чисел вязкости при повышении концентрации солей свидетельствует об уменьшении эффективных размеров макромолекулярных клубков, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на способности полимеров к образованию мостиковых связей между частицами глин.

Влияние различных веществ на устойчивость коллоидных растворов непосредственно связано с их адсорбцией на поверхности дисперсной фазы

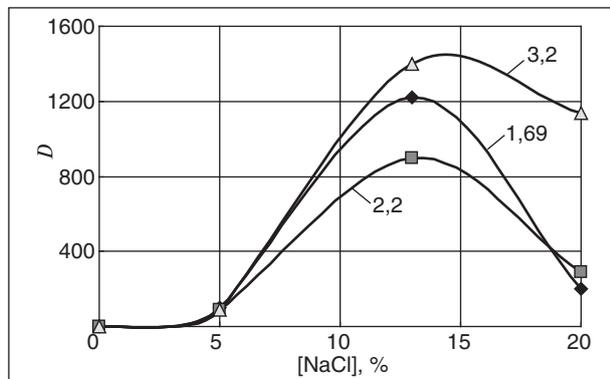


Рис. 10. Зависимость параметра D от концентрации NaCl для различных концентраций ЖС (%; см. цифры на кривых), $C_d = 15\%$

и параметрами формирующихся адсорбционных слоев. Основное значение при ионной стабилизации имеет величина электрокинетического потенциала поверхности, зависящая от строения двойного электрического слоя (ДЭС).

При адсорбции меняются характеристики ДЭС, таким образом, изменяются и электрические силы взаимодействия между частицами. Этим и определяется необходимость детального рассмотрения закономерностей и механизма влияния адсорбции активных добавок на электроповерхностные характеристики дисперсных систем. Электрокинетический потенциал ξ частиц определен на автоматическом измери-

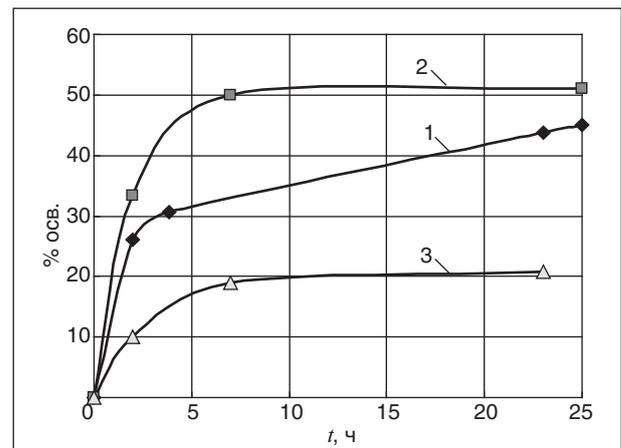


Рис. 11. Кинетические кривые осветления дисперсии в присутствии пластовой воды (ЖС = 3,2%): 1 — исходная пластовая вода; 2 — ПВ разбавлена в два раза; 3 — ПВ разбавлена в четыре раза

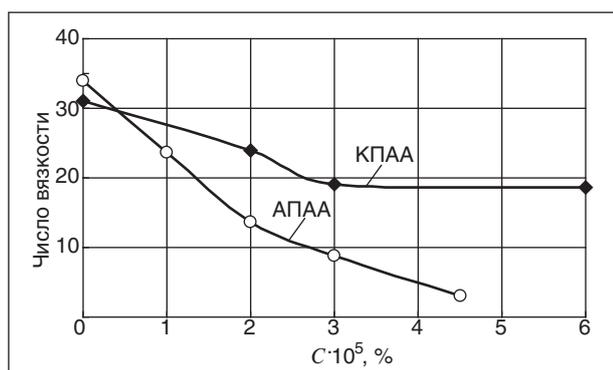


Рис. 12. Зависимость чисел вязкости полимеров от концентрации NaCl

тельном микроскопе «Parmoquant» фирмы Karl Zeiss lena при силе тока 12 мА, температуре 20°С. Боковой жидкостью служил 0,001 N раствор KCl (усреднение проведено по 60 частицам).

На рис. 13 приведены отдельные зависимости величины ξ от концентрации стабилизаторов. По данным рис. 13 видно, что положительно заряженные добавки, адсорбируясь на поверхности, существенно снижают ее заряд и могут вызвать перезарядку частиц глины. Для полимеров и ПАВ концентрационная область снижения $|\xi|$ соответствует зоне снижения устойчивости, область перезарядки — стабилизации дисперсии (кривая 2). Одноименно заряженные с поверхностью АПАВ и АПАА (кривые 1 и 3) на начальном этапе вызывают некоторое уменьшение заряда поверхности, связанное, по-видимому, со сдвигом границы скольжения вглубь жидкой фазы, а при дальнейшем повышении концентрации величина $|\xi|$ вновь повышается; растет и стабильность системы. Введение низкомолекулярных электролитов закономерно снижает $|\xi|$, способствуя коагуляционным процессам. При очень

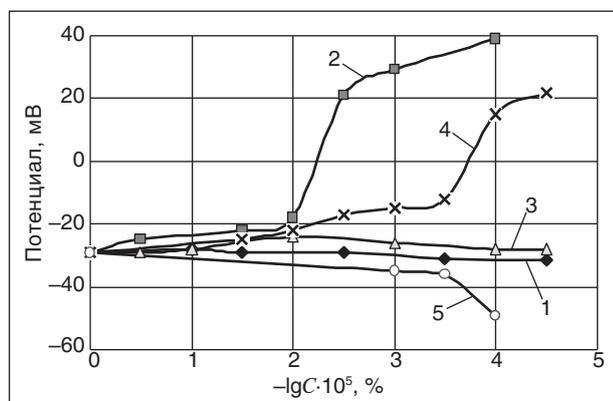


Рис. 13. Зависимость величины электрокинетического потенциала от концентрации добавок: 1 — АПАВ; 2 — КПАА; 3 — АПАА; 4 — NaCl; 5 — KCl

большом адсорбционном потенциале ионы, заряд которых противоположен заряду частиц дисперсной фазы, могут вызвать и перезарядку частиц (кривая 4). Добавки ЖС и кремнезоль повышают абсолютное значение ξ , увеличивая при этом силы отталкивания между частицами (кривая 5), что позволяет сделать заключение о значительном вкладе ионной стабилизации в механизм повышения устойчивости глинистых частиц при введении производных кремния.

При совместном введении различных по природе добавок влияние их на электроповерхностные свойства частиц становится еще более сложным. Возможны случаи совместной адсорбции компонентов, их конкурентной адсорбции, связывания одних активных добавок другими. При этом существенно меняются параметры ДЭС, особенно при адсорбции полиэлектролитов. Ряд данных в присутствии бинарных добавок приведен на рис. 14. Кривая 1, например, иллюстрирует предварительное снижение заряда при введении КЗ до -35 мВ и его повышение при дозировке KCl.

Поскольку влияние различных веществ на устойчивость коллоидных растворов обусловлено их адсорбцией на поверхности дисперсной фазы и параметрами формирующихся адсорбционных слоев, возникает необходимость оценки адсорбции различных по природе стабилизаторов на твердой поверхности.

Степень адсорбции полимеров на частицах глинистой фазы оценивали по остаточной концентрации полимеров в системе (рис. 15). Для этого дисперсную фазу отделяли от маточного раствора, который затем анализировали методом вторичной флокуляции.

Причиной адсорбции таких соединений, как полимеры, ПАВ, силикаты, могут быть ван-дер-

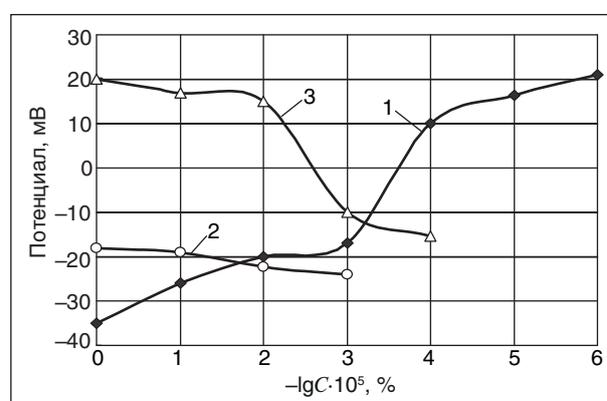


Рис. 14. Изменение электрокинетического потенциала бентонита при введении двойных добавок: 1 — КЗ + KCl; 2 — NaCl + АПАА; 3 — КПАА + АПАВ

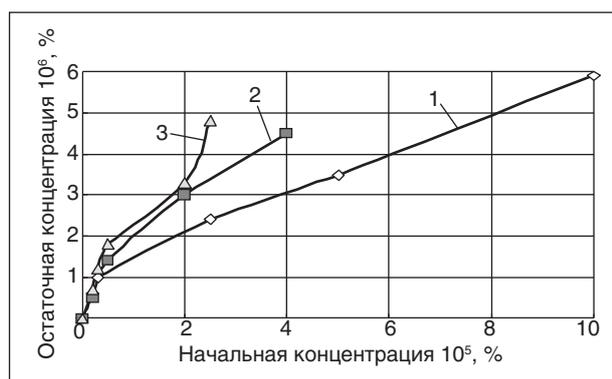


Рис. 15. Адсорбция стабилизаторов на поверхности глинистых частиц: 1 — АПАА; 2 — КПАА; 3 — ГПАА

ваальсовы, или межмолекулярные силы, и химические — ионные и ковалентные. При адсорбции на поверхности бентонитов ПАА, ГПАА было установлено наличие водородных связей типа минерал—ОН...О. Адсорбция может протекать и по механизму ионного обмена, поскольку на частицах глинистых минералов возможен как анионный, так и катионный обмен.

Органические ионы удерживаются у краев и на базальных плоскостях бентонита. Катионы ложатся плоско и параллельно поверхности. К таким катионам относятся соединения третичных или вторичных аминов. При адсорбции органических катионов базальное межплоскостное расстояние обычно растет пропорционально числу атомов углерода в цепочке. АПАВ, полианионы адсорбируются на краях и гидроксильных плоскостях глин, нейтрализуя участки с положительными зарядами. Коллоидная кремнекислота, адсорбируясь у входа в щели, препятствует поглощению ими ионов OH^- и Na^+ и поэтому жидкое стекло оказывает разжижающее действие.

Определение электрокинетического потенциала частиц глины в изученных растворах и адсорбции активных добавок на поверхности

частиц вносит ясность в понимание механизма процессов, протекающих при стабилизации, и дает возможность предсказать влияние различных факторов на устойчивость системы.

Выводы

Показано, что образцы бентонитовой глины Бехтеревского месторождения имеют однородный состав. Основной минерал — монтмориллонит и смешанослойная фаза с соотношением пакетов (слоев) 30:70 слюда-монтмориллонит с примесью хлорита, гидрослюда и обломочного материала. Определена удельная поверхность глины и средний размер частиц.

Исследовано влияние природы и концентрации стабилизирующих добавок на устойчивость бентонитовых дисперсий. Оценивалось совместное действие добавок и влияние порядка их ввода в систему. Показано изменение функции ПАВ в зависимости от концентрации глинистой дисперсии. Показано влияние размера частиц кремнезоль на устойчивость дисперсии бентонитовой глины.

Оценено влияние ионной силы раствора на устойчивость дисперсии и на активность стабилизирующих добавок. Показано, что при небольших добавках электролита устойчивость системы повышается; при последующем росте концентрации — понижается.

Определен электрокинетический потенциал частиц глины в изученных растворах. Показана перезарядка частиц глины в присутствии положительно заряженных активных добавок. Для полимеров и ПАВ концентрационная область снижения $|\zeta|$ соответствует зоне снижения устойчивости, область перезарядки — стабилизации дисперсии.

По остаточной концентрации полимеров в системе оценена адсорбция полимеров на частицах глинистой фазы.

Литература

1. Крупин С. В., Булидорова Г. В., Кирил Л. В. Влияние электрохимической активации на эксплуатационные характеристики глинистых дисперсий на основе глинопорошка «Бентокам» // Наука и технология углеводородов. — 2002. — №3. — С. 59–63.
2. Мягченков В. А., Проскурина В. Е., Булидорова Г. В. Кинетические аспекты седиментации суспензии охры в режиме стесненного оседания в присутствии бинарных композиций из ионогенных полиакриламидных флокулянтов // Колл. журнал. — 2000. — Т. 62. — №2. — С. 222–227.
3. Мягченков В. А., Проскурина В. Е., Булидорова Г. В. и др. Кинетика флокуляции суспензии бентонитовой глины в водно-солевой среде в присутствии полиакриламидных флокулянтов // Вестн. Казан., гос. технол. ун-та. — 2000. — №1–2. — С. 24–29.
4. Крупин С. В., Дьяконов Г. С., Обухова В. Б. и др. Первые результаты применения технологии повышения нефтеотдачи пласта на основе модифицированного кремнезоля // Вестн. Казан., гос. технол. ун-та. — 2010. — №10. — С. 76–84.

S. V. Krupin, G. V. Bulidorova

Physicochemical Concepts of Bekhterovskoe Field Bentonite Clays Utilization at Multipurpose Advanced Materials Production

Samples of Bekhterovskoe field bentonite clay (Tatar Republic) were investigated using diffractometer DRON-3M. Samples were scanned in moisture-airfree state, after saturation with glycerol (for swell up phases identification) and after calcination (for stable phases identification). The clay composition, specific surface area and mean particle size were determined.

The influence of type and concentration of stabilizing additives (anionic and cationic polyelectrolytes, different surfactants, sodium silicate with different silica modulus) on bentonitic dispersions stability was investigated. Synergistic action of additives and influence of the order of their addition into system was estimated. Electrokinetic potential of clay particles in the solutions under investigation was determined. Adsorption of polymers on the surface of clay phase particles was assessed.

Key words: bentonite clay, surfactant, siliceous, copolymer of acrilamide, diffraction pattern, specific surface area, size distribution, sedimentation kinetics, adsorption, electrokinetic potential.

Вниманию специалистов!

Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: технологический и экологический аспекты

В книге обобщены сведения о методах и технологиях углубления переработки нефти. Описаны способы более полного извлечения топливных продуктов при прямой перегонке нефти, подбора оптимального состава топливных фракций, использования деструктивных процессов переработки нефтяных остатков.

Изложены научные основы и технологии каталитических и термических процессов, в частности направленных на улучшение экологических характеристик получаемых продуктов.

Книга интересна сотрудникам научно-исследовательских и проектных институтов, нефтеперерабатывающих заводов, студентам вузов нефтегазового профиля.

М.: Издательство «Техника», 2002. — 334 с.

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.

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные физико-химические свойства природных углеродсодержащих энергоносителей — углей, нефтей, углеводородных газов. Особое внимание отводится природным и синтетическим формам свободного углерода. Приводятся механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

М.: Издательство «Техника», 2009. — 204 с.

Проблемы эксплуатации системы сбора газа на месторождении Медвежье

М. А. Скоробогач
ООО «Газпром добыча Надым»

В работе приведены результаты анализа состояния действующей системы сбора скважинной продукции сеноманской залежи нефтегазоконденсатного месторождения Медвежье. Выявлены основные осложнения при эксплуатации газосборных сетей на завершающей стадии разработки месторождения природного газа и разработаны мероприятия по их устранению. Предложено критериальное соотношение для оценки возможности самоочистки внутривидовых трубопроводов и доказана целесообразность его применения. Обоснована технологическая эффективность применения двухтрубной системы сбора газа на завершающей стадии эксплуатации газового месторождения.

Ключевые слова: газосборная сеть, жидкостные пробки, минимально-необходимая скорость, реконструкция системы сбора.

Завершающая стадия разработки сеноманских газовых залежей характеризуется рядом особенностей: низкое пластовое давление, уменьшение производительности и прогрессирующее обводнение скважин конденсационными и подошвенными водами, разрушение продуктивного пласта, снижение эффективности наземного оборудования.

В настоящее время эксплуатация газосборных сетей (ГСС) нефтегазоконденсатного месторождения Медвежье (далее МНГКМ) сопровождается рядом осложнений, основным из которых является скопление жидкостных пробок. В период низких температур возникает опасность замерзания воды в полости газопроводов. Данные обстоятельства вызывают необходимость их продувки и опорожнения, приводящих к безвозвратным потерям газа и загрязнению окружающей среды. При очевидной неразрывности элементов геолого-технологической цепочки «пласт — скважина — ГСС — установка комплексной подготовки газа (УКПГ) — дожимная компрессорная станция (ДКС) — межпромысловый коллектор — головная компрессорная станция» параметрам работы системы внутрипромыслового транспорта скважинной продукции и повышению ее эффективности не уделено должного внимания. В условиях эксплуатации МНГКМ сложность контроля и управления процессом добычи газа обусловлена отсутствием телеметрии и телемеханики.

С целью разработки рекомендаций по совершенствованию ГСС МНГКМ проведен анализ состояния системы сбора, выполнена оценка влияния параметров работы шлейфов на производительность скважин и поставлены математические эксперименты по оценке эффективности реконструкции газосборной сети.

Вследствие особенности местности (наличие ручьев, оврагов, переходов через межпромысловый коллектор и т. д.) по трассе газопроводов зачастую нисходящие участки переходят в восходящие, что создает благоприятные условия для аккумуляции воды в полости шлейфов-коллекторов. Согласно результатам стендовых экспериментов, проведенных в институте ВНИИГАЗ, интенсивность осаждения сконденсировавшейся жидкости зависит от скорости газового потока и ориентации трубопровода. По итогам опытов установлено увеличение истинного содержания жидкости в потоке при уменьшении скорости газовой фазы. При неизменной скорости газа увеличение угла наклона трубы к горизонту приводит к росту истинного содержания жидкости [1].

По данным на март 2011 года 103 участка ГСС работают с накоплением жидкостных пробок. Среди них шлейфы-коллекторы с внутренним диаметром 250, 300, 400 и 500 мм, рабочее давление в которых варьируется в пределах 8–13 кгс/см². Наибольшее количество проблемных трубопроводов приходится на ГП-9.

Для устранения обозначенных осложнений на месторождении проводятся работы по реконструкции промысловых систем: для оптимизации работы скважин применены летающий клапан и концентрический лифт, с целью повышения эффективности работы системы сбора на нескольких шлейфах установлены узлы для пуска и приема очистных поршней, заменены участки ГСС на коллекторы с меньшим диаметром проходного сечения.

Очевидна необходимость комплексного решения проблем, обусловленных добычей больших объемов попутной воды на заключительном этапе разработки сеноманской залежи МНГКМ.

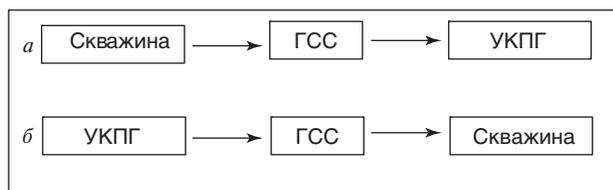


Рис. 1. Схема очередности реконструкции газопромысловых систем: а — нерациональная; б — рациональная

Для предотвращения «захлебывания» сепараторов оптимизации эксплуатации ГСС должна предшествовать модернизация оборудования УКПГ (установка пробкоуловителей). Внедрение современных технологий эксплуатации обводняющихся скважин без оптимизации работы ГСС нерационально, поскольку выносимая из ствола жидкость будет скапливаться в шлейфах. Предлагается следующий алгоритм реконструкции промысловых объектов, представленный на рис. 1.

Вероятность усугубления осложнений в работе системы добычи газа при нарушении очередности реконструкции подтверждается практикой газодобычи — скважина № 502 МНГКМ стабильно работает с установленным летящим клапаном только после удаления жидкости из шлейфа.

Для определения условий самоочистки горизонтальных газопроводов ВНИИГАЗом разработаны критериальные соотношения, согласно которым минимально необходимая скорость газа не зависит от диаметра труб и определяется значениями давления, соотношением плотностей га-

зовой и жидкой фаз, а также величиной поверхностного натяжения жидкой фазы. Минимально необходимый дебит (Q_{min}) является функцией диаметра — чем больше диаметр трубопровода, тем выше требуется расход газа для самоочистки полости шлейфа-коллектора при неизменных термобарических условиях работы газопровода. Аппроксимация соотношений Клапчука — Елина представлена на рис. 2 [2].

Для оценки вероятности пробкообразования необходимо рабочие точки шлейфа (фактические давление и скорость газа в трубопроводе) нанести на график и сопоставить с минимально необходимой скоростью газа. Если точки находятся ниже графика, то в газопроводе возможно накопление жидкостной пробки. В случае расположения точек выше линии минимально необходимой скорости имеет место стабильная работа участка ГСС без пробкообразования.

Сопоставление рабочих точек шлейфов МНГКМ, работающих с накоплением воды, и минимально необходимой скорости газа (рис. 3) свидетельствует о хорошей сходимости предложенного критериального соотношения с промысловыми данными.

С целью выявления закономерностей динамики дебитов скважин при изменении диаметра газопроводов-коллекторов была проведена серия математических экспериментов, по результатам которых разработана методика определения оптимального диаметра газосборного коллектора, обеспечивающая максимальную производительность скважин при отсутствии скопления жидкости в трубопроводе.

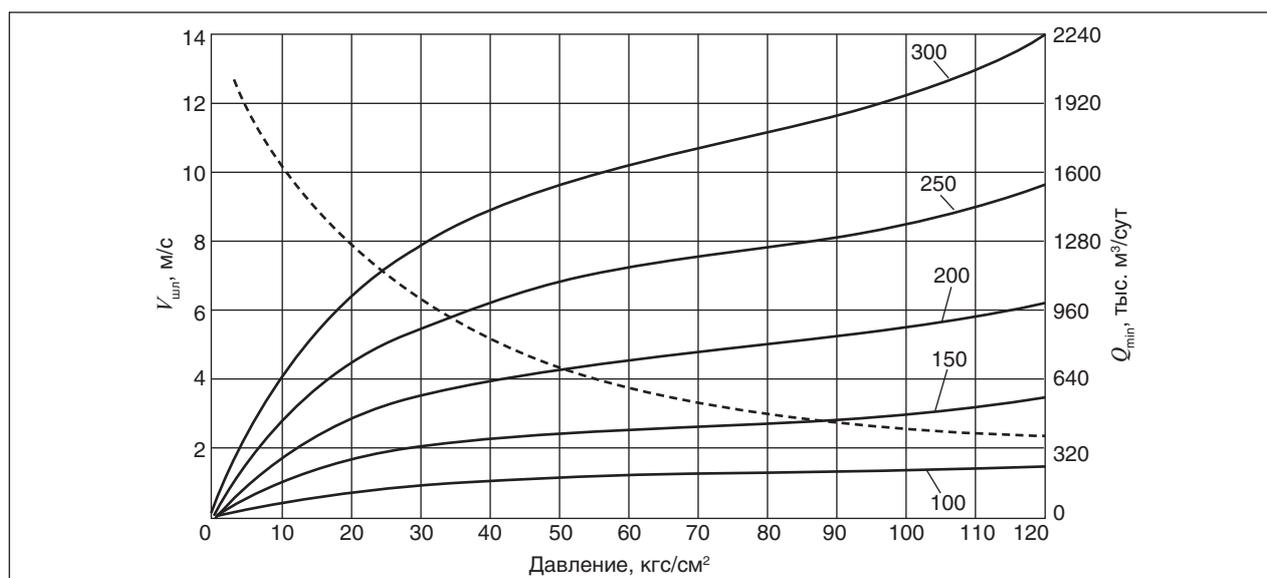


Рис. 2. График минимально необходимых скорости и дебитов газа, рассчитанных с использованием соотношений Клапчука — Елина при различных диаметрах шлейфа, мм (см. цифры на кривых)

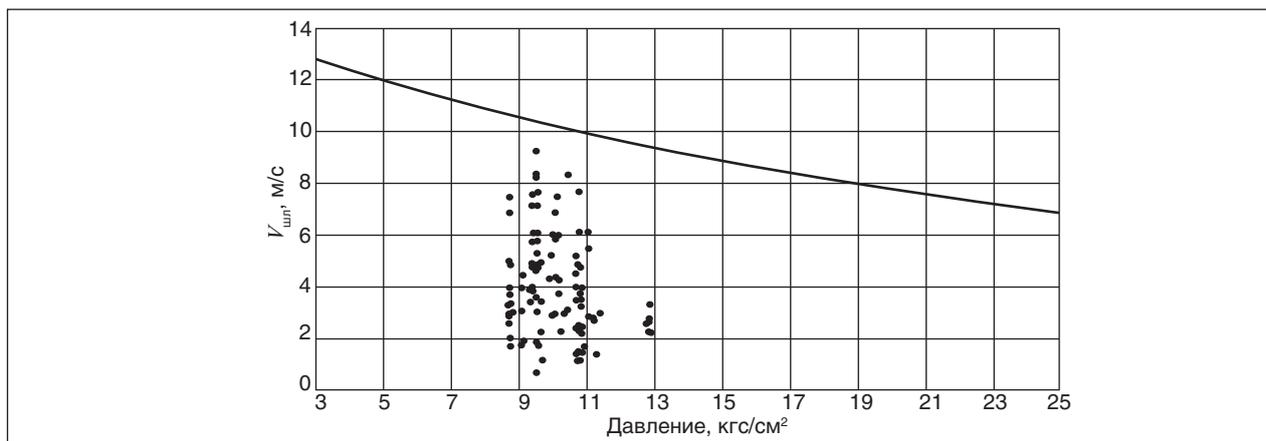


Рис. 3. Сопоставление рабочих точек шлейфов, работающих с накоплением воды, и минимально необходимой скорости газа

Впервые для анализа производительности скважин американским исследователем Гилбертом в 1954 г. разработаны графические методы, позволяющие попарно рассматривать приток из пласта и поток в скважине, поток в скважине и поток в наземных трубопроводах [3].

Методика реализуется следующим образом: объединяются 4 категории потока, и решается система из четырех уравнений: притока газа из пласта, движения смеси по стволу скважины, в устьевом штуцере и горизонтальном трубопроводе; граничные условия — пластовое давление в районе скважины и давление на приеме ДКС; изменением внутреннего диаметра шлейфа имитируются различные сценарии работы системы.

В качестве расчетного ядра использован программный комплекс «PIPESIM» компании «Шлюмберже» (SIS). Расчеты выполнены для нескольких десятков скважин и шлейфов, в качестве примера приводятся результаты математического эксперимента одной из скважин МНГКМ, ГСС которой реконструирована в текущем году. Перед реконструкцией ГСС скважина работала в шлейф с внутренним диаметром 250 мм, замененный на трубопровод внутренним диаметром 150 мм. В эксперименте моделировалась работа скважины в шлейфы различного диаметра от 100 до 400 мм, т. е. фактический режим и те режимы, которые могли быть реализованы при подключении скважины к шлейфу другого диаметра. Результаты расчетов представлены в табл. 1 и на рис. 4.

По результатам эксперимента приходим к выводу об отсутствии значительного снижения дебита газа при уменьшении диаметра коллектора до 160–170 мм. Следует отметить, что при работе скважины в сборный коллектор диаме-

тром более 170 мм при существующих термобарических параметрах возможно пробкообразование (расчетная скорость ниже минимально необходимой).

Для определения величины снижения дебита скважины вследствие скопления жидкостной пробки выполнена вторая серия расчетов. Накопление жидкости в трубопроводе моделировалось путем увеличения множителя к коэффициенту гидравлического сопротивления коллектора при постоянном пластовом давлении и неизменном давлении на приеме ДКС. Диаметр шлейфа соответствует фактическому до реконструкции — 250 мм. Получена зависимость снижения дебита скважины при увеличении потерь давления в шлейфе за счет возникновения дополнительных гидравлических сопротивлений из-за скопления пробки, иллюстрирующая значительное влияние параметров работы наземной составляющей системы добычи газа на выполнение проектных показателей разработки. Динамика снижения

Табл. 1. Параметры работы скважины и газосборного коллектора при изменении диаметра шлейфа

Диаметр шлейфа, мм	Дебит скважины, тыс. м ³ /сут	Скорость газа в шлейфе, м/с
100	133	19,4
100 + 100*	170	12,4
150	181	11,7
150 + 150*	171	6,1
200	184	6,9
250	190	4,5
300	192	3,1
400	192	1,8

* Подключение скважины к двум параллельным шлейфам с внутренним диаметром 100 и 150 мм соответственно

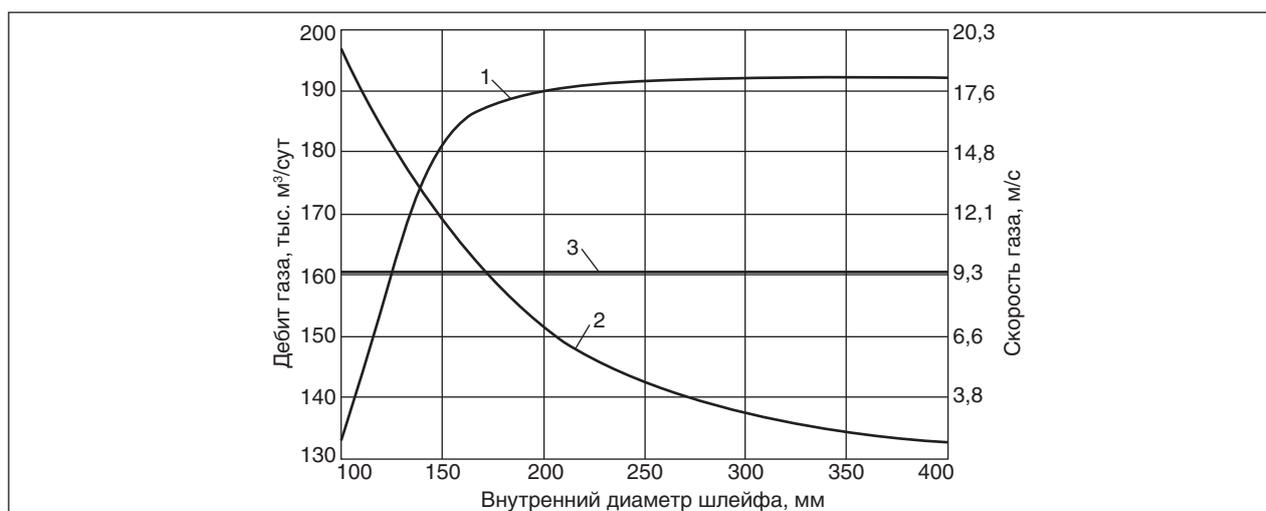


Рис. 4. Зависимость дебита скважины (1) и скорости газа (2) в шлейфе от внутреннего диаметра шлейфа; 3 — минимально необходимая скорость

дебита скважины при увеличении гидравлического сопротивления в газосборном коллекторе приведена в табл. 2 и на рис. 5.

Для повышения эффективности эксплуатации ГСС на завершающей стадии разработки МНГКМ проанализирована целесообразность применения двухтрубной системы сбора газа — замена существующих шлейфов на 2 параллельных трубопровода с внутренним диаметром 100 или 150 мм. Предлагаемая система обладает рядом преимуществ:

- увеличение скорости потока без снижения дебитов скважин;
- потери давления сопоставимы с потерями в шлейфе, накопившем пробку;
- повышение надежности работы ГСС;
- возможность поочередной продувки шлейфов на УКПГ без выпуска газа в атмосферу.

Допустим, что скважина работает на УКПГ в 2 параллельных шлейфа с внутренним диаметром 100 мм (рис. 6). По мере уменьшения пластовой энергии в коллекторах начинается скопление жидкости. Алгоритм выполнения поочередной продувки ГСС на УКПГ реализуется следующим образом. Один шлейф (для примера № 1) перекрывается краном на УКПГ, и весь поток направляется в оставшийся в работе шлейф № 2, при этом дебит скважины временно снижается по сравнению с ее дебитом при работе в 2 трубопровода (№ 1 + № 2). Однако этого расхода достаточно для удаления жидкостной пробки из полости оставшегося в работе шлейфа № 2. После очистки этого газопровода он перекрывается краном на УКПГ, и весь поток направляется в накопивший пробку шлейф № 1. После очистки шлейфа № 1 открывается шлейф № 2 и скважина запускается в работу в два параллельных

Табл. 2. Параметры работы системы при увеличении гидравлического сопротивления в газосборном коллекторе

$P_{пл1}$ кгс/см ²	$P_{заб1}$ кгс/см ²	$P_{у1}$ кгс/см ²	$P_{ш1}$ кгс/см ²	$P_{в,дкс1}$ кгс/см ²	Дебит газа, тыс. м ³ /сут	Перепад давления в шлейфе, кгс/см ²	Множитель к коэффициенту гидравлического сопротивления
14,47	13,15	11,82	9,91	9,63	192	0,28	1
14,47	13,19	11,87	10,04	9,63	189	0,41	5
14,47	13,24	11,93	10,2	9,63	185	0,57	10
14,47	13,33	12,05	10,49	9,63	177	0,86	20
14,47	13,41	12,14	10,71	9,63	171	1,08	30
14,47	13,47	12,22	10,91	9,63	165	1,28	40
14,47	13,53	12,3	11,08	9,63	160	1,45	50
14,47	13,65	12,44	11,42	9,63	148	1,79	75
14,47	13,71	12,56	11,68	9,63	139	2,05	100

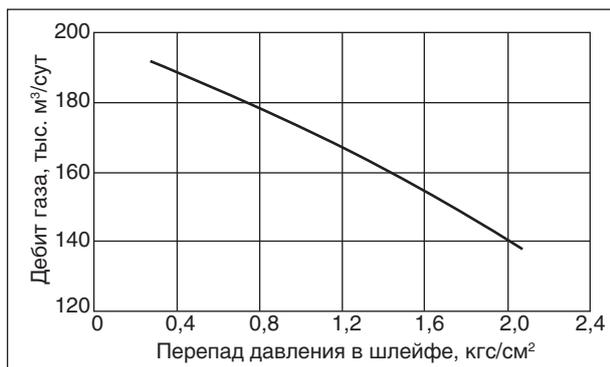


Рис. 5. Изменение дебита скважины при увеличении перепада давления в газосборном коллекторе за счет возникновения дополнительных гидравлических сопротивлений из-за скопления пробки

очищенных от жидкостной пробки коллектора. На рис. 7 приведены параметры работы скважины и шлейфов, аналогичные приведенным на рис. 4, с дополнениями для режимов работы по двум параллельным шлейфам с внутренним диаметром 100 и 150 мм.

Максимальная эффективность применения двухтрубной системы сбора продукции достигается при ее реализации с самого начала разработки месторождения или сразу после появления осложнений при эксплуатации ГСС. Целесообразно использовать предложенную технологию сбора газа для обустройства вводимых в эксплуатацию газовых и газоконденсатных месторождений. При этом безусловно необходимы технико-экономические расчеты с целью выбора оптимального диаметра шлейфов применительно к конкретным условиям.



Рис. 6. Схема двухтрубной ГСС

По предварительной экономической оценке срок окупаемости строительства двух трубопроводов, рассмотренных в настоящей работе, составит около 5 лет. Экономия определяется следующими факторами: сокращение выпусков газа в атмосферу, снижение штрафов за выпуск газа в атмосферу, отсутствие потерь в добыче при скоплении пробки в шлейфе, стоимость выводимого трубопровода, уменьшение расхода метанола и др.

При очевидной технологической эффективности реконструкция многих участков внутрипромыслового транспорта газа окажется экономически нецелесообразной. Рентабельность замены коллекторов зависит от длины участка системы сбора, работающего в условиях накопления жидкостной пробки, и величины дренируемых запасов газа в районе скважин, подключенных к данному участку ГСС.

Выводы:

- проведен анализ состояния ГСС МНГКМ;
- выявлены проблемные участки системы сбора газа;
- обоснована очередность реконструкции газопромысловых объектов;
- доказана целесообразность применения критериального соотношения, разработанного институтом ВНИИГАЗ, для оценки вероятности

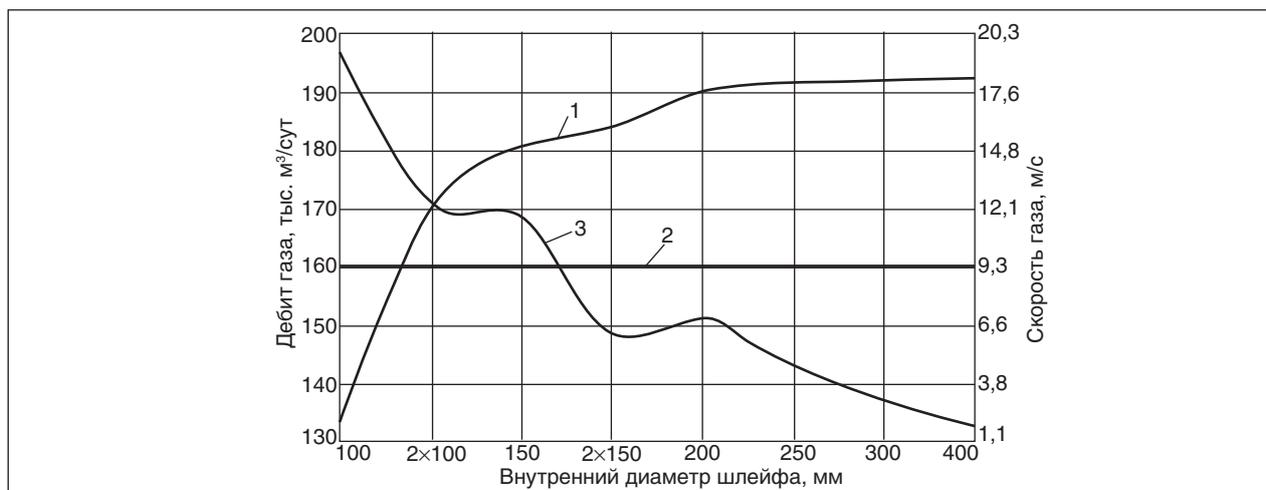


Рис. 7. Зависимость дебита скважины (1) и скорости газа (2) в шлейфе от внутреннего диаметра шлейфа для режимов работы по двум параллельным шлейфам; 3 — минимально необходимая скорость

пробкообразования в системе сбора продукции МНГКМ;

- установлено отсутствие уменьшения производительности скважин после проведения реконструкции ГСС (при уменьшении диаметра коллектора до определенной величины);
- разработана методика определения оптимального диаметра газосборного коллектора на основе моделирования системы «пласт —

скважина — штуцер — ГСС — ДКС», обеспечивающего максимальную производительность скважин при отсутствии скопления жидкости в трубопроводе;

- обоснована технологическая эффективность применения двухтрубной системы сбора газа на завершающей стадии эксплуатации газового месторождения и при обустройстве вводимых в эксплуатацию месторождений.

Литература

1. Гриценко А. И., Клапчук О. В., Харченко Ю. А. Гидродинамика газожидкостных смесей в скважинах и трубопроводах. — М.: Недра, 1994.
2. Отчет о НИР. Этап № 1. Подготовка Корректив к проекту разработки сеноман-аптских залежей Бованенковского НГКМ. Уточненные показатели разработки сеноман-аптских залежей Бованенковского НГКМ. ВНИИГАЗ, 2007.
3. Брилл Дж. П., Мукерджи Х. Многофазный поток в скважинах. — Москва — Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006.

M. A. Skorobogach

Problems at Medvezhye Gas Field Gathering System Exploitation

The behavior of gathering system in operation at Cenomanian basin oil and gas condensate field Medvezhye was analyzed. The results of analysis are presented. The main problems, which take place at gas gathering systems exploitation during completion stage of gas field development, were drawn out. Measures for correction of such problems are proposed. To estimate the possibility of infield pipelines self-cleaning, a criteria correlation was put forward. Applicability of the correlation was proved. Technological efficiency of double-pipe gas gathering system exploitation during completion stage of gas field development was justified.

Key words: *gas gathering system, liquid plug, baseline minimum velocity, gathering system modernization.*

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ СИСТЕМ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА НЕФТИ И ГАЗА

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

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

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

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

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

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

В. С. Семенякин, А. Е. Калинин
Астраханский государственный технический университет

В статье рассматриваются вопросы применения различных мероприятий по интенсификации добычи углеводородного сырья при разработке нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений. Проанализирована эффективность проведения соляно-кислотных обработок и гидроразрыва пласта. Кроме того, в статье рассмотрено использование энергии гидроразрыва пород на небольшой глубине с целью сооружения искусственного острова для повышения эффективности строительства скважин на море, что позволит снизить капитальные затраты при обустройстве и эксплуатации морских нефтегазовых месторождений. Рассматриваются мероприятия по интенсификации углеводородного сырья в качестве методики форсированной работы скважин при максимально допустимых дебитах нефти и газа.

Ключевые слова: соляно-кислотная обработка, гидроразрыв пласта, воронка репрессии.

Данная статья посвящена анализу эффективности проведения соляно-кислотной обработки (СКО) и гидроразрыва пласта (ГРП), но не с точки зрения общепринятой методики расчёта эффективности, а с точки зрения ошибочности той роли, которую играют созданные дополнительно трещины или их раскрытие при проведении интенсификаций. Кроме того, в статье рассмотрено применение ГРП для повышения эффективности строительства скважин на море.

Принято считать, что соляно-кислотная обработка и гидроразрыв пласта содействуют увеличению добычи углеводородов, повышая нефте- и газоотдачу пласта [1]. Эффективность мероприятий по интенсификации добычи устанавливается по отношению полученного дебита к дебиту до интенсификации (Q/Q_0).

Однако, проводя мероприятия по интенсификации, ни один из исследователей не рассматривает процесс изменения репрессии и депрессии на пласт, ограничиваясь моделированием трещин, вычисляя их геометрические характеристики [2–5]. При этом считают, что увеличение дебита связано с образованием новых трещин в пласте или увеличением их раскрытости за счёт проникновения соляной кислоты по трещинам и её реакции с породой или за счёт давления гидроразрыва. Но чем обеспечено это увеличение, если коллекторские свойства пласта фактически не изменяются, а прирост дебита всегда можно получить, увеличив депрессию на пласт?

Таким образом, фактор или показатель эффективности мероприятий по повышению дебита скважин не является критерием оценки приме-

няемых методов. Более того, всеми признается, что эта эффективность носит кратковременный характер. В целом, повышение дебитов скважин может рассматриваться как интенсификация разработки месторождения на форсированном режиме извлечения углеводородов, осужденная ещё много лет назад.

Было также замечено, что давление нагнетания на забое скважины находится в пропорциональной зависимости от объема закачиваемой жидкости, как это видно на рис. 1, а не от коллекторских свойств пласта.

Это говорит о том, что проведение СКО и ГРП в продуктивном горизонте связано с увеличением гидравлических сопротивлений, приводящих к большему раскрытию трещин коллектора и созданию репрессии на пласт вблизи скважины. Таким образом, только в непроницаемых или

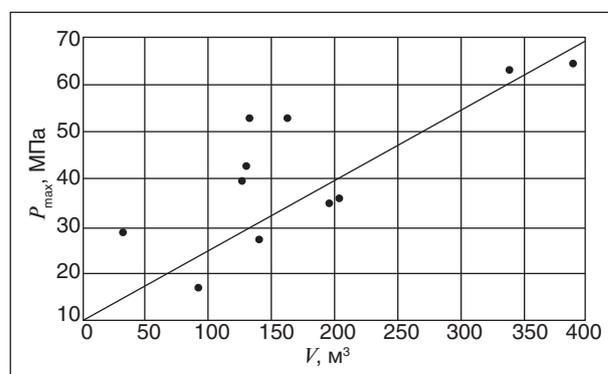


Рис. 1. Зависимость давления нагнетания на забое скважины от объема закачиваемой жидкости

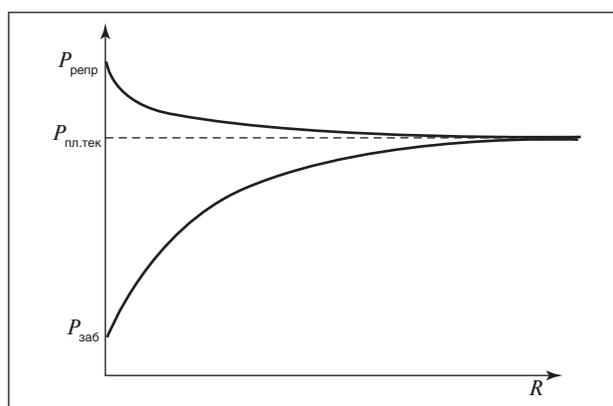


Рис. 2. Воронка репрессии

низкопроницаемых коллекторах может наступить гидроразрыв горных пород.

При проведении СКО или ГРП действительно получают прирост дебита, но это только кажущийся эффект, поскольку коэффициент продуктивности остаётся без изменения. Полученные же дебиты до и после проведения мероприятий по интенсификации замеряются при различных рабочих параметрах, и сравнивать их таким образом нельзя. После проведения интенсификации добычи на скважине давление на забое повышается, т. е. создаём воронку репрессии.

Иначе говоря, существовавшая воронка депрессии в призабойной зоне пласта (ПЗП) исчезает и вместо нее наводится воронка репрессии (рис. 2).

Увеличение дебита происходит за счет увеличения депрессии на пласт, определяемой разностью между наведенным и забойным давлениями.

После того как дебиты при работе скважины после СКО и ГРП снизились, операции по интенсификации проводят снова, но в больших объемах закачиваемых в пласт агентов.

Характер изменений давлений и дебитов, наблюдаемый после многократного проведения работ по интенсификации, представляет собой циклическую зависимость повышения и снижения дебитов во времени [6], где хорошо прослеживается закономерность плавного снижения конечных дебитов после проведения мероприятий по интенсификации.

Таким образом, при повышении отбора пластового флюида из зоны дренирования компенсация отобранного флюида его притоком из дальней зоны в воронке депрессии не происходит. Пластовый флюид, находящийся в матрице, за короткий промежуток снижения пластового давления не успевает восполнить

отбор углеводородного сырья из трещин, что пагубно отражается на конечной газоконденсатоотдаче пласта. Более того, например, при разработке газоконденсатного месторождения, после интенсивного отбора газа из трещин пластовое давление может стать ниже давления начала конденсации в ПЗП, вследствие чего эти трещины заполняются не только кислотой, но и конденсатом, создавая барьер для притока флюида из пласта в скважину. Время разработки месторождения сокращается, что приводит к оставлению в пласте значительных объемов нефти и газа, снижая коэффициент извлечения углеводородного сырья на месторождении.

Последние работы в этой области говорят о необходимости повышения в ПЗП давления закачкой воды, нефти или метанола. Таким образом, можно создать воронку репрессии в ПЗП и получать тот же эффект или применять новые технологии.

Механизм разрушения породы и создания трещин не влияет на эффективность мероприятий по интенсификации, а влияет распространение воронки репрессии. Поэтому вышеизложенные варианты воздействия на пласт можно рассматривать как методику форсированной работы скважин при максимально допустимых дебитах нефти и газа.

Рассмотрим применение гидроразрыва пласта для повышения эффективности строительства скважин на море.

В последние годы всё большее внимание уделяется разведке и поиску месторождений нефти и газа в море, характеризующихся огромными запасами углеводородов. Для бурения морских скважин используют искусственные острова, полупогружные и стационарные платформы, плавучие буровые установки, сооружение которых зависит от ледовой обстановки на море. При обустройстве и эксплуатации морских нефтегазовых месторождений объём капиталовложений и экономическая рентабельность разработки в основном определяются стоимостью сооружения буровых установок или платформ.

Капитальные затраты на строительство скважин можно снизить, воспользовавшись энергией гидроразрыва пород на небольшой глубине для сооружения искусственного острова [7].

Для создания такого острова необходимо на дне моря произвести бурение неглубоких наклонных скважин, расположить их над заданным участком поверхности дна по периметру параллельными рядами, так чтобы расстояния от забоев до устьев скважин составляли более

100 м. Глубина скважин определяется местонахождением глин с толщиной не менее 50 м. После этого одновременно производится гидроразрыв по периметру заданного участка с образованием трещин, соединяющихся между собой в единую полость. Благодаря эффекту гидродомкрата, участок поверхности дна плавно поднимается. В то же время в созданную полость пласта нагнетается инертный материал со дна моря для предотвращения опускания грунта. После

подъёма участка на заданную высоту его поверхность нивелируется путём изменения темпа закачки пульпы. Создав искусственный остров, можно изменять его размеры или продолжать наращивание.

Преимущества данного метода заключаются в низкой себестоимости, долговечности и независимости от ледовой обстановки. Принципиальная новизна и актуальность идеи подтверждаются патентом.

Литература

1. Андреев В. В., Уразанов К. Р., Далимов В. У. и др. Справочник по добыче нефти / Под ред. К. Р. Уразанова, 2000. — 374 с.
2. Желтов Ю. П. Механика нефтегазоносного пласта. — М.: Недра, 1975. — 216 с.
3. Андриасов Р. С., Мищенко И. Т., Петров А. И. и др. Справочное руководство по проектированию разработки и эксплуатации нефтяных месторождений. Добыча нефти / Под общ. ред. Ш. К. Гиматудинова. — М.: Недра; 1983. — 455 с.
4. Мищенко И. Т. Скважинная добыча нефти: Учеб. пос. для вузов. — М: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2003. — 816 с.
5. Булатов А. И., Качмар Ю. Д., Макаренко П. Н. и др. Освоение скважин: Справоч. пос. / Под ред. Р. С. Яремийчука. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. — 473 с.
6. Мокшаев А. Н., Николаев В. Н., Ямбаев Р. Ф. и др. Опыт проведения гидроразрыва пласта на Оренбургском НГКМ // Газовая промышленность. — 2009. — №2. — С. 12–14.
7. Патент РФ № 2347035.

V. S. Semenyakin, A. Ye. Kalinin

Analysis of Intensification Measures and their Specific Employment at Well Construction at Sea

The article is concerned with different measures for hydrocarbon feedstock production stimulation at oil, gas and gas condensate fields development. The efficiency of hydrochloric treatment and hydraulic fracturing is analyzed. In addition, the article deals with utilization of well fracturing energy at shallow depths for artificial island construction in order to improve the efficiency of well construction at sea. It will decrease capital expenditure at offshore oil and gas fields construction and exploitation. Recommendations for wells forced work at the maximum permissible oil and gas recovery rate are given.

Key words: hydrochloric treatment, hydraulic fracturing, overbalance pressure funnel.

Вниманию специалистов!

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.

Определение высоких концентраций сероводорода в сырье газовой отрасли методом газовой хроматографии

С. А. Арыстанбекова, М. С. Лапина, А. Б. Волынский
ООО «Научно-исследовательский институт природных газов
и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»

Разработана методика определения высоких концентраций сероводорода в высокосернистых газах. Определение проводится методом газоадсорбционной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности и полимерного адсорбента или силикагеля. Одновременно с высокими содержаниями сероводорода можно определять неорганические газы и легкие углеводороды. Установлено, что при использовании данного метода даже при очень высоких концентрациях сероводорода в анализируемых пробах его хроматографический пик не перекрывается с пиками других определяемых компонентов. Разработанная методика положена в основу ряда нормативных документов ОАО «Газпром», посвященных анализу конденсата газового нестабильного, газа сепарации и попутного нефтяного газа. Показано, что данный подход более экспрессен, менее трудоемок и более экологичен по сравнению с широко применяемыми в настоящее время химическими методами определения сероводорода.

Ключевые слова: газ сепарации, попутный нефтяной газ, сероводород, газовая хроматография, детектор по теплопроводности.

Газовая хроматография (ГХ) — уникальный метод анализа, который позволяет надежно определять как примесные, так и основные компоненты проб. Причем, согласно ГОСТ 31371.7–2008, погрешности определения 99% мол. метана в природном газе напрямую и по разности сравнимы. Поэтому ГХ очень широко применяется для определения не только примесей углеводородов (0,1% и меньше), но и углеводородов — основных компонентов газового сырья и получаемой из него товарной продукции.

Углеводородное сырье ряда месторождений содержит сероводород. Содержание сероводорода в попутном нефтяном газе (ПНГ) и газе сепарации (ГС) газоконденсатных месторождений Волго-Уральского региона может достигать 7 и 30% мол. соответственно. В газе дегазации (ГД) нестабильного газового конденсата (КГН) Астраханского газоконденсатного месторождения (ГКМ) содержание сероводорода может быть еще выше — до 70% мол. Концентрации других ССС (меркаптанов, органических сульфидов) в газе дегазации КГН Астраханского ГКМ достигают 0,3–0,4% мол. В этом случае ССС фактически входят в число основных компонентов углеводородного сырья. Рассмотрим основные нормативные документы, которые используют для определения высоких концентраций ССС в горючих газах.

Химические методы

Согласно ГОСТ 22387.2–97 определение сероводорода (0,010–150 г/м³) и меркаптановой серы (0,010 до 1,000 г/м³) в природном газе про-

водится методом йодометрического титрования сульфида и меркаптида кадмия после избирательного поглощения сероводорода кислым раствором хлорида кадмия, а меркаптанов — щелочным раствором этой же соли, соответственно. Аналогичный метод используется для определения 0,0002–1% мас. сероводорода и меркаптановой серы в сжиженных газах (ГОСТ 22985–90). В качестве поглотителей используют раствор гидроксида натрия (калия) или растворы карбоната натрия и гидроксида натрия. Образовавшиеся сульфид и меркаптиты щелочного металла определяют методом потенциометрического титрования азотнокислым аммиаком серебра.

Для определения 0,001–15,0% мол. сероводорода в газах нефтепереработки используется метод, основанный на химическом взаимодействии сероводорода с ацетатом свинца, нанесенным на силикагель (ГОСТ 11382–76). Образующийся в результате реакции сульфид свинца дает черное окрашивание слоя силикагеля, высота которого пропорциональна содержанию сероводорода в анализируемом газе.

Сжигание в кислородно-водородной горелке по EN ISO 24260 — IP 243 [1] используется для определения общей серы в нефтепродуктах, природном газе и олефинах (1–10000 мг/кг), а также в нефтяных дистиллятах (<300 мг/кг). Так как метод крайне трудоемок, требует использования ртути и громоздкого стеклянного оборудования, в настоящее время он используется редко.

Как и большинство методов химического анализа, приведенные выше методы не отвечают современным требованиям сразу по нескольким показателям. Например, использование ГОСТ 22387.2–97 для анализа газов дегазации, сепарации Астраханского и Оренбургского ГКМ является весьма трудоемкой процедурой в связи с необходимостью установки большого числа поглотительных склянок с растворами хлорида кадмия между ловушками и газометром. Работа с образовавшейся «конструкцией» неизбежно сопровождается утечками пробы, содержащей токсичные ССС. Кроме этого, при анализе каждой пробы образуется большое количество токсичных кадмий-содержащих отходов, которые необходимо утилизировать. Наконец, определение ССС по ГОСТ 22387.2–97 сводится к определению только сероводорода и суммарного содержания меркаптановой серы. Остальные ССС, содержание которых в ГД и ГС может быть весьма значительным, остаются неучтенными.

Газохроматографические методы

До недавнего времени единственным отечественным нормативным документом, регламентирующим метод газохроматографического определения сероводорода в природном газе, являлся ГОСТ 14920–79. Для разделения углеводородов C_1 – C_5 , диоксида углерода и сероводорода используют колонку длиной 6 м, заполненную сферохромом-2 или диатомитовым кирпичом с нанесенным *n*-гептадеканом (*n*-гексадеканом); детектор — ДТП (рис. 1). Определение концентрации компонентов проводят методом нормализации (ГОСТ 14920–79 содержит таблицу необходимых поправочных коэффициентов, в том числе для сероводорода). Диапазон определяемых концентраций для всех соединений приведен в виде 0,1–100% мас. (хотя, очевидно, высокие концентрации имеют смысл только для метана).

Аналогичная методика описана в МИ-20 [2]. Ее основные отличия от ГОСТ 14920–79 — использование силикагеля в качестве адсорбента, снижение нижней границы определяемых концентраций сероводорода (до 0,01% об.). Расчет концентраций компонентов также проводится методом нормализации, однако поправочный коэффициент для сероводорода в МИ-20 [2] не приведен.

ASTM 1945 [3] близок по своим заявленным характеристикам к ГОСТ 14920–79. В частности, анализируемый газ может содержать до 100% азота, метана, этана, пропана и до 30% мол. сероводорода. Определения проводят методом

абсолютной калибровки (в тексте приведен в качестве детектора ДТП, хотя допускается применение и детекторов других типов). Любопытно, что в перечне рекомендуемых хроматографических колонок не указано, на какой колонке и вместе с какими другими компонентами проб происходит определение сероводорода; ни на одной из приведенных в ASTM 1945 [3] хроматограмм не приведен его пик. Более того, в приложении А2.3 описана процедура удаления сероводорода из анализируемой пробы при его содержании более 300 ppm (0,03%). Это приложение противоречит заявленному диапазону определения сероводорода (0,3–30% мол.).

Разработанный в 2009 г. ГОСТ Р 53367–2009 (гармонизирован с ISO 19739 [4]) предназначен только для определения 1–50 мг/м³ ССС в товарной продукции. К тому же в ГОСТ Р 53367–2009 указана одна и та же погрешность анализа для любых комбинаций детектора, колонок и условий определения, что невозможно в принципе. Несмотря на то, что ISO 19739 [4] позволяет определять до 600 мг/м³ ССС, этого недостаточно для определения сероводорода в ПНГ, газе сепарации и газе дегазации газоконденсатных месторождений Волго-Уральского региона (до 1070 г/м³).

Таким образом, нет ни одного отечественного или международного стандарта достаточно высокого ранга, содержащего современную методику определения высоких концентраций ССС в газах методом газовой хроматографии.

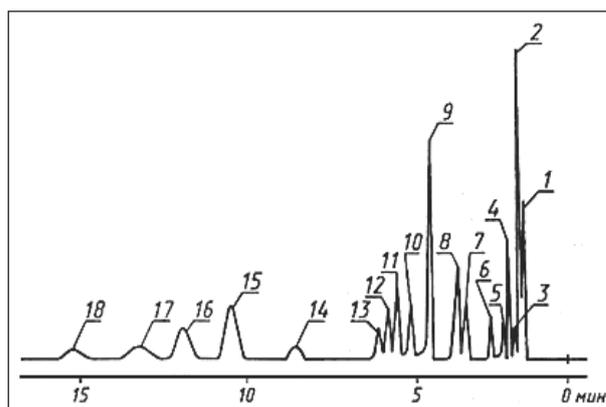


Рис. 1. Типовая хроматограмма разделения компонентов сухого газа по ГОСТ 14920-79: 1 — воздух; 2 — метан; 3 — диоксид углерода; 4 — этен; 5 — этан; 6 — сероводород; 7 — пропен; 8 — пропан; 9 — изобутан; 10 — бутан-1 + изобутен; 11 — *n*-бутан, 12 — бутен-2(транс); 13 — бутен-2(цис); 14 — 3-метилбутен-1; 15 — изопентан; 16 — 2-метилбутен-1; 17 — *n*-пентан + пентены-2; 18 — 2-метилбутен-2

Табл. 1. Условия проведения анализа и градуировки прибора

Параметр	Условия проведения анализа		
	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 3
Адсорбент	Porapak QS	Hayesep R	Силикагель
Длина колонки, м	2–3	2–3	1,5–2
Внутренний диаметр колонок, мм	2–3	2–3	3–4
Детектор	ДТП	ДТП и ПИД	ДТП
Расход газа-носителя (гелия), см ³ /мин	30–50	20–30	10–20
Температура испарителя, °С	100	100–150	100
Ток детектора, мА	120	120	200–250
Температура термостата ДТП, °С	250–300	250–300	180
Температура термостата ПИД, °С	–	200–250	–
Время переключения детектора ДТП на ПИД, мин	–	9	–
Начальная температура термостата колонки, °С (время выдержки, мин)	40–50	40 (2)	40 (3–4)
Скорость нагрева термостата колонок, °С /мин	8–12	8	8
Средняя температура термостата колонки, °С	–	–	120 (8)
Скорость нагрева термостата колонки, °С /мин	–	–	2
Конечная температура термостата колонки, °С (время выдержки, мин)	200–230	230 (5)	160 (10)
Объем пробы, см ³	0,2–3,0	0,2–0,3	1,5

Определение высоких концентраций ССС методом газовой хроматографии – общие подходы

Никаких принципиальных различий в определении высоких концентраций углеводородов и ССС методом газовой хроматографии нет. Оптимальным детектором для решения задач такого рода является детектор по теплопроводности. В его пользу свидетельствуют следующие особенности [5]:

- относительно низкая чувствительность;

- простой принцип функционирования, который обеспечивает линейность градуировочного графика во всем определяемом диапазоне концентраций;

- возможность расчета концентраций методом нормирования;

- низкая стоимость и широкая распространенность.

Одновременно с высокими содержаниями сероводорода можно определять неорганические газы и легкие углеводороды.

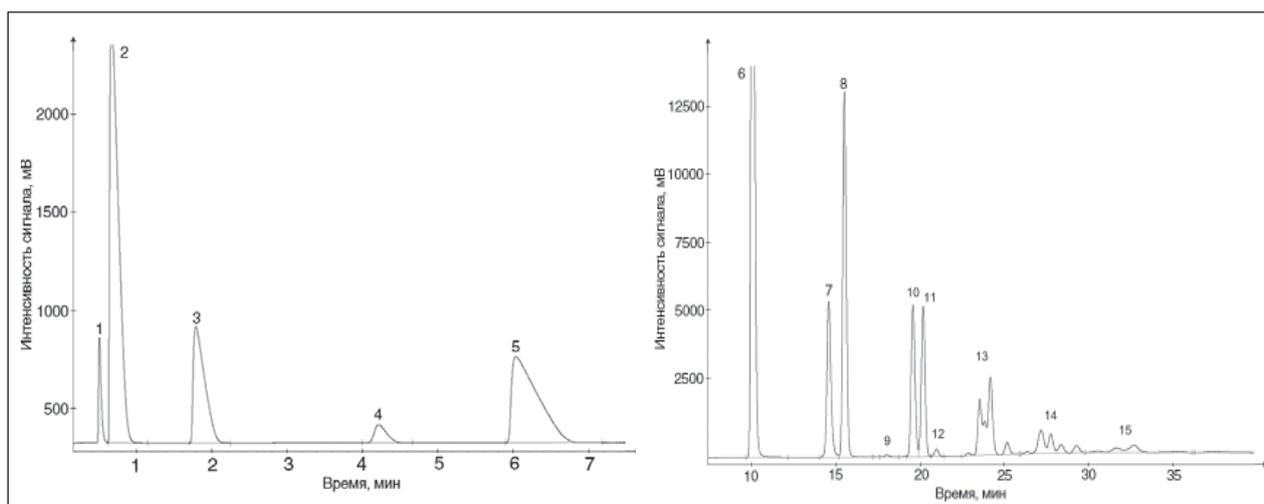


Рис. 2. Типовая хроматограмма газа сепарации (условно разделена на 2 участка): 1 – азот + кислород; 2 – метан; 3 – диоксид углерода; 4 – этан; 5 – сероводород; 6 – пропан; 7 – изобутан; 8 – *n*-бутан; 9 – неопентан; 10 – изопентан; 11 – *n*-пентан; 12 – циклопентан; 13 – группа C₆; 14 – группа C₇; 15 – группа C₈₊

Определение сероводорода в высокосернистых газах

Определение сероводорода проводится методом газоадсорбционной хроматографии с использованием ДТП и полимерного адсорбента (Porapak QS, Hayesep R) или силикагеля. Дополнительное оборудование хроматографа пламенно-ионизационным детектором (ПИД) позволяет повысить чувствительность определения углеводородов. При этом диоксид углерода, метан, этан и сероводород определяют на детекторе по теплопроводности, а углеводороды C_3-C_5 и группы углеводородов C_6-C_{8+} — на пламенно-ионизационном детекторе. Оптимальные условия проведения анализа и градуировки прибора приведены в табл. 1 (условия могут незначительно варьироваться для хроматографов различных моделей). Определение сероводорода проводят методом абсолютной градуировки по стандартному образцу сероводорода в азоте. Типовая хроматограмма ГС, содержащего высокую концентрацию сероводорода (24% мол.), приведена на рис. 2 (сорбент Hayesep R). Установлено, что при приведенных условиях даже при очень высоких концентрациях сероводорода в анализируемых пробах его хроматографический пик не перекрывается с пиками других определяемых компонентов.

Для проверки правильности данного метода в газе дегазации КГН и газе сепарации Астраханского ГКМ определяли сероводород методом газовой хроматографии и методом йодометрического титрования по ГОСТ 22387.2–97 (табл. 2). Для газа сепарации Астраханского ГКМ (концентрация сероводорода около 24% мол.) результаты, полученные двумя способами (табл. 2), практически совпадают. Для

Табл. 2. Сравнение результатов определения сероводорода (% мол.) в газе дегазации КГН и газе сепарации Астраханского ГКМ, полученные методом газовой хроматографии и методом йодометрического титрования по ГОСТ 22387.2–97

Номер образца	ГОСТ 22387.2-97	Метод ГХ
Газ сепарации		
1	24,1	24,7
2	24,1	24,2
3	25,0	24,6
Газ дегазации		
1	63,1	61,7
2	65,5	62,2
3	63,2	59,7

газа дегазации (концентрация сероводорода 60–62% мол.) между данными, полученными двумя методами, наблюдаются некоторые расхождения. Возможно, завышение данных по содержанию сероводорода при использовании ГОСТ 22387.2–97 обусловлено тем, что такие концентрации сероводорода превышают приведенную в нормативном документе верхнюю границу метода более чем в 6 раз.

Разработанный метод был использован для определения сероводорода в образцах ПНГ нефтедобывающих объектов Оренбургской области, газа сепарации Астраханского и Оренбургского ГКМ (табл. 3). При этом азот, кислород, гелий и водород определяли методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с молекулярными ситами с использованием ДТП [6]. Примеси остальных ССС определяли методом ГХ с пламенно-фотометрическим детектором после их разделения на капиллярной колонке GS-GasPro [7].

Табл. 3. Результаты определения состава проб ПНГ и газа сепарации

Компонент	ПНГ (образец № 1)		ПНГ (образец № 2)		ГС Астраханское ГКМ		ГС Оренбургское ГКМ	
	% мол.	% мас.	% мол.	% мас.	% мол.	% мас.	% мол.	% мас.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сероводород	1,351	1,510	4,339	4,610	24,085	32,315	1,938	3,459
Гелий	0,053	0,007	0,045	0,006	0,023	0,004	0,042	0,009
Водород	0,000	0,000	0,003	0,000	0,062	0,005	0,006	0,001
Кислород	0,065	0,069	0,008	0,008	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Азот	6,960	6,389	14,151	12,353	1,797	1,982	4,580	6,721
Диоксид углерода	0,977	1,410	1,342	1,841	13,959	24,186	1,709	3,940
Метан	44,319	23,285	30,359	15,191	56,362	35,592	84,920	71,349
Этан	17,910	17,666	19,885	18,636	2,141	2,535	3,815	6,008
Пропан	15,810	22,837	20,141	27,640	0,780	1,354	1,577	3,642
Изобутан	2,647	5,045	1,760	3,188	0,115	0,263	0,293	0,894
n-Бутан	5,610	10,671	4,689	8,495	0,227	0,520	0,518	1,577

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Неопентан	0,010	0,023	0,004	0,009	0,001	0,003	0,003	0,011
Изопентан	1,474	3,487	1,107	2,490	0,064	0,182	0,168	0,636
<i>n</i> -Пентан	1,294	3,061	1,018	2,291	0,061	0,172	0,144	0,545
Циклопентан	0,054	0,129	0,037	0,083	0,003	0,008	0,005	0,018
Группа C ₆	0,963	2,720	0,774	2,080	0,059	0,200	0,129	0,584
Группа C ₇	0,342	1,125	0,235	0,733	0,024	0,096	0,036	0,188
Группа C ₈	0,105	0,393	0,061	0,217	0,012	0,054	0,007	0,042
Группа C ₉	0,024	0,100	0,017	0,068	0,005	0,023	0,002	0,013
Сумма ССС (кроме H ₂ S)	0,030	0,074	0,024	0,057	0,220	0,507	0,108	0,363
в том числе:								
серооксид углерода	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,1726	0,4065	0,0028	0,0088
сероуглерод	0,0003	0,0008	0,0011	0,0025	<0,0001	<0,0001	0,0004	0,0015
метилмеркаптан	0,0026	0,0041	0,0026	0,0038	0,0350	0,0660	0,0311	0,0789
этилмеркаптан	0,0062	0,0125	0,0026	0,0050	0,0075	0,0183	0,0352	0,1153
диметилсульфид	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0071	0,0234
<i>изо</i> -пропилмеркаптан	0,0097	0,0240	0,0084	0,0197	0,0028	0,0084	0,0212	0,0851
<i>n</i> -пропилмеркаптан	0,0021	0,0053	0,0006	0,0014	0,0011	0,0033	0,0028	0,0113
2-метил-2-пропилмеркаптан	0,0014	0,0040	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0012	0,0058
2-метил-1-пропилмеркаптан	0,0047	0,0139	0,0072	0,0202	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
1-метил-1-пропилмеркаптан	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0011	0,004	0,0047	0,0223
1-бутилмеркаптан	0,0012	0,0036	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0004	0,0019
диметилдисульфид	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
диэтилсульфид	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0005	0,0022
2-этилтиофен	0,0016	0,0059	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0005	0,0027
2,5-диметилтиофен	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0007	0,004
тетрагидротиофен	<0,0001	<0,0001	0,0016	0,0043	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Разработанный хроматографический метод определения высоких концентраций сероводорода в газах существенно превосходит химические методы анализа. Его использование позволяет свести к минимуму число операций при выполнении анализа, что приводит к существенному

снижению трудоемкости анализа, а также погрешности определения. Данный метод положен в основу ряда нормативных документов ОАО «Газпром», посвященных анализу КГН, газа сепарации [8] и попутного нефтяного газа [9].

Литература

1. EN ISO 24260–1994 – IP 243. Petroleum products and hydrocarbons — Determination of sulfur content — Wickbold combustion method. — European Committee for Standardization: 2004. — 18 p.
2. Методическая инструкция МИ-20. Определение состава сырого, обессеренного, товарного и различных топливных газов методом газовой хроматографии. — Астрахань: Астраханский ГПЗ, 1998. — 8 с.
3. ASTM D 1945–03. Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography. — ASTM International, 2003. — 17 p.
4. ISO 19739:2004(E). Natural gas — Determination of sulfur compounds using gas chromatography. — 2005. — 63 p.
5. Бражников В. В. Детекторы для хроматографии — М.: Машиностроение, 1992. — 317 с.
6. СТО Газпром 5. 5–2007. Конденсат газовый нестабильный. Методика определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2007. — 86 с.
7. СТО Газпром 5. 6–2007. Конденсат газовый нестабильный. Определение сероводорода и меркаптанов методом газовой хроматографии. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2007. — 40 с.
8. СТО Газпром 5. 36–2011. Газ сепарации. Методика определения химического состава. — М.: ООО «Газпром экспо», 2011. — 47 с.
9. Р Газпром 5. 9–2010. Газ нефтяной попутный, газ выветривания. Методы определения химического состава. — М.: ООО «Газпром экспо», 2010. — 35 с.

S. A. Arystanbekova, M. S. Lapina, and A. B. Volynskiy
**Gas Chromatography for Determination of High Concentrations
of Hydrogen Sulphide in Gas Industry Feedstock**

The method for determination of high concentrations of hydrogen sulphide in high sulfurous gas was developed. The determination is performed by gas-solid chromatography, using thermal conductivity detector and polymer adsorbent or silica gel. The method can be applied not only for determination of high concentrations of hydrogen sulphide, but also for determination of inorganic gases and light hydrocarbons. It was established, that even at very high hydrogen sulphide concentrations in analyzed samples, chromatographic peak of hydrogen sulphide do not lap over peaks of other components. The developed method formed the basis of a number of regulatory documents of JSC «Gazprom». The documents are devoted to analysis of unstable gas condensate, separator gas and associated petroleum gas. The new method takes less time for analysis, less labor-intensive, and more environmentally friendly, than currently widely applied chemical methods for hydrogen sulphide determination.

Key words: separator gas, associated petroleum gas, hydrogen sulphide, gas chromatography, thermal conductivity detector.

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.

Определение хлорированных углеводородов в воздухе и этиламина в сточных водах методами высокоэффективной жидкостной и капиллярной газовой хроматографии

С. В. Егазьянц, Н. К. Караханова, А. Л. Максимов, Т. Ю. Филиппова
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

В работе изложены методы обнаружения хлорированных углеводородов и этиламина в объектах окружающей среды, в частности в воздухе промышленных предприятий и сточных водах, методами высокоэффективной жидкостной и капиллярной газовой хроматографии. Разработан методологический подход для определения данных загрязняющих веществ в исследуемых средах на уровне, не превышающем предельно допустимые концентрации.

Ключевые слова: хроматография, анализ, хлорированные углеводороды, этиламин.

Производные органических соединений, получаемые с использованием хлора, несмотря на их потенциальную опасность для здоровья человека, сохраняют свое значение в нефтехимической промышленности мира. Хлорированные С1 углеводороды являются на сегодняшний день одним из основных направлений вовлечения метана в химическую переработку. Получающиеся при этом углеводороды находят широкое применение в химической промышленности. Так, метилхлорид используется для производства кремнийсодержащих полимеров как метилирующий агент, при синтезе продуктов на основе целлюлозы как растворитель и хладагент. Метилендихлорид применяется как растворитель для красок, добавка к полиуретановым пенам и др. Хлороформ применяется в качестве сырья для синтеза хлордифторметана — исходного соединения для получения тетрафторэтилена. В настоящее время их получение осуществляется радикальным хлорированием метана при 350–370°C. В продуктах присутствуют как моно-, так и ди-, три- и тетрахлорметаны, соотношение между которыми зависит от отношения метан/хлор в исходном сырье.

Существенное значение в нефтехимической промышленности имеют также хлорпроизводные этана и этилена, которые получают хлорированием этилена и хлорированием/оксигидрохлорированием образующегося дихлорэтана. Продукты являются основой для получения таких соединений, как поливинилхлорид, амины, используются в качестве растворителей, служат альтернативой фреонам.

С учетом опасности для здоровья человека содержание указанных соединений в воздухе рабочей зоны и в выбросах промышленных предприятий ограничено, что требует разработки

методик по анализу различных хлорпроизводных и продуктов на их основе.

Анализ литературных данных по определению аминов с помощью хроматографических методов [1–18] показывает, что алифатические амины могут быть определены методами газовой хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии, в основном в виде производных. Описано получение широкого спектра производных аминов. Так, в работе [1] предлагается быстрая и высокочувствительная методика определения первичных аминов при помощи ВЭЖХ, включающая предварительное их превращение в соответствующие флуоресцирующие производные. Предел определения составлял 12,4; 15,7 фмоль для циклогексиламина и дибутиламина, соответственно.

Показана возможность использования 1,2-нафтохинон-4-сульфата [2] в качестве реагента для превращения первичных и вторичных алифатических аминов в водных растворах в соответствующие производные для последующего их определения при помощи ВЭЖХ с обращенными фазами. Предел определения составлял 1 ррт.

В работе [3] предложена простая экспрессная методика определения алифатических аминов и полиаминов в воздухе при помощи ВЭЖХ после выделения их из исследуемых проб в форме производных с полимерным флуоренилкарбонатным реагентом. Анализ проводили на аналитической колонке (25 см × 4,6 мм) с Лихросфером С18 (5 мкм), на которой разделяли в потоке смеси (60:40) ацетонитрил — вода при расходе подвижной фазы 1,5 мл/мин, с последовательным определением УФ (265 нм) и флуориметрическим (265/320 нм) детекторами.

Описано определение первичных и вторичных алифатических аминов в форме соответствую-

ющих сульфонамидов в объектах окружающей среды при помощи хроматомасс-спектрометрии [4]. Амины из исследуемых проб превращают в производные с бензилсульфонилхлоридом. Предел обнаружения аминов 0,2–2,0 мкг/л. В работе [5] предложено применение полимерного агента, состоящего из полистирола, связанного через бензтриазольный фрагмент с *o*-ацетилсалицилом и 9-флуорометилом, для гетерогенного превращения первичных и вторичных аминов в соответствующие производные, разделяемые затем ВЭЖХ и обнаруживаемые УФ или флуориметрически. *o*-Ацетилсалицилоил хлорид использовали также в качестве реагента для превращения алифатических аминов в соответствующие электрохимически активные производные, разделяемые затем методом ВЭЖХ и обнаруживаемые с помощью электрохимического детектора [6]. Предел определения, например, пиперидина равен 0,6 мкмоль/л.

Предложена методика синтеза N-сукцинидил-3-ферроценилпропионата и показана возможность его использования в качестве реагента для получения производных аминов с целью их высокочувствительного определения при помощи ВЭЖХ с электрохимическим детектированием [7].

Изучена также возможность определения алифатических аминов методом ВЭЖХ с обращенными фазами в виде их бензоильных производных, полученных в присутствии гидрокарбоната натрия [8]. Описано определение следов первичных и вторичных алифатических аминов ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием с предварительным получением флуоресцирующих производных аминов с арилизоцианатами [9].

Была предложена также методика определения следов алифатических аминов и полиаминов в воздухе, предусматривающая их предварительное адсорбирование на силикагеле, десорбцию при помощи растворителя, превращение их в производные при помощи полимерного флуоренильного реагента и анализ смеси производных методом ВЭЖХ [10].

В представленной работе разработаны методики анализа содержания ряда хлорированных углеводородов и этиламина в воздухе, а последнего — в водных растворах.

Рассмотрим методику определения хлорированных углеводородов (хлороформ, трихлорэтан, четыреххлористый углерод, хлористый метилен, дихлорэтан) в воздухе (ПДК 0,2 мг/м³) методом ГЖХ. Хроматографический анализ проб воздуха на хлороформ, 1,1,1-трихлорэтан, четыреххлористый углерод проводили на хроматографе ЛХМ-80 с электронозах-

ватным детектором. Для разделения хлороформа, трихлорэтана, четыреххлористого углерода, хлористого метилена, дихлорэтана использовали стеклянную колонку длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненную 5%-ным SE-30 на Хроматоне N-AW зернением 0,2–0,25 мм при температуре термостата колонок 40°C. Расход газа-носителя (азот нулевой чистоты) — 30 мл/мин. Температура детектора 80°C. Во избежание «загрязнения» детектор прогревали при температуре 200°C до и после проведения анализа. Скорость продувки детектора азотом составляла 75 мл/мин.

Градуировку детектора осуществляли с применением четырех градуировочных смесей, содержащих хлороформ, трихлорэтан, четыреххлористый углерод, хлористый метилен, дихлорэтан в количествах, представленных в табл. 1. Смеси готовились в гексане, чувствительность детектора к которому была очень мала.

При градуировке вводят 1 мкл раствора и строят график зависимости: площадь пика — количество введенного вещества в микрограммах. Анализ воздуха далее проводят с использованием предварительного концентрирования на пробоотборных трубках, которые далее присоединяются к испарителю хроматографа.

Для выбора подходящих сорбентов для концентрирования и последующего анализа были исследованы стандартные сорбенты, применяемые для набивки насадочных колонок: 5%-ный SE-30 на Инертоне AW-HMDS, 3%-ный ХЕ-60 на Хроматоне N-Супер, 10%-ный Сквалан на Инертоне AW-HMDS и гидрофобный сорбент Полисорб-1 (сополимер 60% стирола и 40% дивинилбензола). Было найдено, что Полисорб-1 обладает наибольшей адсорбционной емкостью по отношению к анализируемым веществам, что позволяет концентрировать на нем достаточно большие количества микропримесей. В работе далее была использована колонка (5 см × 4 мм), заполненная этим сорбентом, через которую прокачивалось 1–10 л воздуха со скоростью 100 мл/мин. Далее колонка помещалась в испаритель и нагревалась до 200°C для более полной десорбции примесей в течение 20 мин. Затем

Табл. 1. Градуировочные растворы для определения хлорированных углеводородов

№ п/п	Содержание соединения в 10 мл, мг				
	CHCl ₃	CH ₂ CCl ₃	CCl ₄	CH ₂ C1 ₂	CH ₂ C1 ₂ CH ₂ C1 ₂
1	1	20	40	60	30
2	10	200	400	600	300
3	20	400	800	1200	600
4	50	1000	2000	3000	1500

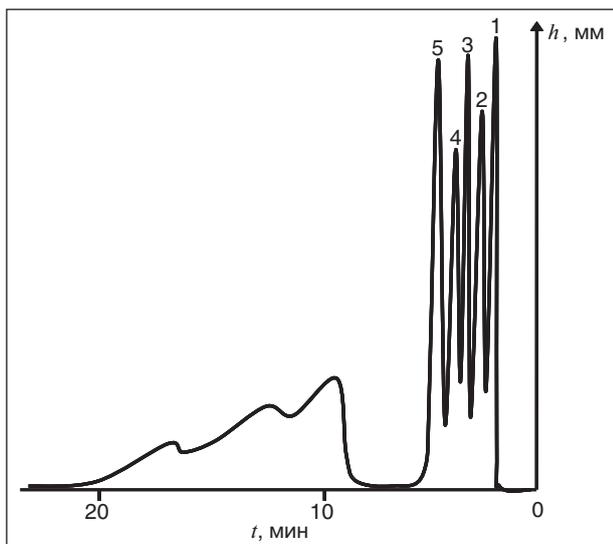


Рис. 1. Хроматограмма воздуха (5%-ный SE-30 на Хроматоне N-AW зернением 0,2-0,25 (3 м × 3 мм, температура колоноки 40°C, расход азота — 30 мл/мин, температура детектора 80°C): 1 — CH_2Cl_2 ; 2 — CHCl_3 ; 3 — CH_3CCl_3 ; 4 — $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 5 — CCl_4

полученная газовая смесь подавалась в колонку при указанных условиях анализа.

При проведении данных экспериментов было установлено, что при прямом вводе в хроматограф достаточно объемистых проб воздуха, как правило, имеет место существенное искажение получаемой хроматограммы, что приводит к большим затруднениям при попытках ее расчета (рис. 1). В ходе наших исследований было установлено, что значительно лучшие результаты могут быть получены, если при отборе проб применяются концентраторы с тем или иным наполнителем, чаще всего с хроматографическими неподвижными фазами. На рис. 2 и 3 представлены два примера таких концентраторов с одной и той же полисилоксановой неподвижной фазой SE-30, но с различающимися твердыми носителями, которые в данном случае и обеспечивают максимальное возможное извлечение галогенсодержащих углеводородов из воздушной среды.

Еще большее разнообразие возможностей при изменении природы абсорбента демонстрирует рис. 4, на котором представлены три различных варианта сорбционного улавливания малых концентраций галогенсодержащих углеводородов.

Рассмотрим определения этиламина в воздухе (ПДК 0,3 мг/м³) и в водных растворах (ПДК 5 мг/м³) методом ВЭЖХ. Анализ этиламина в водном растворе в диапазоне концентраций 0,5 — 50 мг/л и в воздухе в диапазоне концентраций

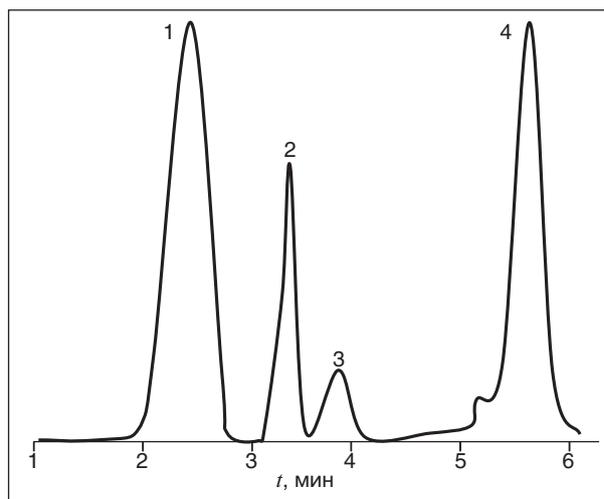


Рис. 2. Анализ смеси хлорированных углеводородов (5% SE-30 на Хроматоне N-AW (0,2–0,25 мм))

0,01 — 50 мг/м³ производили методом ВЭЖХ с предварительным превращением их в бензоильные производные. Анализ проводили при длине волны 254 нм, использовали подвижную фазу вода-метанол (50:50), которую пропускали со скоростью 1,5 мл/мин. Использовали колонку Силасорб С18 (5 мкм, 250 × 4 мм).

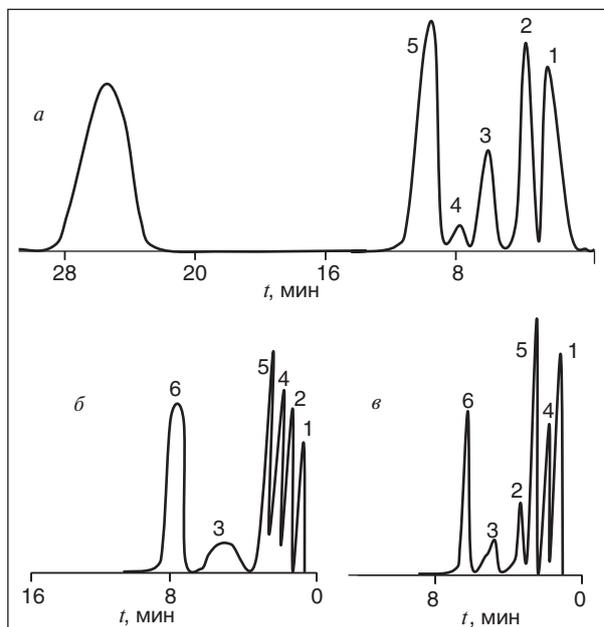


Рис. 3. Хроматограмма смеси галогенированных углеводородов (температура колоноки 60°C, температура детектора и испарителя 120°C, газ-носитель 30 мл/мин). Колонки: а — 10% Сквалан/Инертон AW DMCS, б — 3%-ный ХЕ-60/Хроматон N-Super, в — 5%-ный ХЕ-30/Хроматон N-Super; 1 — CH_2Cl_2 ; 2 — CHCl_3 ; 3 — $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$; 4 — CH_3CCl_3 ; 5 — CCl_4 ; 6 — C_2Cl_6

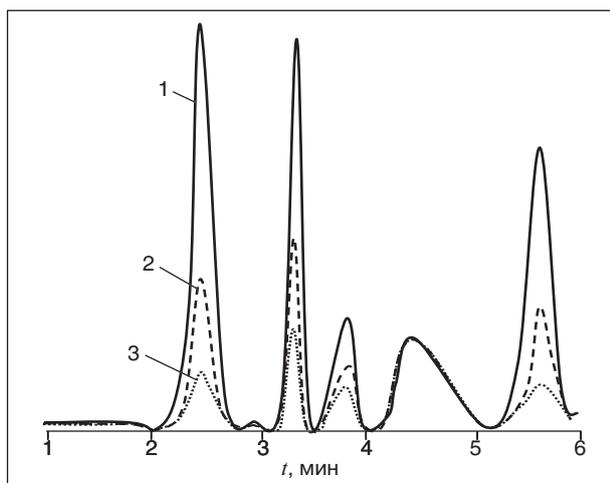


Рис. 4. Анализ смеси хлорированных углеводородов в воздухе с предварительным концентрированием на различных сорбентах (температура колонки 40°C, расход азота 30 мл/мин, температура детектора 80°C): 1 — Полисорб-1; 2 — 3%-ный ХЕ-60 на Хроматоне N-Super; 3 — 5%-ный ХЕ-30 на Хроматоне N-Super

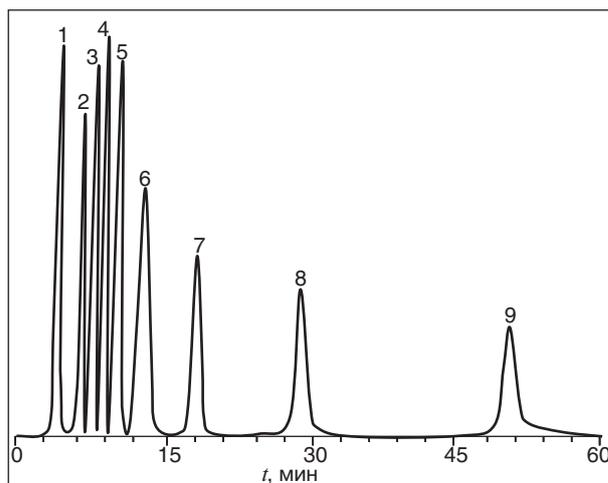


Рис. 5. Хроматограмма разделения аминов (Микропак-МСН-5 (300×4,6 мм); $\lambda = 254$ нм; элюент – вода/метанол (50:50)): 1 — глицин; 2 — диэтаноламин; 3 — этаноламин; 4 — метиламин; 5 — этиламин; 6 — изопропиламин; 7 — изобутиламин; 8 — пиперидин; 9 — диизопропиламин

Для проведения градуировки готовили исходный раствор этиламина в воде в концентрации 0,5 г/л, для чего 0,5 г этиламина растворяли в 1 мл метанола и разбавляли водой до 1 л. Исходный раствор использовали для приготовления градуировочных растворов, приведенных в табл. 2.

Получение бензоильных производных проводилось следующим образом. К 5 мл анализируемого раствора прибавляли 3,5 мл 30%-ного гидрокарбоната натрия и 100 мкл бензоилхлорида.

Смесь перемешивали в течение 4 ч. Затем проводили экстракцию пентаном по 5 мл, высушивали экстракт досуха и добавляли 0,5 мл метанола. Из него отбирали 10 мкл для анализа. Хроматограмма разделения и градуировочный график, построенный с применением указанных растворов, представлены на рис. 5 и 6, соответственно.

Данные анализа двух специально приготовленных растворов с использованием указанной градуировки приведены в табл. 3. Ошибка с вероятностью 0,95 составляет $2,9 \cdot 10 = 29\%$. Определение следовых количеств этиламина в воздухе потребовало пропуска анализируемого воздуха в течение 5 ч при скорости 500 мл/мин через колонку с силикагелем, обработанным фосфорной кислотой (11×1 см). После этого к содержимому колонки добавляли 5 мл смеси (1:1) 0,5 М раствора серной кислоты и ацетонитрила, выдерживали 1 ч. в ультразвуковой бане, фильтровали и далее анализировали как описано выше.

Таким образом, нами предложены методы разделения и определения хлорированных углеводородов в воздухе и этиламина в сточных водах методами высокоэффективной жидкостной и ка-

Табл. 2. Градуировочные растворы, используемые при определении этиламина

Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая концентрация определяемого компонента, мг/л
10,0	100	50,0
5,0	100	25,0
2,0	100	10,0
1,0	100	5,0
0,5	100	2,5
0,1	100	0,1

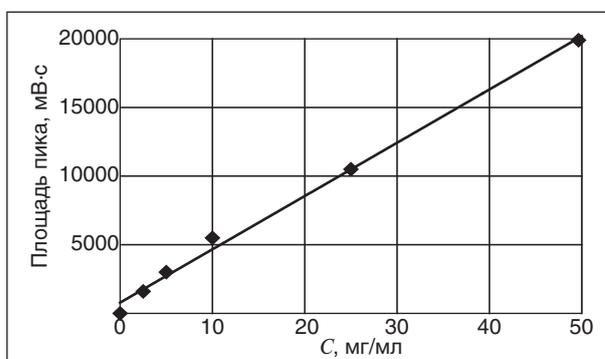


Рис. 6. Градуировочный график для определения этиламина

Табл. 3. Анализ проб этиламина

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Относительная ошибка, %
0,5	0,45	10
10,0	10,7	7

пиллярной газовой хроматографии. Было достигнуто полное разделение хлорзамещенных алканов при концентрациях от 0,1 мг/м³. Анализ этиламина на колонке Силасорб С18 позволило проводить определение данного соединения при концентрациях от 1 мг/м³. Средняя ошибка количественного определения компонентов не превышала 30%.

Литература

1. *Ishida J., Yamaguchi M., Iwata T. et al.* 3,4-Dihydro-6,7-dimethoxy-4-methyl-3-oxoquinoxaline-2-carbonyl chloride as a sensitive fluorescence derivatization reagent for amines in liquid chromatography. // *Anal. Chim. Acta.* — 1989. — V. 223. — P. 319.
2. *Smith J. R. L., Smart A. U., Hancock F. E. et al.* High-performance liquid chromatographic determination of low levels of primary and secondary amines in aqueous media via derivatization with 1,2-naphthoquinone-4-sulphonate. // *J. Chromatogr. A.* — 1989. — V. 483. — P. 341.
3. *Gao C. X., Krull I. S., Trainor T.* Determination of aliphatic amines in air by on-line solid-phase derivatization with HPLC-UV/FL. // *J. Chromatogr. Sci.* — 1990. — V. 28. — № 3. — P. 102.
4. *Terashi A., Hanada Y., Kido A. et al.* Determination of primary and secondary aliphatic amines in the environment as sulphonamide derivatives by gas chromatography—mass spectrometry. // *J. Chromatogr. A.* — 1990. — V. 503. — P. 369.
5. *Gao C. X., Colgan S. T., Chou T. Y. et al.* New polymeric benzotriazole reagents for off-line derivatizations of amines and polyamines in HPLC. // *Pittsburgh. Conf. and Exp. On Anal. Chem. And Appl. Spectroscop., Pittsburgh.* — 1988. — P. 1041.
6. *Smith R. M., Ghani A. A., Haverty D. G. et al.* Derivatization of amines with O-acetylsalicyloyl chloride to enhance electrochemical detection in high-performance liquid chromatography. // *J. Chromatogr. A.* — 1988. — V. 455. — P. 349.
7. *Shimada K., Oe T., Tanaka M. et al.* Sensitive ferrocene reagents for derivatization of amines for high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. // *J. Chromatogr. B: Biomedical Sciences and Applications.* — 1989. — V. 487. — P. 247.
8. *Kakodral S. V., Stobaugh F. J.* Resolution of derivatized acids and amines on JTB-X: a new urea bonded chiral stationary phase. // *Pittsburgh. Conf. and Exp. On Anal. Chem. And Appl. Spectroscop., Pittsburgh.* — 1987. — P. 600.
9. *Gao C. X., Krull I. S., Trainor T. M.* Determination of volatile amines in air by on-line solid-phase derivatization and high-performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detection. // *J. Chromatogr. A.* — 1989. — V. 463. — P. 192.
10. *Gaind V. S., Jedrzejczak K., Chai F. et al.* Gas-chromatographic determination of airborne monoethanolamine using reagent-coated adsorbent tubes. // *Fresenius' J. Anal. Chem.* — 1992. — V. 342. — № 7. — P. 591.
11. *Lawrence A. H., Elias L.* Concentrator and method for detection of amine vapors. CA1201646. Canada. 1986.
12. *Исидоров Р. А., Кузнецов Л. М., Маевский Г. А. и др.* Газохроматографическое определение аминов с отбором проб на пленочные сорбенты. // *Тр. Главн. геофиз. обсерв.* — 1989. — № 521. — С. 51.
13. *Panina L. I., Sakodnynskii K. I., Terekhova G. P.* Gas chromatography on macroporous sulfonated cation exchangers. // *Chromatographia.* — 1989. — V. 27. — № 11–12. — p. 644.
14. *Запелалов М. А., Тулупов Н. Е., Ходаковская Т. Н.* Газохроматографическое определение низших алкиламинов в атмосферном воздухе с отбором проб на тонкопленочные сорбенты. // *Тез. докл. на семинаре-совещ.* — Обнинск, 1989. — С. 12.
15. *Бакуменко Т. Т., Усенко В. А., Прядко З. Н.* Анализ алифатических аминов методом газовой хроматографии с термеоионным детектором. // *Фермент. и спирт. пром.* — 1987. — №5. — С. 3.
16. *Tzun Yu., Chou T.-Y., Colgan S. T. et al.* Pre-chromatographic derivatization of primary and secondary amines with a polymeric anhydride for improved high-performance liquid chromatographic detection. // *J. Chromatogr. A.* — 1986. — V. 367. — P. 335.
17. *Nimura N., Iwaki K., Kinoshita T. et al.* Activated carbamate reagent as derivatizing agent for amino compounds in high-performance liquid chromatography. // *Anal. Chem.* — 1986. — V. 58. — № 12. — P. 2372.
18. *Pawelzyc E., Smilowski B.* Analysis of drug decomposition products. Use of coulometry and high performance liquid chromatography in the determination and stability evaluation of 2-pyrolidone. // *Acta Pol. Pharm.* — 1988. — V. 45. — p. 252.

S. V. Yegazaryants, N. K. Karakhanova, A. L. Maksimov, and T. Yu. Filippova

Using Methods of High-performance Liquid and Capillary Gas Chromatography for Determination of Chlorocarbons in Air and Ethylamine in Waste Water

The article deals with the methods for determination of chlorocarbons and ethylamine in environmental medium, particularly in air of enterprises and waste water, by high-performance liquid and capillary gas chromatography.

Methodological approach to contaminants determination in analyzed media at concentration less than maximum allowable concentration was developed.

Key words: chromatography, analysis, chlorocarbons, ethylamine.

Акустоэлектрический волноводный анализатор суммарной концентрации углеводородов в воздухе

А. В. Бондарев, А. П. Варламов, Л. В. Илясов
Тверской государственной технической университет

В статье предложен новый акустоэлектрический волноводный анализатор, приведена математическая модель работы входящего в его состав детектора, а также результаты его экспериментальной проверки.

Ключевые слова: акустоэлектрический волноводный анализатор, суммарная концентрация углеводородов в воздухе, математическая модель, экспериментальная проверка

Задача измерения суммарной концентрации углеводородов в воздухе является актуальной при контроле воздушного бассейна, определении взрывоопасных концентраций паров углеводородов на предприятиях нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности, а также при газометрических исследованиях, осуществляемых в процессе бурения скважин. Для решения этой задачи в настоящее время используются в основном пламенно-ионизационные, фотоионизационные и термохимические анализаторы. При этом для контроля малых концентраций углеводородов в воздухе используются в основном сложные по конструкции пламенно-ионизационные и фотоионизационные анализаторы.

При выполнении газометрических работ на скважине для непрерывного определения суммарного содержания горючих газов в газозвушной смеси, поступающей из дегазатора, как правило, используют термохимические газоанализаторы.

Чувствительным элементом в них является пеллистор, представляющий собой платиновую проволочку, заключенную в шарик или цилиндр из оксида алюминия, покрытые слоем платино-палладиевого катализатора. Пеллистор нагревается током неравновесного моста до температуры 200–500°C. При сгорании на поверхности чувствительного элемента определяемого горючего компонента температура элемента увеличивается, что вызывает увеличение сопротивления платиновой проволочки. По изменению сопротивления проволочки определяют содержание горючих газов в смеси.

Термохимический анализатор обладает высокой чувствительностью и малой инерционностью, однако изменение температуры зависит от природы определяемого компонента, поэтому информацию о суммарной концентрации много-

компонентной смеси можно получить лишь приближенно.

В общем случае, для определения суммарной концентрации углеводородов можно использовать любой анализатор, включающий детектор, сигнал которого связан с молекулярной массой. Из известных газовых детекторов можно выделить эффузионный, аэростатический [1] и акустотермический [2], однако перечисленные детекторы газов имеют низкую чувствительность и, как правило, требуют дополнительной подачи потока чистых газов.

В работе [3] предложен акустоэлектрический волноводный детектор. Принцип действия его основан на явлении изменения параметров стоячей волны, создаваемой электромагнитным источником акустических колебаний в трубчатом волноводе, вызываемого изменением физико-химических свойств газа, протекающего через волновод, и определяемого по изменению значения силы тока через названный источник акустических колебаний.

На основе предложенного детектора был разработан акустоэлектрический волноводный анализатор суммарной концентрации углеводородов в воздухе.

Акустоэлектрический волноводный анализатор суммарной концентрации углеводородов в воздухе (рис. 1) содержит волновод 1, помещенный в термостат 2. Волновод снабжен входным штуцером 3 с подключенным к нему насосом 4 и выходным штуцером 5 с переменным пневмосопротивлением (дросселем) 6. Источник акустических колебаний 7, содержащий катушку индуктивности 8 и мембрану 9, установлен в одном из торцов волновода и подключен к генератору электрических гармонических колебаний 10. В электрическую цепь, соединяющую источник акустических колебаний 7, представляющий собой электромагнитный телефон, и генератор 10, дополнительно включен постоянный резистор

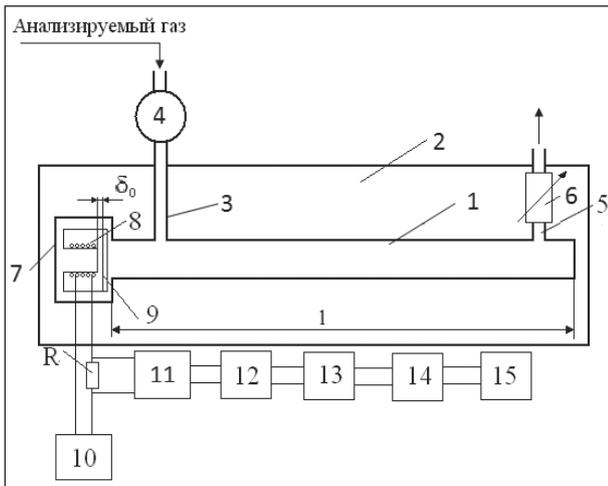


Рис. 1. Схема акустоэлектрического волноводного анализатора суммарной концентрации углеводородов в воздухе

к которому подключен вход электронного усилителя 11, последовательно соединенного с входом выпрямителя 12, снабженного электрическим фильтром 13. Фильтр 13 подключен к входу аналого-цифрового преобразователя 14, выход которого соединен с микропроцессором 15. Сигналом детектора анализатора является изменение электрического тока в цепи.

Работа анализатора осуществляется следующим образом.

В волновод 1 через штуцер 3 с помощью насоса 4 подают поток газов, покидающий волновод через дроссель 6. С помощью мембраны 9 источника акустических колебаний 7, к которому поступают электрические гармонические колебания от генератора 10, в волноводе образуется стоячая акустическая волна. При этом в цепи, соединяющей источник акустических колебаний и генератор, протекает переменный ток, создающий падение напряжения на резисторе R. Это падение напряжения усиливается электронным усилителем 11 и преобразуется в сигнал постоянного тока выпрямителем 12. В результате на выходе фильтра 13 возникает сигнал напряжения постоянного тока, значение которого зависит от значения тока, протекающего через резистор R. Это напряжение преобразуется в цифровой сигнал с помощью аналого-цифрового преобразователя 14 и поступает на микропроцессор 15, который выдает унифицированный выходной аналоговый сигнал, а также формирует цифровой сигнал для обмена с персональным компьютером по последовательному интерфейсу.

В работе [4] была предложена математическая модель сигнала используемого в анализаторе детектора. Согласно этой модели имеем:

$$\Delta I = I_{\text{воз}} - I_{\text{см}} = \frac{U}{2\pi f \mu_0 N^2 S} \left(\frac{k_1}{\mu_{\text{воз}}} + \frac{kQ^2}{2\varepsilon^2 a^2 F^2 V_{\text{мол}}} \right) \times (\mu_{\text{см}} - \mu_{\text{воз}}) \alpha_{\text{см}} = K \alpha_{\text{см}}, \quad (1)$$

$$K = \frac{U}{2\pi f \mu_0 N^2 S} \left(\frac{k_1}{\mu_{\text{воз}}} + \frac{kQ^2}{2\varepsilon^2 a^2 F^2 V_{\text{мол}}} \right) (\mu_{\text{см}} - \mu_{\text{воз}}),$$

$$k_1 = \frac{kp_0 fl \operatorname{tg} \left(\frac{2\pi fl}{\sqrt{\chi_{\text{воз}} RT / \mu_{\text{воз}}}} \right)}{\sqrt{\frac{\chi_{\text{воз}} RT}{\mu_{\text{воз}}}} \cos \left(\frac{2\pi fl}{\sqrt{\frac{\chi_{\text{воз}} RT}{\mu_{\text{воз}}}}} \right)},$$

где K — коэффициент преобразования детектора; U — напряжение, поступающее от генератора; f — частота тока в цепи; μ_0 — относительная магнитная проницаемость воздуха; N — количество витков катушки; S — площадь мембраны; $\mu_{\text{воз}}$ — молекулярная масса воздуха; k — коэффициент жесткости мембраны; Q — объемный расход анализируемого газа через детектор; ε — поправочный множитель; a — коэффициент расхода газа; F — площадь поперечного сечения пневмосопротивления; $V_{\text{мол}}$ — объем моля газа при нормальных условиях; $\mu_{\text{см}}$ — молекулярная масса анализируемого газа; $\alpha_{\text{см}}$ — объемная концентрация анализируемого газа; p_0 — амплитуда волны; l — длина волновода; $\chi_{\text{воз}}$ — показатель адиабаты воздуха; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура газа.

Как видно из выражения (1), в случае если $\mu_{\text{см}}$ углеводородных газов изменяется незначительно, что, как правило, имеет место на каждом конкретном месторождении, то сигнал анализатора однозначно определяется объемной суммарной концентрацией углеводородов в воздухе.

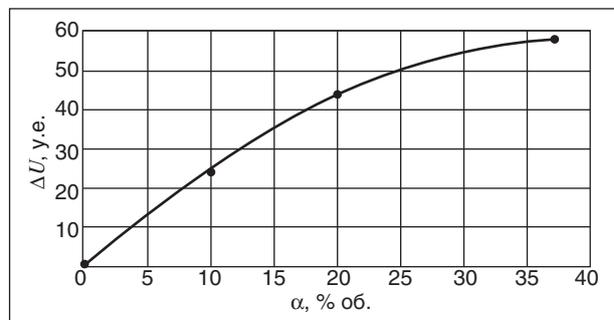


Рис. 2. Зависимость сигнала акустоэлектрического волноводного анализатора от суммарной концентрации углеводородов

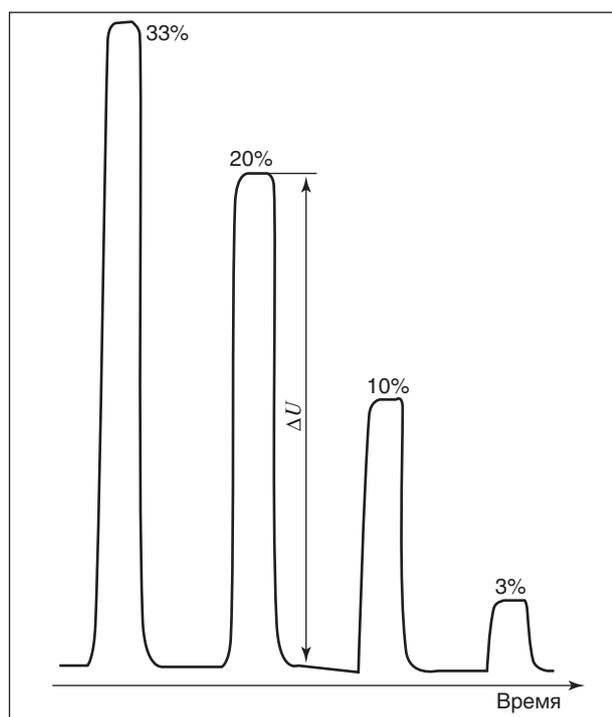


Рис. 3. Фрагмент диаграммы выходного сигнала акустоэлектрического волноводного анализатора суммарной концентрации углеводородов

Экспериментальная проверка акустоэлектрического детектора, выполненная путем подачи в поток воздуха, протекающего через детектор с постоянным объемным расходом по-

стоянных по объему проб (20 см³), смесей воздуха с метаном с различными концентрациями последнего, позволила получить зависимость сигнала детектора от объемной концентрации метана в воздухе (рис. 2). На этом рисунке по оси ординат отложены значения сигнала детектора ΔU в условных единицах. опыты проводились в диапазоне изменения концентрации метана в воздухе от 0,1 до 40% об. На рис. 3, в качестве примера, приведены сигналы детектора при различных объемных концентрациях метана в воздухе.

В анализаторе предусмотрена возможность линеаризации зависимости, показанной на рис. 2, в микропроцессоре.

Технические характеристики акустоэлектрического анализатора суммарной концентрации углеводородов в воздухе:

Напряжение в цепи U , В	9
Частота тока в цепи f , Гц	2580
Длина волновода l , мм	120
Объемный расход через анализатор Q , м ³ /ч	0,002
Диапазон измерений, % об. (по метану)	0–40
Порог чувствительности, % об.	0,1
Постоянная времени, с	3
Относительная погрешность измерений, %	±2

Литература

1. Фарзана Н. Г., Ильясов Л. В., Азим-заде А. Ю. Технологические измерения и приборы. — М.: Высшая школа, 1989. — 456 с.
2. Юнес Т. Акустотермический детектор для газовой хроматографии. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М.: МГУИЭ, 2003.
3. Патент РФ № 94716.
4. Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-23: Сб. трудов XXIII Междунар. науч. конф.: в 12 т. Т. 12. Секция 14, 15 / Под общ. ред. В. С. Балакирева. — Смоленск: РИО филиала ГОУВПО «МЭИ (ТУ)» в Смоленске, 2010. — 204 с.

A. V. Bondarev, A. P. Varlamov, and L. V. Ilyasov

Acoustoelectric Waveguide Analyzer of Total Hydrocarbons Concentration in Air

A new acoustoelectric waveguide analyzer was put forward. A mathematical model for operation of detector (a part of analyzer) and analyzer experimental proof results are presented.

Key words: *acoustoelectric waveguide analyzer, total hydrocarbons concentration in air, mathematical model, experimental proof.*