ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДРЕНАЖНЫХ ВОД УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНА МЕТОДОМ МНОЖЕСТВЕННОГО РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА

OPTIMIZATION OF DRAIN WATERS CHEMICAL COMPOSITION FOR NAPHTHA HYDROTREATER BY MULTIPLE REGRESSION ANALYSIS METHOD

О. А. Насибуллина
Oksana A. Nasibullina

Уфимский государственный
нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация

Ufa State Petroleum
Technological University,
Ufa, Russian Federation

При анализе результатов научных исследований часто возникают ситуации, когда функция отклика зависит от нескольких факторов. В этих случаях для нахождения параметров моделей используют множественный линейный регрессионный анализ. В статье рассмотрен данный метод анализа, применяемый для системы гидроочистки бензина. Химический состав дренажных вод представлен с помощью множественного регрессионного анализа. При помощи регрессионного анализа выявлены компоненты состава дренажных вод, оказывающие основное влияние на коррозию элементов установки гидроочистки бензина. Для достижения поставленной цели:

1. Проведен множественный регрессионный анализ компонентов, присутствующих в дренажных водах;
2. На основании определения наиболее агрессивных компонентов был произведен подбор ингибитора или нейтрализатора, наиболее эффективно подавляющего коррозионные процессы в данных условиях эксплуатации установки гидроочистки бензина. Для уменьшения количества переменных в регрессионной модели использовался их пошаговый отбор.

В результате множественного регрессионного анализа выявлено, что дренажные воды нефтеперерабатывающего завода содержат следующие компоненты: Fe, Cl, NH_4 , S_2 . Множественный регрессионный анализ для аддитивной модели показал, что параметры Cl, NH_4 являются для данной модели незначимыми, то есть не влияют на разрушение металла реактора, где происходят каталитические реакции гидрирования бензина, и выявлено, что агрессивность среды зависит только от показателя pH и содержания серы.

Исследуемые дренажные воды имеют щелочной характер, для их нейтрализации возможно использование солей «слабой» угольной кислоты. Применение данного способа не только более безопасно в техническом и экологическом планах, но и более экономично с точки зрения затрат на нейтрализацию.

When analyzing the results of scientific research, situations often arise where the response function depends on several factors. In these cases, multiple linear regression analysis is used to find model parameters. The article considers this method of analysis used for the naphtha hydrotreating system. The drain water chemical composition is represented by multiple regression analysis. With the help of regression analysis, the components of the drainage water composition were revealed, which have a major influence on the corrosion of the elements of the naphtha hydrotreater. To achieve this goal:

Ключевые слова

регрессионный анализ,
дисперсионный анализ,
гидроочистка бензина,
коррозия,
значимые параметры модели,
дренажные воды,
корреляционная матрица

Key words

regression analysis, dispersive
analysis, naphtha hydrotreating,
corrosion, significant parameters
of model, drain waters,
correlation matrix

1. A multiple regression analysis of the drain water components was carried out;

2. Based on the definition of the most aggressive components, an inhibitor or neutralizer was selected which most effectively suppresses corrosion processes under the given operating conditions of the naphtha hydrotreater. To reduce the number of variables in the regression model, their step-by-step selection was used.

As a result of multiple regression analysis, it was revealed that the drain waters of the refinery contain the following components: Fe, Cl, NH_4 , S_2 . Multiple regression analysis for the additive model has shown that the parameters of Cl, NH_4 are insignificant for this model. That is they do not affect the destruction of the reactor metal where the catalytic naphtha hydrotreating takes place. It is revealed that the aggressiveness of the medium depends only on the pH and sulfur content.

The drain waters under investigation are of an alkaline character, neutralization of salts with «weak» carbonic acid is possible. The use of this method is not only safer in the technical and environmental aspects, but also more economical in terms of the cost of neutralization.

Множественный регрессионный анализ — это метод установления зависимости одной переменной от двух или более независимых переменных, в то время как зависимая переменная должна быть непрерывной.

При анализе результатов научных исследований часто возникают ситуации, когда функция отклика зависит от нескольких факторов [1]. В этих случаях для нахождения параметров моделей используют множественный линейный регрессионный анализ. При этом модель находят в виде аддитивной

$$Y = a + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 \dots b_n \cdot x_n, \quad (1)$$

или в виде мультипликативной модели («производственной функции»)

$$Y = a \cdot x_1^{b_1} \cdot x_2^{b_2} \cdot x_3^{b_3} \dots x_n^{b_n}. \quad (2)$$

Последнее уравнение приводится к линейному виду с помощью логарифмирования. Следует отметить, что входящие в модель независимые переменные могут быть произвольными функциями.

Множественный регрессионный анализ является достаточно сложной для интерпретации процедурой. Перед проведением множественного регрессионного анализа решаются две задачи: наличия в модели свободного члена (Constant in Model) и мультиколлинеарности векторов независимых переменных.

Первая задача решается из физических предположений об анализируемом процессе. Чаще всего, но далеко не всегда, наилучшие результаты дают модели без свободного члена.

Для решения проблемы мультиколлинеарности используется корреляционная матрица (Correlation Matrix), в которую заносятся коэффициенты парной корреляции для векторов независимых переменных [2, 3]. Если между некоторыми векторами обнаружится высокая степень корреляции (в современных пакетах более 0,5), то выясняют причину ее возникновения и, как правило, исключают один из таких векторов из модели.

Перед проведением множественного регрессионного анализа часто проводится проверка на нормальность выборок изучаемых факторов. При несоответствии выборочных распределений нормальному закону проводят преобразование данных. Наиболее часто используются следующие виды преобразований [4]:

— обратная величина ($x_1 = \frac{1}{x}$);

— обратное значение квадратного корня ($x_1 = \frac{1}{\sqrt{x}}$);

— логарифмическое преобразование ($x_1 = \lg x$ или $x_1 = \lg(x \pm a)$).

На предприятии по гидроочистке бензина был произведен забор дренажных вод, который производился ежемесячно в течение 2 лет. Результаты химического анализа дренажных вод приведены в таблице 1.

При помощи регрессионного анализа можно выявить основные компоненты состава дренажных вод, оказывающих основное влияние на коррозию элементов установки гидроочистки бензина. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

Таблица 1. Химический анализ пластовой воды месторождения

№	pH	Fe ²⁺	Cl, мг/л	NH ₄ , %	S ₂ , %
1	8,1	8,72	378,4	0,173	0,242
2	8,2	1,86	66	0,162	0,4976
3	8,4	1,72	54,8	0,432	0,568
4	8,1	5,3	76,53	0,2196	0,32
5	8,3	12,4	66,7	0,1728	0,3
6	8,3	3,12	318,1	0,165	0,306
7	8,0	2,2	176,2	0,212	0,2854
8	8,6	2,1	250,6	0,2952	0,4227
9	8,7	0	259,8	0,18	0,582
10	8,1	2,02	280,8	0,216	0,7136
11	8,3	2,84	723,2	0,18	0,6016
12	7,8	2,26	379,1	0,072	0,464
13	8,1	8,6	366,4	0,160	0,242
14	8,3	1,9	70	0,162	0,5198
15	8,5	2,0	170	0,21	0,431
16	8,2	4,49	78,2	0,218	0,33
17	8,3	3,21	66,7	0,18	0,312
18	8,2	3,13	320,4	0,185	0,345
19	8,0	2,2	180,56	0,245	0,301
20	8,5	2,21	245,7	0,278	0,4007
21	8,6	0,56	270,5	0,175	0,602
22	8,3	2,75	278,5	0,205	0,541
23	8,2	2,78	701,4	0,19	0,546
24	7,9	2,17	398,6	0,089	0,56

1. Провести множественный регрессионный анализ компонентов, присутствующих в дренажных водах;

2. На основании определения наиболее агрессивных компонентов подобрать ингибитор или нейтрализатор, наиболее эффективно подавляющий коррозионные процессы в данных условиях эксплуатации установки гидроочистки бензина.

Для уменьшения количества переменных в регрессионной модели используют пошаговый отбор переменных [5–8]. Сущность этого метода заключается во введении в модель

(Forward Selection) или исключения из нее векторов независимых переменных (Backward Selection). В качестве критерия отбрасывания незначимой переменной используется F-отношение Фишера. По умолчанию его значение современными пакетами устанавливается равным 4, что примерно соответствует доверительной вероятности, равной $P_d \approx 95\%$ [2].

После проведения множественного регрессионного анализа для аддитивной модели с константой и без константы была произведена оценка значимости коэффициентов модели (таблицы 2 и 3).

Таблица 2. Дисперсионный анализ с константой

Параметр	Оценка	Стандартная ошибка	T-статистика	Уровень значимости, P
pH	-0,1311	4,4892	-0,0292	0,9774
Cl	-0,0008	0,0059	-0,1299	0,8998
NH ₄	-3,1269	14084	-0,2221	0,8299
S ₂	-13,3079	7,0697	-1,8824	0,0965

Таблица 3. Дисперсионный анализ без константы

Параметр	Оценка	Стандартная ошибка	T-статистика	Уровень значимости, P
pH	1,3222	0,4573	2,8909	0,0179
Cl	-0,0008	0,0056	-0,1471	0,8863
NH ₄	-4,7695	12479	-0,3822	0,7112
S ₂	-13,5124	6,6828	-2,0219	0,0739

Исходя из параметров величины уровня значимости (P-Valio) выбираем модель без константы. И далее все расчеты ведем по модели без константы.

Для дальнейшего регрессионного анализа был произведен расчет корреляционной матрицы. При этом производилась оценка значения коэффициента корреляции близкого единице. Для данной аддитивной модели таким параметром стал аммиак (таблица 4).

Из таблицы 4 видно, что максимальное значение величины в корреляционной матрице (по абсолютной величине) имеет аммиак, поэтому содержание в дренажных водах аммиака не влияет на скоростные показатели коррозии, параметр NH_4 можно исключить из данной модели.

В результате проведенного анализа было произведено исключение незначимого параметра NH_4 , поэтому необходимо произвести перерасчет регрессионной модели, исключая данный параметр. Результаты представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, помимо исключения незначимого параметра аммиака, компьютерная программа предлагает исключить компонент хлора как незначимый параметр, от которого не зависят скоростные показатели коррозии. Окончательная модель зависимых и независимых переменных имеет вид.

$$\text{Fe} = -14,21110 \cdot S + 1,21421 \cdot \text{pH}. \quad (3)$$

В результате множественного регрессионного анализа выявлено следующее.

1. После проведения регрессионного анализа для аддитивной модели с константой и без константы была произведена оценка значимости коэффициентов модели. Исходя из параметров величины уровня значимости (P-Valio) выбрана модель без константы.

2. Максимальное значение величины в корреляционной матрице (по абсолютной величине) имеет аммиак, поэтому содержание в дренажных водах аммиака не влияет на скоростные показатели коррозии, параметр NH_4 можно исключить из данной модели.

Таблица 4. Корреляционная матрица для оценки коэффициентов

	pH	Cl	NH_4	S
pH	1,0000	-0,4218	-0,6290	-0,4566
Cl	-0,4218	1,0000	0,4562	-0,3395
NH_4	-0,6290	0,4562	1,0000	-0,2920
S	-0,4566	-0,3395	-0,2920	1,0000

<ul style="list-style-type: none"> Множественная регрессия – Fe(исключаем NH_4) Зависимая переменная: Fe Независимая переменная: <ul style="list-style-type: none"> S Cl ph <p>R-квадрат = 72,5265 процентов R-квадрат (скорректированный на d.f.) = 70,029 процента Стандартная ошибка Est. = 2,81354 Средняя абсолютная погрешность = 1,97142 Статистика Дурбина-Ватсона = 1,93474 Остаточная автокорреляция запаздывания = 0,00101245</p> <p>Пошаговый регресс Метод: обратный выбор P-to-enter: 0,05 P-to-remove: 0,05 Шаг 0: 3 переменных в модели. 10 d.f. Для ошибки. R-квадрат = 72,53 % Скорректированный R-квадрат = 64,29 % MSE = 8,70671 Шаг 1: Удаление переменной Cl с P-to-remove = 0,974719 2 переменных в модели. 11 d.f. Для ошибки. R-квадрат = 72,53 % Скорректированный R-квадрат = 67,53 % MSE = 7,91602 Выбрана окончательная модель.</p>					
		Стандартная	T		
Параметр	Оценка	Ошибка	Статистика	Уровень значимости	
S	-14,2111	5,6539	-2,51351	0,0288	
ph	1,21421	0,317995	3,81832	0,0029	
Источники	Сумма квадратов	Df	Средний квадрат	F-коэффициент	Уровень значимости
Модель	229,871	2	114,935	14,52	0,0008
Остаток	87,0763	11	7,91602		
Итого	316,947	13			

Рисунок 1. Корреляционная матрица и регрессионная модель

3. В результате проведения пошагового регрессионного анализа, используя Backward Selection по уровню F-отношения равному четырем, компьютер сам исключил незначимый параметр Cl, который не оказывает влияние на зависимую переменную.

Выводы

Дренажные воды нефтеперерабатывающего завода содержат следующие компоненты: Fe, Cl, NH_4 , S_2 . Множественный регрессионный анализ для аддитивной модели показал, что параметры Cl и NH_4 являются

для данной модели незначимыми, то есть не влияют на разрушение металла реактора, где происходят каталитические реакции гидрирования бензина, и выявлено, что агрессивность среды зависит только от pH и содержания серы.

Исследуемые дренажные воды имеют щелочной характер, для их нейтрализации возможно использование солей «слабой» угольной кислоты [9–11]. Применение данного способа не только более безопасно в техническом и экологическом планах, но и более экономично с точки зрения затрат на нейтрализацию.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гареев А.Г. Основы обработки и визуализации экспериментальных данных. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2004. 81 с.
2. Хлесткина Н.М., Гареев А.Г. STATGRAPHICS 3.0. Работа в среде интегрированной системы математических и графических процедур обработки случайных величин методом прикладной статистики. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1996. 110 с.
3. Гареев А.Г., Абдуллин И.Г. Математическая обработка результатов лабораторных работ с использованием ЭВМ. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1995. 16 с.
4. Гареев А.Г., Ризванов Р.Г., Насибуллина О.А. Коррозия и защита металлов в нефтегазовой отрасли. Уфа: Гилем, 2016. 352 с.
5. Abdullin I.G., Gareev A.G. Corrosion-Fatigue Durability of Pipe Steel in Carbonate-Bicarbonate Media // Физико-химическая механика материалов. 1993. Т. 29, № 5. С. 97–98.
6. Гареев А.Г., Насибуллина О.А., Ибрагимов И.Г. Оценка работоспособности труб, имеющих дефекты коррозионного происхождения // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. Вып. 2 (104). С. 126–136.
7. Насибуллина О.А. Разработка метода оценки остаточного ресурса в рамках модели развития множественных трещин магистрального газопровода // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. Вып. 2 (104). С. 117–127.
8. Насибуллина О.А., Гареев А.Г. Разработка метода оценки остаточного ресурса магистральных газопроводов, имеющих дефекты коррозионного происхождения // Нефтегазовое дело. 2016. Т. 14, № 2. С. 174–178.
9. Фаритов А.Т., Рождественский Ю.Г., Ямщикова С.А., Минниханова Э.Р., Тюсенков А.С. Совершенствование метода линейного поляризационного сопротивления для испытаний ингибиторов коррозии стали // Металлы. 2016. № 6. С. 36–43.
10. Tyusenkov A.S. Chemical Resistance of Steel 13CrV (rus. 13ХФА) // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2017. Vol. 52. Issue 4. P. 766–772.
11. Повышение безопасности эксплуатации газонефтепроводов в условиях коррозионно-механических воздействий / А.Г. Гареев, М.В. Чучкалов, П.В. Климов, О.А. Насибуллина. СПб.: Недра, 2012. 220 с.

REFERENCES

1. Gareev A.G. *Osnovy obrabotki i vizualizatsii eksperimental'nykh dannykh* [Fundamentals of Processing and Visualization of the Experimental Datas]. Ufa, UGNTU Publ., 2004. 81 p. [in Russian].
2. Khlestkina N.M., Gareev A.G. *STATGRAPHICS 3.0. Rabota v srede integrirovannoi sistemy matematicheskikh i graficheskikh protsedur obrabotki sluchainykh velichin metodom prikladnoi statistiki*. [STATGRAPHICS 3.0. Work in the Environment of an Integrated System Of Mathematical and Graphic Procedures for Processing Random Variables by the Method of Applied Statistics.]. Ufa, UGNTU Publ., 1996. 110 p. [in Russian].
3. Gareev A.G., Abdullin I.G. *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov laboratornykh rabot s ispol'zovaniem EVM*. [Mathematical Processing of Laboratory Results Using Computers]. Ufa, UGNTU Publ., 1995. 16 p. [in Russian].
4. Gareev A.G., Rizvanov R.G., Nasibullina O.A. *Korroziya i zashchita metallov v neftegazovoi otrasli*. [Corrosion and Protection of Metals in the Oil and Gas Industry]. Ufa, Gilem Publ., 2016. 352 p. [in Russian].
5. Abdullin I.G., Gareev A.G. Corrosion-Fatigue Durability of Pipe Steel in Carbonate-Bicarbonate Media. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov — Physicochemical Mechanics of Materials*, 1993, Vol. 29, No. 5, pp. 97–98.
6. Gareev A.G., Nasibullina O.A., Ibragimov I.G. Otsenka rabotosposobnosti trub, imeyushchikh defekty korrozionnogo proiskhozhdeniya [Evaluation of the Performance of Pipes with Corrosion Defects]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2016, Issue 2 (104), pp. 126–136. [in Russian].
7. Nasibullina O.A. Razrabotka metoda otsenki ostatocnogo resursa v ramkakh modeli razvitiya mnozhestvennykh treshchin magistral'nogo gazoprovoda [Elaboration of a Method to Estimate the Residual Life of a Trunk Gas Line Using the Model of Multiple Cracks Development]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2016, Issue 2 (104), pp. 126–136. [in Russian].
8. Nasibullina O.A., Gareev A.G. Razrabotka metoda otsenki ostatocnogo resursa magistral'nykh gazoprovodov,

imeyushchikh defekty korrozionnogo proiskhozhdeniya [Development of the Method of the Gas Pipeline Residual Service Life Estimation, Having Defects of Corrosion Origin]. *Neftegazovoe delo — Petroleum Engineering*, 2016, Vol. 14, No. 2, pp. 174–178. [in Russian].

9. Faritov A.T., Rozhdestvenskii Yu.G., Yamshchikova S.A., Minnikhanova E.R., Tyusenkov A.S. Sovershenstvovanie metoda lineinogo polarizatsionnogo soprotivleniya dlya ispytaniy inhibitorov korrozii stali [Improvement of the Linear Polarization Resistance Method for Testing Corrosion Inhibitors of Steel]. *Metally — Metals*, 2016, No. 6, pp. 36–43. [in Russian].

10. Tyusenkov A.S. Chemical Resistance of Steel 13CrV (rus. 13ХФА). *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2017, Vol. 52, Issue 4, pp. 766–772.

11. Gareev A.G., Chuchkalov M.V., Klimov P.V., Nasibullina O.A. *Povyshenie bezopasnosti ekspluatatsii gazonefteprovodov v usloviyakh korrozionno-mekhanicheskikh vozdествii* [Improving the Safety of Gas and Oil Pipelines Operation under Corrosion-Mechanical Conditions]. Saint-Petersburg, Nedra Publ., 2012. 220 p. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ ABOUT THE AUTHOR

Насибуллина Оксана Алексеевна, канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология нефтяного аппаратостроения», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Oksana A. Nasibullina, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Petroleum Technology Equipment Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: ksu33@bk.ru