

horizontal slice of the optical method for the study of hydrodynamic connectivity collectors Tyugeev oilfield]. Uchenye zapiski AGNI [Scientists have notes AGNI], 2006, Vol. 4, pp. 11–17.

5. Burkhanov R. N., Valiullin I. V., Ismagilov O. Z., Gaynetdinov R. F. Primenenie opticheskogo metoda v geologo-promyslovykh tselyakh (na primere Yelginskogo mestorozhdeniya nefti) [Application of optical methods in geological and field Tse-models (for example Elginskogo Oil Field)]. Izvestiya VUZov, nefi i gaz, 2006, no. 1, pp. 16–23.

6. Gimatutdinov Sh. K., Shirkovskiy A. I. Fizika neftyanogo i gazovogo plasta [Physics of oil and gas reservoir]. Moscow, Nedra, 1982, 311 p.

7. Devlikamov V. V., Markhasin I. L., Babalyan G. A. Opticheskie metody kontrolya za razrabotkoy neftyanykh me-storozhdeniy [Optical methods of monitoring the development of oil deposits is less]. Moscow, Nedra, 1970, 160 p.

8. Ibatullin R. R., Ibragimov N. G., Takhautdinov Sh. F., Khisamov R. S. Uvelichenie nefteotdachi na pozdney stadii razrabotki mestorozhdeniy. Teoriya. Metody. Praktika [Increase oil recovery at late stages of deposits is less. Theory. Methods. Practice]. Moscow, Nedra-Biznestsentr, 2004, 292 p.

9. Konoplev Yu. V., Kuznetsov G. S., Lentev G. I. Geofizicheskie metody kontrolya razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy [Geophysical methods of monitoring the development of oil deposits is less]. Moscow, Nedra, 1986, 221 p.

10. Lysenko V. D. Innovatsionnaya razrabotka neftyanykh mestorozhdeniy [Innovative development of oil fields]. Moscow, Nedra-Biznestsentr, 2000, 516 p.

11. Lysenko V. D., Grayfer V. I. Razrabotka maloproduktivnykh neftyanykh mestorozhdeniy [Development of low-yield oil fields]. Moscow, Nedra, 2001, 564 p.

12. Sokolov L. A. Ispolzovanie krivykh svetopogloshcheniya nefi v protsesse dobychi nefi iz moshchnykh treshchinovatykh kollektorov [Using light absorption curves of oil in the process of oil production from fractured reservoirs powerful]. Neftepromyslovoe delo, VNIIOENG [Petroleum Engineering, VNIIOENG], 1974, no. 8, pp. 9–11.

13. Sokolov L. A., Chizhova L. N., Bagov R. N. Primenenie koeffitsienta svetopogloshcheniya nefi dlya kontrolya za protsessom smeshivayushchegosya vytesneniya [Application of the coefficient of light absorption of oil for monitoring the process of miscible displacement]. Neftepromyslovoe delo, VNIIOENG [Petroleum Engineering, VNIIOENG], 1974, no. 11, pp. 2–4.

14. Faniev R. D., Onitrienko V. P., Klyarovskiy G. K. Obosnovanie metodov intensivatsii razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy [Justification methods for intensifying the development of oil fields]. Moscow, Nedra, 1971, 148 p.

15. Cholovskiy I. P., Ivanova M. M., Gutman I. S. Neftegazopromyslovaya geologiya i gidrogeologiya zalezhey uglevodorodov [Gas geology and hydrogeology hydrocarbon]. Moscow, Neft i gaz, 2002, 399 p.

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИСУЛЬФАНОВ

Ахмедова Ю.И., ассистент

Астраханский государственный университет
414000, Российская Федерация, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1
E-mail: geologi2007@yandex.ru

При небольших изменениях термобарических параметров полисульфаны способны трансформироваться. В результате подобных геохимических процессов могут формироваться новые соединения, влияющие на фракционный и групповой состав углеводородных систем, на процессы переработки сырья, а также на компонентоотдачу, ассортимент и качество товарной продукции. В настоящее время

нет способов, позволяющих достоверно определять многие индивидуальные соединения, присутствующие в залежах. Геохимическое моделирование процессов в лабораторных условиях способствует идентификации путей и механизмов геохимических преобразований, происходящих в углеводородных системах и на технологических линиях процессов переработки высокосернистого углеводородного сырья. В процессе протекания геохимических реакций с участием полисульфанов получается широкий ассортимент разнообразных продуктов. Большинство реакций происходит при незначительных изменениях термобарических параметров и не требует создания специальных условий. Однако, необходимо учитывать, что в данных геохимических исследованиях в процессах участвовали менее стабильные препаративно полученные соединения, а не более устойчивые их природные аналоги. На процесс геохимического формирования полисульфанов оказывает влияние ряд факторов. В рамках поставленной задачи были установлены основные факторы влияния и произведено их геохимическое моделирование. Поэтому были проведены исследования элементной серы с различных точек отбора электрохимическим методом. В ходе проведения эксперимента экстрагировали серу апротонным органическим растворителем – ацетонитрилом. В результате проведения геохимических экспериментальных исследований была установлена зависимость степени экстрагирования полисульфанов от размера частиц элементной серы: чем больше измельченность серы, тем выше концентрация полисульфанов в полученном экстракте.

Ключевые слова: полисульфаны, термодинамические параметры, адсорбция, внутримолекулярные превращения, изомеризация

GEOCHEMICAL DESIGN OF TERMS OF FORMING OF POLYSALFANES

Akhmedova Yu. I.

Assistant

Astrakhan State University

1 Shaumyan sq., Astrakhan, Russian Federation, 414000

E-mail: Geologi2007@yandex.ru

At the small changes of thermobarical parameters of polysulfanes able to be transformed. As a result of similar geochemical processes new connections influencing on factious and group composition of the hydrocarbon systems can be formed, on the processes of processing of raw material, and also on assortment and quality of commodity products. Presently there are not methods, allowing for certain to determine many individual connections being in beds. The geochemical design of processes in laboratory terms assists authentication of ways and mechanisms of geochemical transformations what be going on in the hydrocarbon systems and on the technological lines of processes of processing of high-sulphureous hydrocarbon raw material. In the process of flowing of geochemical reactions the wide assortment of various products turns out with participation of polysulfanes. Most reactions take place at the insignificant changes of thermobarical parameters and does not require creation of the special terms. However, it is necessary to take into account that in these geochemical researches in processes less stable preparational participated the got connections, but not their more steady natural analogues. The row of factors has influence on the process of the geochemical forming of polysulfanes. Within the framework of the set problem the basic factors of influence were set and their geochemical design is produced. Studies of element sulphur from the different points of selection an electrochemical method were therefore undertaken. During realization of experiment extracted sulphur an aprotic organic solvent. As a result of realization of geochemical experimental researches dependence of degree of extracting of полисульфанов was set on

the size of particles of element sulphur : than more ground up of sulphur, the a higher concentration of полисульфанов is in the got extract.

Keywords: polysulfanes, thermodynamic parameters, adsorption, intramolecular transformations, isomerization

На процесс геохимического формирования полисульфанов оказывает влияние ряд факторов. В рамках поставленной задачи были установлены основные факторы влияния и произведено их геохимическое моделирование [1]. Поэтому были проведены исследования элементной серы с различных точек отбора электрохимическим методом. В ходе проведения эксперимента экстрагировали серу апротонным органическим растворителем – ацетонитрилом ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$) [2]. В качестве рабочих электродов использовали дисковый платиновый и стеклографитовый. В случае применения дискового платинового рабочего электрода на циклической вольтамперограмме на ветви окисления регистрировали волну при потенциале $E_{\text{па}} = 1,5$ В (потенциал окисления, зафиксированный на аноде), соответствующую полисульфанам, а на обратной ветви был отмечен пик восстановления протона при потенциале $E_{\text{пк}} = -0,2$ В (потенциал восстановления, зафиксированный на катоде) [3]. В случае использования стеклографитового рабочего электрода потенциалы окисления полисульфанов смещены. Таким образом, на циклической вольтамперограмме волна окисления полисульфанов была отмечена при потенциале $E_{\text{па}} = 1,4$ В. При этом на обратной ветви циклической вольтамперограммы не зафиксирован пик восстановления протона, подтверждающий присутствие полисульфанов в исследуемом экстракте. Поэтому в качестве рабочего электрода в дальнейшем целесообразным было использование дискового платинового электрода.

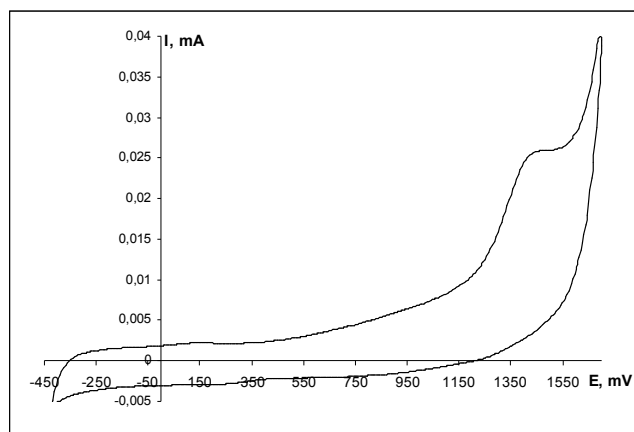


Рис. Циклическая вольтамперограмма окисления полисульфанов H_2S_n , содержащихся в экстракте в диметилформамиде с применением стеклографитового электрода, с концентрацией фонового электролита в электрохимической ячейке – 0,1 М перхлората тетрабутиламмония NBu_4ClO_4 , при использовании хлорсеребряного электрода сравнения $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

Таблица 1

**Геохимические исследования элементной серы
электрохимическим способом на содержание полисульфатов**

Проба серы	I_a , мм	q, ppm
Е 03	36	201,8
В 05	27	151,4
Т 01	55	308,3
В 04	40	224,5
Е 01	45	252,3

• где I_a (мм) – величина тока анодного пика при потенциале $E_{па} = 1,5$ В, соответствующего окислению полисульфатов; q (ppm) – количество полисульфатов в исследуемом экстракте; наименование проб соответствует точкам отбора после различных аппаратов на технологической линии производства серы:

• проба на выходе из Е 03 – конденсатора установки Клауса, в который поступают газы с температурой 325°C. В конденсаторе газы охлаждаются до 180 °С. Сконденсированная сера поступает в яму Т 01;

• проба на выходе из В 05 – коагулятора, служащего для улавливания сконденсированной серы, которая затем через два гидрозатвора поступает в серную яму Т 01. Проба на выходе из Т 01 – приемной ямы, представляющей собой полуподземный бетонный короб, оборудованный двумя взрывными предохранительными клапанами. И змеевиком обогрева для поддержания температуры жидкой серы. Из Т 01 сера перекачивается насосами по обогреваемому трубопроводу в яму дегазации серы Т 02;

• Проба на выходе из В 04 – коагулятора, предназначенного для сепарации капельной серы от газа за счет снижения скорости потока и отбойных сеток. Из В 04 технологический газ поступает на доочистку в отделение Сульфрин, а сера в приемную яму Т 01;

• проба на выходе из Е 01 – конденсатора, в трубное пространство которого поступают продукты термической реакции отделения Клаус, где они охлаждаются до температуры 169 – 200 °С. Сконденсированная сера через гидрозатворы по серопроводу выводится в яму суточного хранения Т 01.

Анализ экстракта полисульфатов в ацетонитриле позволил зафиксировать на циклической вольтамперограмме необратимый анодный пик при потенциале $E_{па} = 1,5$ В, соответствующий окислению высших полисульфатов. В некоторых пробах фиксировали пик при потенциале $E_{па} = 1,0$ В, соответствующий окислению низших полисульфатов. На вторичной ветви циклической вольтамперограммы был отмечен пик восстановления протона при потенциале $E_{пк} = -0,2$ В соответствует протону, что свидетельствует о присутствии полисульфатов при использовании дискового платинового электрода в качестве рабочего [4]. В случае стеклографитового электрода на ветви восстановления протон не фиксируется [5]. По величине анодного пика можно рассчитать содержание полисульфатов по предварительно построенной калибровочной зависимости. Полисульфаты считаются связанными сероводородом [6]. Причем, из общего их количества некоторая доля является потенциальным сероводородом, т.е. может легко распадаться на серу и сероводород. Обработка полученных результатов и последующий расчет содержания полисульфатов свидетельствуют о присутствии полисульфатов в сере в значительном количестве [7, 8].

Другим достоверным способом геохимического количественного определения содержания полисульфатов является спектрофотометрический метод

[9]. Для применения данного способа необходимо было установить концентрационную зависимость содержания полисульфанов от исходного количества элементарной серы. Современные спектрофотометры предназначены для количественного анализа широкого спектра веществ в природных и искусственных объектах, измерения параметров оптико-физических кинетических процессов. Основная область применения спектрофотометров: аналитические и испытательные лаборатории, осуществляющие государственный и производственный контроль безопасности и качества продукции, в том числе, фармацевтической, объектов окружающей среды, сырья, технологических процессов в химической и перерабатывающей промышленности, биологических жидкостей, а также для решения задач криминалистической и судебно-медицинской экспертизы. Устройство ультрафиолетовых спектрофотометров несколько проще по сравнению с инфракрасными спектрофотометрами. Для проведения анализов в представленной работе спектрофотометр СФ-103.

Таблица 2

**Зависимость концентрации полисульфанов в экстракте
в ацетонитриле от массы навески серы**

Масса серы, мг	Пик № 1		Пик № 2	
	λ , нм	D	λ , нм	D
10	265	1,42	300	1,57
20	255	1,45	298	1,54
30	260	1,41	297	1,44
40	254	1,39	300	1,40
50	260	1,40	300	1,39
60	265	1,58	295	1,69
70	257	1,40	298	1,41
80	260	1,38	297	1,53
90	258	1,48	300	1,47
100	265	1,46	298	1,50

где D – характеризует волну поглощения в данной области спектра; λ – длина волны в нм; пик № 1 соответствует растворимости серы в ацетонитриле, а пик № 2 – полисульфанам.

Известно, что процесс экстрагирования компонентов из твердых веществ зависит от ряда факторов [9]. К ним относят: температуру, время, природу экстрагента, степень измельченности вещества, механическое перемешивание во время экстрагирования [10]. В рамках настоящих геохимических исследований необходимо было установить влияние размеров частиц элементарной серы на время и степень экстрагирования полисульфанов с использованием апротонного растворителя [11]. Были проведены исследования образцов элементарной серы с различных точек отбора после установки Клауса (Е 03) и из предварительной ямы хранения товарной серы (Т 01). Предварительно серу просиванием через различные сита разделили на фракции, отличающиеся размером. Для проведения экспериментальных исследований были выбраны три фракции, отличающиеся определенным диаметром частиц: крупная, средняя и мелкая, соответствующая порошкообразному состоянию серы [12]. Навеску серы ($m = 1$ г) экстрагировали ацетонитрилом в течение 48 часов. Полученный экстракт полисульфанов анализировали электрохимическим методом [13].

Также были проведены исследования образцов газовой серы с различных точек отбора с целью установления взаимосвязи между степенью измельчения серы и временем экстракции полисульфатов. Результаты представлены на примере образцов серы непосредственно после установки Клауса (Е 03) и из предварительной ямы хранения товарной серы (Т 01).

Таблица 3

Влияние размеров частиц элементарной серы на время экстрагирования полисульфатов

Интервал измерения, ч	Интервал измерения, мин	Дчастиц = 5 ÷ 7 мм		Дчастиц = 1 ÷ 4 мм		Дчастиц < 1,0 мм, порошкообразная сера	
		Ia, мм	Q, ppm	Ia, мм	Q, ppm	Ia, мм	Q, ppm
Е 03							
1	10	16	89,7	16	89,7	17	95,3
	20	15	84,1	18	100,9	17	95,3
	30	17	95,3	18	100,9	19	106,5
	40	16	89,7	19	106,5	18	100,9
	50	18	100,9	19	106,5	17	106,5
	60	19	106,5	20	112,1	19	100,9
3	30	17	95,3	18	106,5	19	100,9
	60	19	106,5	20	112,1	19	100,9
	90	17	95,3	19	106,5	20	112,1
	120	18	100,9	22	123,3	21	117,7
	150	19	106,5	20	112,1	20	112,1
	180	18	100,9	20	112,1	21	117,7
24		20	112,1	23	128,9	25	140,2
48		25	139,9	29	162,6	32	179,4
Т 01							
1	10	22	123,3	24	134,6	25	139,9
	20	24	134,6	26	145,8	27	151,4
	30	25	139,9	26	145,8	30	168,2
	40	27	151,4	25	139,9	27	151,4
	50	26	145,8	27	151,4	28	157,0
	60	28	157,0	28	157,0	29	162,6
	3	30	25	139,9	26	145,8	30
	60	28	157,0	28	157,0	29	162,6
	90	27	151,4	26	145,8	29	162,6
	120	26	145,8	28	157,0	27	151,4
	150	27	151,4	27	151,4	31	173,4
	180	26	145,8	29	162,6	31	173,4
	24		30	168,2	34	190,6	38
48		39	218,6	43	241,0	47	260,4

В результате проведения геохимических экспериментальных исследований была установлена зависимость степени экстрагирования полисульфатов от размера частиц элементарной серы: чем больше измельченность серы, тем выше концентрация полисульфатов в полученном экстракте [14, 15]. Это обусловлено тем, что в процессе измельчения элементарной серы происходит разрыв связей в молекулах полисульфатов, которые адсорбированы на поверхности и в пористом пространстве газовой серы. Было также установлено,

что размеры серных частиц не влияют на время экстракции полисульфанов. Для подтверждения был проведен дополнительный электрохимический контроль в течение первого часа экстрагирования с интервалом в 10 минут; в течение 3 часов с интервалом в 30 минут, а также через 24 часа. С помощью циклической вольтамперограммы зафиксирован рост пика при потенциале $E_{pa} = 1,5$ В в течение указанных временных интервалов во всех пробах. Стабилизация значений наступала после 48 часов.

Таким образом, было произведено геохимическое моделирование, позволяющее более глубоко исследовать свойства полисульфанов, природу их формирования и условия, способствующие образованию и геохимической деструкции данных соединений.

Список литературы

1. Франкос Р. Геохимия и космохимия / Р. Франкос. – Москва, 1987. – 51 с.
2. Пентин Ю. А. Физико-химические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – Москва : Мир, 2003. – 560 с.
3. Манн Ч. Электрохимические реакции в неводных системах / Ч. Манн, К. Барнес. – Москва : Химия, 1984. – 480 с.
4. Органическая электрохимия / под ред. М. Бейзера, Х. Лунда. : пер. с англ. // под общ. ред. В. А. Петросяна, Л. Г. Феоктистова. – Москва : Химия, 1988. – Кн. 2. – 470 с.
5. Ленс Н. М. Геохимия циклической серы / Н. М. Ленс, П. Хулшоффб, Дж. С. Мидленбург // Основные способы превращений серы. – Лондон : IWA, 2000. – С. 12–18.
6. Галловэй С. П. Неорганическая химия / С. П. Галловэй, Д. Д. Докси, Дю Д. Фенски, С. Р. Уиллсон, Х. Янг. – 1994. – 453 с.
7. Грандберг И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – Москва : Дрофа, 2001. – 672 с.
8. Преч Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ю. Бюльманн, К. Афвольтер // Таблицы спектральных данных; пер. с англ. – Москва : Мир; БИНОМ. – Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
9. Реутов О. А. Органическая химия / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – Москва : МГУ, 1999. – 624 с.
10. Органические полисульфаны / Р. Стюдель, М. Кустос // Энциклопедия органической химии. – Саксес, 2005. – Т. 9. – С. 5403–5435.
11. Стюдель Р. Химия органических полисульфанов R_2S_n ($n > 2$) / Р. Стюдель // Химический обзор, 2002. – С. 102–108, 3905–3946.
12. Лаур П. Сера в органической и неорганической химии / П. Лаур, А. Сеннинг. – Нью-Йорк : издательство Маселя Деккера, 1982. – Т. 3. – 91 с.
13. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Г. Вяселев. – Москва : Мир, 2003. – 520 с.
14. Кленард Б. Л. Органическая химия полисульфанов / Б. Л. Кленард, Т. Дж. Миллер // Научный журнал, 1984. – С. 49–53, 1221–1225.
15. Мотт А. В. Синтез / А. В. Мотт, Г. Барани, 1984. – 657 с.

References

1. Frankos R. Geokhimiya i kosmokhimiya [Geochemistry and cosmochemistry]. – Moscow, 1987, 51 p.
2. Pentin Yu. A., Vilkov L. V. Fiziko-khimicheskie metody issledovaniya v khimii [Physico-chemical methods of research in chemistry]. Moscow, Mir, 2003, 560 p.
3. Mann Ch., Barnes K. Elektrokhimicheskie reaktsii v nevodnykh sistemakh [The electrochemical reactions in non-aqueous systems]. Moscow, Khimiya, 1984, 480 p.
4. Beyzera M., Lunda Kh. Organicheskaya elektrokhimiya [Organic electrochemistry]. Moscow, Khimiya, 1988, 470 p.

5. Lens N. M., Khulshoffb P., Midlenburg Dzh. S. Geokhimiya tsiklicheskoj sery [Geochemistry of cyclic sulfur]. Osnovnye sposoby prevrashcheniy sery [ADC's method of converting sulfur.], London, IWA, 2000, pp. 12–18.
6. Gallovej S. P., Doksi D. D., Fenski Dy D., Uillson S. R., Yang X. Neorganicheskaya khimiya [Inorganic Chemistry]. 1994, 453 p.
7. Grandberg I. I. Organicheskaya khimiya [Organic Chemistry]. Moscow, Drofa, 2001, 672 p.
8. Prech E., Byulmann Yu., Affolter K. Opredelenie stroeniya organicheskikh soedineniy [Determination of the structure of organic compounds]. Moscow, Mir, BINOM, 2006, 438 p.
9. Reutov O. A., Kurts A. L., Butin K. P. Organicheskaya khimiya [Organic chemistry]. Moscow, MGU, 1999, 624 p.
10. Organicheskie poliulfany [Organic poliulfany]. Saksess, R. B. King i Dzh. Uilley, 2005, Vol. 9, pp. 5403–5435.
11. Styudel, R. Khimiya organicheskikh polisulfanovR2Sn ($n > 2$) [Organic Chemistry polisulfanovR2Sn ($n > 2$)]. Khimicheskij obzor [Chemical Review], 2002, pp. 102–108, 3905–3946.
12. Laur P., Senning A. Sera v organicheskoy i neorganicheskoy khimii [Sulfur in organic and inorganic chemistry]. New-York, Maselya Dekkera, 1982, Vol. 3, 91 p.
13. Budnikov G. K., Maystrenko V. N., Vyaselev M. G. Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza [Foundations of modern electrochemical analysis]. Moscow, Mir, 2003, 520 p.
14. Klenard B. L., Millerr T. Dzh. Organicheskaya khimiya polisulfanov [Organic Chemistry polysulfane]. Nauchnyy zhurnall, 1984, pp. 49–53, 1221–1225.
15. Mott A. V., Barani G. Sintez [Synthesis]. 1984, 657p.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Мерчева Валентина Сергеевна, кандидат технических наук, доцент

Астраханский государственный университет
414000, Российская Федерация, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1
E-mail: geologi2007@yandex.ru

Серебряков Олег Иванович, доктор геолого-минералогических наук, профессор

Астраханский государственный университет
414000, Российская Федерация, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1
E-mail: geologi2007@yandex.ru

По аналогии с химической классификацией нефтей (по Ал.А. Петрову), газовые конденсаты также можно разделить на четыре основных химических типа: А¹, А², Б², Б¹ (на примере газовых конденсатов Ямала и смежных районов Западной Сибири). Тип А¹ соответствует алкановым газовым конденсатам и по своему углеводородному составу близок к соответствующим алкановым нефтям. Типы А² и Б относятся к нафтеновым конденсатам, поскольку в их составе содержится более 50 % нафтеновых углеводородов. В конденсатах типа А² количество нафтенов составляет 60–70 %, увеличиваясь до 75 % в конденсатах Б² и достигая 80–90 % в конденсатах химического типа Б¹. Более того, нафтеновые газовые конденсаты типа Б² и Б¹ подразделяются в зависимости от преобладания в них структур различных химических