

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№1 (54) 2008

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

Э. А. БАКИРОВ

К. С. БАСНИЕВ

А. И. ВЛАДИМИРОВ

А. И. ГРИЦЕНКО

А. Н. ДМИТРИЕВСКИЙ

О. Н. КУЛИШ

А. Л. ЛАПИДУС

Н. А. МАХУТОВ

И. И. МОИСЕЕВ

В. А. ХАВКИН

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

СОДЕРЖАНИЕ

КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

10-ЛЕТНИЙ ЮБИЛЕЙ ВЫХОДА В СВЕТ
ПЕРВОГО НОМЕРА ЖУРНАЛА 3

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Н. Я. Виноградова, Л. А. Гуляева, В. А. Хавкин
О СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ
ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ 4

ИССЛЕДОВАНИЯ

Ю. М. Ганеева, Д. А. Халикова, Т. Н. Юсупова
К ВОПРОСУ О КЛАССИФИКАЦИИ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ 10

А. Г. Олтырев, И. М. Колесников, С. И. Колесников
КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ КОКСА НА КАТАЛИЗАТОРАХ
УСТАНОВКИ Л-35-11/300 14

С. В. Крупин, Г. В. Булидорова, Л. В. Кирич
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ
НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА
НА ОСНОВЕ СИЛИКАТСОДЕРЖАЩИХ
МАТЕРИАЛОВ 17

В. И. Малыхин, И. К. Русанова
ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ДАРСИ
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ
ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИИ В ПОЛЕ
ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ 21

Н. М. Алыков, М. Н. Котельникова, Н. В. Золотарева (Казанцева),
С. Н. Фидурова
ИЗУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДИЭТАНОЛАМИН,
ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ
И ПРОДУКТЫ ИХ РАЗРУШЕНИЯ 23

ЭКОЛОГИЯ

И. П. Бреус, С. А. Неклюдов, Р. Х. Хузиахметов, В. А. Бреус,
Л. И. Хохлова, Н. Т. Картель
МОНИТОРИНГ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОЧВ,
ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЯНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ
(ОБЗОР).
ЧАСТЬ 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ
НЕФТЯНЫМИ И ТОПЛИВНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ 30

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

И. Л. Евстафьев

УЧЕТ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ
ПОДВОДНЫХ ДОБЫЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ
В ЗАМЕРЗАЮЩИХ МОРЯХ 39

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

С. К. Евлахов, Н. А. Козобкова

СРЕДСТВА УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ НЕФТИ.
ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ ОАО «АК «ТРАНСНЕФТЬ» 42

С. П. Макаров, А. Д. Прохоров, Н. С. Челинцев,
С. Н. Челинцев, Я. Хуухтанен

ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИМЕНЕНИЯ
ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНОЙ ПРИСАДКИ NESADD-447
ПРИ ТРУБОПРОВОДНОМ ТРАНСПОРТЕ ДИЗЕЛЬНЫХ
ТОПЛИВ 44

ОБОРУДОВАНИЕ

В. Ф. Шаякберов, М. В. Голубев

К ВОПРОСУ СРАВНЕНИЯ РАБОЧИХ ХАРАКТЕРИСТИК
УСТАНОВОК ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СБРОСА ВОДЫ
В ТРУБНОМ ИСПОЛНЕНИИ
НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ОАО «АНК «БАШНЕФТЬ» 47

ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ТЕХНИЧЕСКИЙ НАДЗОР

Н. И. Юсупова, К. Р. Еникеева

ПОДДЕРЖКА ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ
ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПАСПОРТОВ БЕЗОПАСНОСТИ
ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА 50

В. И. Марон

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ,
МИНИМИЗИРУЮЩЕЕ РИСК
ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ АВАРИЙ 58

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА
ЗА 2007 ГОД 61

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

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

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

№1⁽⁵⁴⁾ 2008

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

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

ISSN 1815-2600

Подписной индекс в каталоге агентства
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

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

Материалы авторов
не возвращаются

10-летний юбилей выхода в свет первого номера журнала

Научно-технологический журнал «Технологии нефти и газа» издается с 1998 года. Первоначальное название журнала «Наука и технология углеводородов» отражало его профессиональную направленность и желание объединить информацию по теоретическим и прикладным исследованиям, относящимся ко всем видам углеводородного сырья. Однако развитие журнала показало, что «портфель» редакции касается в большей степени проблем нефтегазового комплекса. В этой связи журнал «Наука и технология углеводородов» был переименован и с 2004 года стал выходить под новым названием «Технологии нефти и газа».

Журнал «Технологии нефти и газа» является одним из немногих мультидисциплинарных научных изданий нефтегазового комплекса, в котором отражаются последние достижения отраслей, публикуются статьи крупных ученых, преподавателей и научных сотрудников, производственников, аспирантов, магистрантов и студентов высших учебных заведений. Приоритет в журнале отдается перспективным научным разработкам и возможным направлениям исследований, новым технологиям, обсуждению опыта действующих предприятий, проблемным и дискуссионным материалам, касающимся развития преимущественно нефтегазовых отраслей. Рассматриваются в комплексе высокие технологии и фундаментальные проблемы устойчивого развития нефтегазового комплекса России, в том числе научно-технологические, организационно-управленческие, финансово-экономические, промышленная безопасность техногенных объектов повышенной опасности, другие взаимосвязанные вопросы. Проводится регулярный анализ современного состояния и перспектив развития отечественного и мирового топливно-энергетического комплекса. Специальный блок журнала посвящен известиям секции нефти и газа Российской академии естественных наук. Журнал представляет материалы научно-технических конгрессов и выставок нефтегазового профиля.

К своему 10-летию юбилею журнал, имея недолгую историю, прочно занимает часть информационного пространства в масштабном и многогранном нефтегазовом комплексе. Деятельность журнала отмечена многочисленными грамотами и благодарностями. Несмотря на наличие многих журналов нефтегазового профиля, журнал «Технологии нефти и газа» отличается научной и технологической направленностью, широтой охвата проблем. Со временем журнал в большей степени укрепил статус научного издания. В науч-

но-редакционный совет журнала входят ведущие ученые и специалисты нефтегазовой области.

Главной и одной из самых сложных задач журнала остается объединение профессионального сообщества. За прошедшие десять лет выпущены 52 номера журнала, опубликовано более 800 статей. В том числе специальные тематические издания, посвященные юбилеям ОАО «Астраханьгазпром», Российской государственной академии тонкой химической технологии — МИТХТ, секции нефти и газа Российской академии естественных наук, Всероссийского научно-исследовательского института нефтеперерабатывающей промышленности — ВНИИ НП. Редакция старается представлять в журнале информацию по всем сегментам нефтегазового комплекса.

Журнал доказал свою компетентность и независимость в оценках, чем завоевал доверие и популярность у читателей. Содержание журнала позволяет читателям быть постоянно в курсе событий, происходящих в динамично развивающихся и дополняющих друг друга сферах в нефтегазовых и смежных областях науки и производства. Во многих случаях наши читатели первыми узнают о самых интересных и новых достижениях. Постоянный рост подписки на журнал свидетельствует о повышении уровня его востребованности.

В планах издания на ближайшее время много интересных проектов — новые рубрики, новые темы. Важное место в публикациях наряду с техническими аспектами предполагается отводить обсуждению новых нормативных актов и практике их применения, изменениям в законодательстве, вопросам промышленной безопасности, финансово-экономическим и юридическим проблемам. В центре внимания публикаций останется достоверная и актуальная информация по различным аспектам функционирования отраслей нефтегазового комплекса.

Своими достижениями журнал обязан прежде всего интеллекту и творческой активности своих авторов. Выражаем авторам и читателям искреннюю благодарность за внимание и интерес, проявленный к нашему изданию, за поздравления в связи с юбилеем журнала.

Журнал «Технологии нефти и газа» стабильно выходит в свет и осуществляет важную и необходимую специалистам нефтегазовых и смежных отраслей просветительскую миссию. Публикуемые материалы рассчитаны на широкий круг читателей и открыты для дискуссии в рамках рассматриваемых проблем.

Б. П. Туманян

О современных технологиях глубокой гидроочистки дизельных топлив

Н. Я. Виноградова, Л. А. Гуляева, В. А. Хавкин
ОАО «ВНИИ НП»

В 2005 г. Европейской комиссией во всех странах ЕЭС введена новая спецификация на содержание серы в дизельном топливе — менее 10 мг/кг (дизельное топливо с ультранизким содержанием серы — «ULSD» — ultra-low-sulfur diesel). В перспективе (к 2010 г.) весь дизельный транспорт будет переведен на дизельное топливо практически с нулевым содержанием серы — «NZSD» (near-zero-sulfur diesel). Дополнительно к указанному нормативу выдвигается также комплекс требований к содержанию полициклических ароматических углеводородов, плотности, температуре выкипания 95% об. фракции, цетановому числу.

К настоящему времени зарубежные нефтеперерабатывающие компании реконструировали имеющиеся и ввели в эксплуатацию новые мощности гидроочистки для выработки дизельного топлива с содержанием остаточной серы 350 мг/кг. Промышленный опыт эксплуатации этих установок показывает, что при давлении 5 МПа и объемной скорости 2 ч^{-1} после некоторого совершенствования технологии и использования более активных катализаторов на них можно получать дизельное топливо с содержанием серы 50 ppm, а при объемной скорости $1,5 \text{ ч}^{-1}$ — топливо, содержащее 30 мг/кг серы.

Выполнение комплекса требований, сопутствующих спецификации по сере (10 мг/кг), включая требования к содержанию ароматических углеводородов, плотности, температуре выкипания 95% об. фракции и цетановому числу, является более трудной задачей по сравнению с выполнением требования только по содержанию серы. В первую очередь такая ситуация обусловлена сложным составом сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях и их различным поведением в процессе гидроочистки. Все наименее реакционноспособные соединения серы связаны с полициклическими ароматическими углеводородами. Наличие полициклических ароматических углеводородов во всех потенциальных видах сырья свидетельствует о необходимости совместного решения проблемы по глубокому гидрообессериванию и гидрированию. Селективное гидрирование полициклических ароматических углеводородов до моноароматических позволяет повысить цета-

новое число на 12 пунктов, а температуру конца кипения уменьшить на 13°C . Раскрытие одного или двух нафтенных колец в процессе гидрирования позволяет дополнительно повысить цетановое число еще на несколько пунктов.

Анализ ситуации показывает, что из всех альтернативных вариантов решения проблемы мировая практика на первое место выдвинула прием, основанный на резком повышении активности и селективности катализаторов гидроочистки в сочетании с технологическими мероприятиями, обеспечивающими поддержание высокой активности катализатора в течение всего цикла его работы. В случае если технология позволяет снизить содержание серы и азота до требуемого уровня, процесс глубокой очистки комбинируется с глубокой деароматизацией очищенного сырья на катализаторах, содержащих в своем составе благородный металл.

За рубежом разработано несколько вариантов процесса производства топлива «ULSD». Основные их отличия заключаются в применяемых катализаторах; условиях ведения процесса, зависящих от качества перерабатываемого сырья; запатентованных конструкциях внутренних устройств реакторов; способах утилизации тепла и энергии.

Альянс фирм *ABB Lummus Global Inc.*, *Criterion Catalyst Company L.P.*, и *Shell Global Solutions (SynAlliance)* предлагает Syn-технология, которая обеспечивает максимальный выход дистиллятов при выработке дизельного топлива с очень низким содержанием серы, с улучшением цетанового числа, уменьшением плотности, снижением содержания ароматических соединений, уменьшением температуры отгонки 95% продукта (T95) [1–7]. В Syn-технологии сочетаются процессы SynHDS (глубокое гидрообессеривание) и SynShift/SynSat (повышение цетанового числа, насыщение ароматических углеводородов, уменьшение плотности и T95).

При оформлении процесса предлагаемая фирмой *ABB Lummus Global Inc.* технология проведения реакции в прямоточных или противоточных реакторах сочетается с применением специальных катализаторов, разработанных фирмой *Criterion Catalyst Co.* Используется опыт фирмы *Shell Global Solutions* в области проекти-

рования и эксплуатации реакторов, максимальная эффективность которых обеспечивается применением в них усовершенствованных внутренних устройств.

Имеющиеся системы с одним или двумя совмещенными реакторами создают многочисленные возможности в компоновке и модернизации схем. В двухреакторной схеме продукт из прямого реактора первой ступени после удаления аммиака, сероводорода и легких углеводородов направляется в реактор второй ступени, в котором свежий подпиточный водород вводится либо прямотоком (прямоточный реактор), либо противотоком (противоточный реактор) для достижения оптимальных условий течения реакции. Использование противоточного реактора позволяет ввести стадию насыщения ароматических углеводородов в общую схему установки и использовать катализатор на основе благородных металлов.

Качество целевого продукта, содержащего менее 10 мг/кг серы, достигается при избыточном давлении водорода 4,7–6,8 МПа и объемной скорости подачи сырья 1,5–2 ч⁻¹ на современных высокоактивных катализаторах с применением прямоточных реакторов. Может перерабатываться различное сырье — от прямогонных газойлей до смесей, содержащих до 70% вторичных дистиллятов.

Подбор соответствующих катализаторов гидроочистки и их послойная загрузка в реактор позволяет снижать содержание полициклических ароматических углеводородов до уровней, требуемых спецификациями. Если желательно значительное насыщение ароматических углеводородов, что является первоочередной задачей при переработке вторичных видов сырья, то выбранный катализатор должен промотировать гидрирование или в схему должен быть включен специальный дополнительный реактор, интегрированный с установкой гидрообессеривания. В этом случае объемная скорость подачи сырья снижается до 1,5 ч⁻¹ и ниже. Дополнительный реактор может быть как прямоточным, так и противоточным.

Разработанные как для прямоточных, так и для противоточных конструкций реактора технологии SynShift/SynSat достигают своей эффективности благодаря использованию специально разработанных катализаторов. Последними разработками фирмы Criterion Catalyst Co. являются катализаторы DC-2118 (Co-Mo) и DN-3110 (Ni-Mo), производимые с использованием технологии CENTINEL. Данная технология обеспечивает оптимальную работу катализаторов в процессе

гидроочистки с точки зрения протекания реакций обессеривания, удаления азота и ароматических соединений.

Одним из достоинств указанных катализаторов по сравнению с традиционными катализаторами, обеспечивающими содержание серы в гидроочищенном дизельном топливе на уровне 350 мг/кг, является то, что их преимущество в эффективности возрастает по мере снижения содержания серы в продукте. Повышенная активность катализатора обусловлена более высоким уровнем распределения активных центров и улучшенной эффективностью катализа процесса гидрирования, что обеспечивает более эффективную работу катализатора по отношению к большинству трудноудаляемых соединений.

Катализатор DC-2118 используется при низком парциальном давлении водорода (ниже 5 МПа), DN-3110 — при более высоких давлениях. Повышенная эффективность гидрирования катализатора DC-2118 устраняет необходимость послойной загрузки кобальт- и никельмолибденовых катализаторов, изготовленных по технологии CENTINEL, с целью улучшения их работы в процессе сверхглубокой очистки. В случае использования вторичных дистиллятов применяются комбинированные каталитические системы.

Новейшей разработкой фирмы Criterion Catalyst Co. является катализатор DC-2318 (Co-Mo), производимый по технологии CENTINEL GOLD, базирующейся на основных принципах технологии CENTINEL. Этот катализатор, значительно превосходящий по гидрообессеривающей, деазотирующей и деароматизирующей активности ранее разработанные катализаторы, специально предназначен для использования в процессе производства ультранизкосернистого дизельного топлива из сырья с высоким содержанием полициклических сернистых и азотистых углеводородов, включая вторичные дистилляты.

Для обеспечения практически 100%-ного использования катализаторов в реакторах компанией Shell Global Solutions разработаны современные распределительные устройства (HD) и системы подачи квенча (UFQ).

Альянс фирм ExxonMobil Research and Engineering, Albemarle (Akzo Nobel Catalysts), Kellogg Brown and Root, Fina Research S.A. предлагает уникальный ряд технологий MAKFining Premium Distillates Technologies — PDT (UDHDS, HDAr), который дает возможность вырабатывать дизельные топлива, свойства которых отвечают всем современным и перспективным требованиям [8–15].

Для очистки дизельного топлива до остаточного содержания серы менее 10 мг/кг применяется двухстадийная схема. Первая стадия любой установки PDT — сверхглубокое обессеривание. В единственном реакторе с неподвижным слоем катализатора установлены запатентованные внутренние устройства, обеспечивающие эффективное распределение и хорошее охлаждение. Продукт из реактора обессеривания освобождает от легких фракций, отгоняя их, оставшуюся жидкую фазу перерабатывают в небольшом по объему реакторе деароматизации второй ступени, для того чтобы уменьшить содержание полициклических или общее количество ароматических углеводородов до заданного уровня. Переработке может подвергаться различное сырье — от прямых газойлей до смесей, содержащих вторичные компоненты.

Ключевым моментом рассматриваемой технологии являются собственные распределительные устройства Duplex, системы подачи квенча и применение высокоактивных катализаторов.

Фирма Albemarle (Akzo Nobel Catalysts) для производства ультранизкосернистых дизельных топлив предлагает катализаторы, производимые с использованием новейших технологий STARS — KF-757 (Co-Mo), KF-848 (Ni-Mo) и NEBULA — NEBULA-1 (Ni-Mo). Преимуществом катализатора NEBULA-1 является его более высокая активность в сравнении с катализатором KF-848, позволяющая получать ультранизкосернистое дизельное топливо при высоких объемных скоростях подачи сырья.

С использованием системы катализаторов KF-848 и NEBULA-1 (50/50) 10 мг/кг серы в продукте достигается при низком парциальном давлении водорода (4,0–5,0 МПа) и объемной скорости $1,1 \text{ ч}^{-1}$. При переработке сырья с вовлечением вторичных компонентов (выше 40%), характеризующихся высоким содержанием азоторганических соединений, для достижения 10 мг/кг остаточной серы процесс осуществляется при средних и высоких парциальных давлениях водорода (выше 7,0 МПа).

Компания Axens (IFP Group Technologies) разработала технологию Prime-D, позволяющую перерабатывать любое сырье и получать продукт, отвечающий требованиям современных стандартов: ультранизкая сера, низкая плотность, низкое содержание полициклических ароматических углеводородов, высокое цетановое число при любом качестве исходного сырья, в том числе трудном для переработки вторичном сырье — газойли коксования, каталитического крекинга и висбрекинга [16–19].

Для удовлетворения требований по ультранизкому содержанию серы, снижению содержания полициклических ароматических углеводородов и увеличению цетанового числа предлагается одностадийный процесс. В качестве базовой модели процесса принята технология производства дизельного топлива с содержанием серы 350 мг/кг, но процесс осуществляется при более высоком давлении и меньшей объемной скорости подачи сырья. Функция деароматизации требует дополнительного количества водорода.

Другой разновидностью технологии Prime-D является двухстадийный процесс, позволяющий осуществлять сверхглубокое гидрообессеривание и деароматизацию при более низком давлении, чем одностадийный процесс. На первой стадии используется классический катализатор гидрообессеривания, на второй — катализатор на основе благородных металлов. Отличием двухстадийной схемы является то, что на линии продукта, поступающего из первого реактора, устанавливается отпарная колонна высокого давления для удаления сероводорода и улучшения кинетики реакции на второй стадии.

В технологии Prime-D используются новейшие катализаторы серии HR-500: HR-526 (Co-Mo), HR-538 (Ni-Mo) и HR-548 (Ni-Mo). Катализатор HR-526 обеспечивает сверхглубокое гидрообессеривание дизельного топлива при низких парциальных давлениях водорода. Система катализаторов HR-538/HR-548 наряду с сверхглубоким гидрообессериванием обеспечивает деароматизацию смесового дизельного топлива с большим содержанием вторичных дистиллятов при среднем и высоком парциальном давлении водорода, является идеальным решением для улучшения показателей цетанового числа, плотности и снижения полициклических ароматических углеводородов при переработке утяжеленных фракций дизельного топлива с высоким содержанием трудноудаляемых серосодержащих соединений.

Для гарантированного достижения целевого показателя по содержанию серы (менее 10 мг/кг) реактора оснащаются современным распределительным устройством Equi Flow, конструкция которого позволяет максимально использовать загрузку катализатора в любых условиях гидродинамики.

Фирма Haldor Topsoe для производства топлива «ULSD» разработала двухстадийный HDS/HAD процесс, сочетающий в себе комбинацию обессеривания и деароматизации дизельного топлива с использованием на первой

стадии никельмолибденового катализатора, на второй — катализатора на основе благородных металлов [20–24]. Первая стадия — обычная гидроочистка — предназначена для уменьшения содержания серы, вторая — деароматизация. Процесс может проводиться при умеренных парциальных давлениях водорода в реакторе (4,0–6,0 МПа). В двухстадийном процессе удаление сероводорода и аммиака осуществляется после каждой стадии. Выбор катализатора для второй стадии диктует необходимый уровень обессеривания на первой стадии. При высоких парциальных давлениях (выше 7,0 МПа) для удовлетворения спецификаций по содержанию серы, цетановому числу, плотности и содержанию ароматических углеводородов используется одностадийный процесс гидроочистки. В обоих процессах переработке может подвергаться различное сырье — от прямоточных газойлей до смесей, содержащих вторичные компоненты.

В разработанных фирмой процессах применяются высокоактивные катализаторы серии ТК: ТК-555(Ni-Mo), ТК-574(Co-Mo) — в качестве катализаторов гидрообессеривания; ТК-907, ТК-908, ТК-915 — в качестве катализаторов деароматизации. Последней разработкой фирмы является катализатор ТК-756 BRIM (Co-Mo), производимый по запатентованной технологии («Topsoe's BRIM preparation technology») и обеспечивающий производство дизельного топлива с содержанием серы менее 10 мг/кг при низких и средних парциальных давлениях водорода, высоких объемных скоростях подачи сырья. Переработке могут подвергаться как утяжеленные прямоточные дистилляты, так и дистилляты вторичного происхождения.

В реакторе применяются запатентованные высокоэффективные внутренние устройства, малочувствительные к неоднородности потока и обеспечивающие наиболее полное перемешивание паров с жидкостью и максимальное использование объема катализатора.

Фирмой UOP разработано семейство технологий MQD Unionfining для облагораживания дистиллятов в высококачественные дизельные топлива, отвечающие современным и перспективным требованиям [25–28].

Глубокое гидрообессеривание трудноудаляемых сернистых соединений достигается путем использования высокоактивных многофункциональных катализаторов, оптимизированных для получения продуктов различного качества, и использования новых конструкций реакторов. Процесс осуществляется при парциальных давлениях водорода 3,5–13,8 МПа. Температура и

объемная скорость определяются целями процесса. В качестве сырья используются прямоточные и вторичные дистилляты.

MQD Unionfining процесс может быть одно- или двухстадийным. Одностадийный процесс — обычная схема гидрообессеривания, предусматривающая подачу квенча в реактор и использование классических катализаторов гидрообессеривания. Для получения ультранизкосернистых дизельных топлив используется новейшее поколение катализаторов. В двухстадийном процессе высококачественное топливо получается на второй стадии с использованием катализатора на основе благородных металлов (AS-250) для насыщения ароматических углеводородов.

Ужесточение требований к качеству дизельных топлив в последние годы происходит также и в Российской Федерации. Разработанный в 2005 г. новый стандарт ГОСТ Р 52368–2005 (ЕН 590:2004) «Топливо дизельное Евро. Технические условия» по сути является аналогом Европейской нормы EN 590 и предусматривает повышение качества российских дизельных топлив до европейского уровня. Согласно новому ГОСТу предусмотрены три вида дизельного топлива Евро, причем вид зависит от содержания серы, которое должно быть не более 350 мг/кг для вида 1, не более 50 мг/кг для вида 2 и не более 10 мг/кг для вида 3. Содержание полициклических ароматических углеводородов нормируется на уровне 11% мас. Дополнительно регламентируются показатели по плотности при 15°C (820–845 кг/м³), температуре выкипания 95% об. (не более 360°C) при сохранении высокого значения цетанового числа (не менее 51).

Для решения задачи производства дизельного топлива с содержанием серы 350 мг/кг в ОАО «ВНИИ НП» были проведены фундаментальные исследования в области разработки технологии глубокой гидроочистки прямоточных и вторичных дизельных фракций. Созданы высокоактивные катализаторы (типа ГП и ГКД), изучены условия глубокого гидрирования компонентов дизельного топлива на действующих и новых установках гидроочистки [29].

Практически все промышленные установки гидроочистки, действующие в России, на момент разработок эксплуатировались при пониженных (3–4 МПа) давлениях в реакторах, что затрудняло их прямое использование для получения глубокоочищенных дизельных топлив. Широкие исследования по уточнению качества перерабатываемого сырья и изучению условий эксплуатации действующих установок

гидроочистки, наличие устаревшего и изношенного оборудования позволили разработать концепцию конкретного перевода установок на производство малосернистого продукта. Часть установок была подготовлена для производства малосернистого дизельного топлива при незначительной реконструкции и замене катализатора на более активный. Другой группе установок потребовались повышение давления в реакторах до 5 МПа, модернизация внутренних устройств. В результате осуществления указанных работ было налажено производство дизельного топлива с содержанием серы не выше 350 мг/кг на Мажейском, Рязанском, Московском, Киришском, Нижегородском, Ангарском и других НПЗ.

К настоящему времени практически на всех НПЗ России проведены реконструкции и перевооружение установок по производству моторных топлив. Получение дизельного топлива с содержанием серы 350 мг/кг на основе прямогонного и смесового сырья (содержание вторичных дистиллятов не более 20%) с применением отечественных катализаторов гидроочистки не представляет затруднений. Практика последних лет показала, что разработанная ОАО «ВНИИ НП» технология хорошо адаптирована к применению в процессе катализаторов зарубежных фирм.

Обладая уникальной экспериментальной базой, ОАО «ВНИИ НП» продолжает работать над совершенствованием известных и разработкой новых модификаций гидрогенизационных каталитических процессов, опираясь на накопленный опыт, глубокие знания собственных специалистов, поддерживая связь с заводами, проектными организациями. Одновременно ведутся работы по синтезу новых катализаторов, так что номенклатура катализаторов гидрогенизационных процессов пополняется в зависимости от возникающих задач.

Одной из последних разработок института является технология промышленного процесса сверхглубокой сероочистки в сочетании с деароматизацией сырья до необходимого уровня при использовании разработанных в ОАО «ВНИИ НП» катализаторов. Процесс гидрирования нефтяных дистиллятов при давлении 7–10 МПа обеспечивает производство дизельного топлива требуемого качества из массовых видов сырья, в том числе смесей прямогонных и вторичных дистиллятов. Практическая реализация этой технологии возможна только после строительства новых установок гидроочистки, рассчитанных на

работу при повышенном парциальном давлении водорода.

Имеются законченные разработки по технологии глубокого гидрирования нефтяных дистиллятов при высоком давлении (25–30 МПа). Эта технология позволяет вырабатывать дизельное топливо с содержанием серы менее 10 мг/кг и полициклических ароматических углеводородов менее 11% мас. из прямогонного и вторичного сырья. В настоящее время производство дизельного топлива с ультранизким содержанием серы (менее 10 мг/кг) налажено на имеющихся мощностях высокого давления ОАО «Ангарская НХК» [30]. В качестве сырья используются средние дистилляты деструктивных процессов переработки нефти (каталитического крекинга, замедленного коксования). Гидрирование осуществляется на алюмоникельвольфрамсульфидном катализаторе с последующей стабилизацией целевого продукта.

Технология глубокого гидрооблагораживания прямогонных дистиллятов, в том числе утяжеленного фракционного состава (температура конца кипения 370–390°C) до остаточного содержания серы менее 50 мг/кг при низком давлении (4,0–4,5 МПа), разработанная совместно ОАО «Ачинский НПЗ» и ОАО «ВНИИ НП», позволяет одновременно углубить реакции сероочистки и подвергнуть деструкции «хвостовые фракции» сырья [30]. Она базируется на применении ректификации гидрогенизата, полученного в процессе гидроочистки, с выделением целевой фракции дизельного топлива боковым погоном ректификационной колонны и циркуляцией более тяжелой части гидрогенизата. На секции гидроочистки дизельного топлива 300/1 комбинированной установки ЛК-6Ус Ачинского НПЗ была выработана промышленная партия дизельного топлива, отвечающего требованиям EN 590 (содержание серы не более 50 мг/кг, содержание полициклических ароматических углеводородов — не более 11% мас.).

Таким образом, можно констатировать, что нефтеперерабатывающая промышленность Российской Федерации располагает техническими возможностями для производства дизельного топлива с содержанием серы 350 и 50 мг/кг с использованием зарубежных и отечественных катализаторов. Для гарантированного достижения в дизельном топливе остаточного содержания серы менее 10 мг/кг целесообразно сооружение нового поколения установок гидроочистки, рассчитанных на парциальное давление водорода 7–10 МПа.

Литература

1. Аллен Л. и др. Получение дизельного топлива с ультранизким содержанием серы. Передовые технологии, обеспечивающие достижение максимальной гибкости производства // RRTC. — М., 2002.
2. Свейн Дж. и др. // Вы действительно получаете все что можно в реакторах ваших установок гидропереработки нефтяного сырья? // RRTC. — М., 2001.
3. *Torrise J. et. al.* Key fundamentals of ultra-low sulfur diesel production: the four C's // Criterion Catalysts and Technologies. — 2004.
4. *Remans T. J. et. al.* CENTINEL GOLD technology for hydroprocessing. The new catalyst of Criterion. Catalysts and technologies // ECTC. — 2004.
5. *Swein J., Allen L.* Sustaining catalyst activity in ULSD operations fifth European Fuels Conference. Criterion Catalysts and Technologies, 2004
6. *Hamilton G. L. et. al.* Revamp and debottleneck middle distillate hydroprocessing limits using SynTechnology. AIChE 2001, Houston, Texas
7. Увеличение производительности и повышение качества дизельного топлива на НПЗ REGAP компании PETROBRAS за счет использования внутренних устройств реактора компании Shell Global Solutions и катализаторов компании Criterion Catalysts and Technologies // RRTC. — М., 2005.
8. *Frontela J. et. al.* NEBULA-1. Testing experience at Cepa's // Catalysts Courier. — 2003. — Issue 52.
9. Стоун Ф. и др. Переход к дизельному топливу с ультранизким содержанием серы (ULSD) // RRTC. — М., 2006.
10. *Brevoord E.* «Ketjenfine 760» for ultralow sulfur diesel production // Catalysts Courier. — 2002. — Issue 50.
11. *Brevoord E.* Ultralow sulfur diesel technology update. Albemarle UD-HDS technology in US commercial applications // Catalysts Courier. — 2005. — Issue 62.
12. *Lee S. L.* Latest developments in Albemarle hydroprocessing catalysts // Catalysts Courier. — 2006. — Issue 63.
13. *Brevoord E.* // Next step to cleaner diesel fuels // Catalysts Courier. — 2005. — Issue 59.
14. *Brevoord E.* NEBULA/STARS: a power catalytic combo // Catalysts Courier. — 2004. — Issue 58.
15. Three new STARS debut at SCOPE // Catalysts Courier. — 2003. — Issue 78.
16. Дюз Д. и др. Интегральная эффективность процесса гидроочистки // Семинар Axens по нефтепереработке. — М., 2002.
17. *Landu F. et. al.* // Diesel hydrotreating with Prime-D // Axens Refining Seminar. — М., 2002.
18. Катализатор серии 500: 18 месяцев промышленной эксплуатации для производства дизельного топлива с ультранизким содержанием серы // RRTC. — М., 2005.
19. Технология Prime-D, включающая защитный слой для управления перепадом давления и внутренний элемент EquiFlow для получения эффективного распределения газожидкостного потока // RRTC. — М., 2005.
20. ТК-576 BRIMTM-катализатор для производства ультранизкосернистого дизельного топлива // RRTC. — М., 2006.
21. *Lamourelle A. P. et. al.* Ultra low sulphur — low aromatic diesel // PTQ, Summer 2001. — P. 51–56.
22. *Patel R. H. et. al.* Hydroprocessing reaction and process design to optimize catalyst performance. Presented at the First Indian Refining Roundtable, 1998, New Delhi, India.
23. *Cooper B. H. et. al.* The importance of good liquid distribution and proper selection of catalyst for ultra deep diesel HDS. Presented at the JPI Petroleum Refining Conference, 2000, Tokyo, Japan.
24. *Hubbard P. et. al.* Improved reactor internals SynCrude's HGO hydrotreaters // NPRA, Annual Meeting, 2000, paper AM-00–19.
25. *Мартиндейл Д. и др.* Удаление серы, азота и ароматических углеводородов из топлив // Техническая конференция ЮОП по нефтепереработке. — М., 1997.
26. *Bjorklund B. L. et. al.* // Implications of producing ultra low sulphur diesel // PTQ, Winter 2000/2001. — P. 37–47.
27. *Krenzke L. D. et. al.* Distillate feed stock craking for high product quality // PTQ, Summer 1996.
28. MQD Unionfining process, UOP LLC, 2003.
29. *Виноградова Н. Я., Каминский Э. Ф., Курганов В. М. и др.* Разработка промышленной технологии и внедрение процессов глубокой гидроочистки дизельного топлива и вакуумного дистиллята // Наука и технология углеводородов. — 2003. — №1. — С. 47–60.
30. *Хавкин В. А., Осипов Л. Н. и др.* Получение дизтоплива с низким содержанием серы на российских НПЗ // Eurasia processing. — 2001. — №1. — С. 33–39.

К вопросу о классификации асфальтосмолопарафиновых отложений

Ю. М. Ганеева, Д. А. Халикова, Т. Н. Юсупова
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань

Одной из причин снижения добычи нефти является образование и накопление асфальтосмолопарафиновых веществ в нефтепромысловом оборудовании и призабойной зоне пласта. Для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) из призабойной зоны пласта и нефтедобывающего оборудования применяются различные методы. Наиболее часто используются химические методы растворения. Первым шагом к подбору состава растворителей является определение типа АСПО. В зависимости от состава АСПО предлагается подразделять на три класса [1]:

- 1) асфальтовый — $P/(A+C) < 1$;
- 2) парафиновый — $P/(A+C) > 1$;
- 3) смешанный- $P/(A+C) \sim 1$,

где P , A и C содержание (% мас.) парафинов, смол и асфальтенов, соответственно.

Более точная и узкая классификация АСПО учитывает еще и содержание в них механических примесей [2]. В основу методики определения состава АСПО положен метод анализа остаточных нефтепродуктов по Маркуссону [3], согласно которому сначала из органической части АСПО 40-кратным разбавлением n -пентаном выделяются асфальтены. Известно, что при деасфальтизации нефтей с асфальтенами соосаждаются высокомолекулярные парафиновые углеводороды, присутствующие в нефти

[4]. Этот факт объясняется одинаково низкой растворимостью асфальтенов и наиболее высокомолекулярных парафинов в легких n -алканах. АСПО представляет собой сложную смесь твердых парафиновых углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, воды и механических примесей. В зависимости от природы нефти и содержания в ней твердых углеводородов, а также места отбора проб в состав АСПО может входить до 80% парафиновых углеводородов, 10% из которых, согласно [5], могут составлять парафиновые углеводороды микрокристаллического типа, характеризующиеся высокими молекулярными массами, высокими температурами плавления и высокой адгезионной способностью [6]. Поэтому можно предположить, что при деасфальтизации АСПО практически всегда происходит соосаждение парафиновых углеводородов с асфальтенами и, следовательно, определение типа АСПО в ряде случаев может быть неправильным.

Возможность такой ошибки нами показана на образцах АСПО из скважинного оборудования Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (ОНГКМ), месторождений Самары и Кыргызстана. Краткая характеристика изучаемых объектов дана в табл. 1. Определение компонентного состава выполнялось по схеме, приведенной в [7]. После деасфальтизации из

Табл. 1. Характеристика объектов исследования

№ п/п	Залежь	Месторождение	Место отбора, м
1	PV-1,2	ОНГКМ	2–60
2	PV-1,2	ОНГКМ	8–60
3	PV-1,2	ОНГКМ	60–250
4	PV-1	ОНГКМ	1800
5	PV-1,2	ОНГКМ	1915
6	PV-2	ОНГКМ	–
7	III	Бешкент, Кыргызстан	–
8	III–IV	Майли-Су, Кыргызстан	–
9	III–IV	Майли-Су, Кыргызстан	–
10	III	Тогап, Кыргызстан	–
11	D ₃ ^{b2}	Мамуринское, Самара	–
12	D ₃ ^{b2}	Верхне-Гайское, Самара	–

Табл. 2. Компонентный состав АСПО

№ п/п	Смолы, %	Масла депараф., %	Твердые парафины I, %	Твердые парафины II, %	Асфальтены, %	Тип АСПО
ОНГКМ						
1	5,0	27,7	30,7	35,0	1,6	П
2	15,3	27,6	6,4	8,2	42,5	А
3	10,2	4,4	41,2	8,3	34,9	А
4	9,0	57,6	13,5	7,7	12,8	А
5	5,1	63,1	6,5	20,5	4,6	П
6	8,0	65,5	6,0	10,2	10,3	А
Кыргызстан						
7	21,4	37,5	14,2	21,0	5,9	П
8	6,3	33,5	34,2	23,1	2,8	П
9	17,1	27,0	31,9	17,5	6,6	П
10	14,9	50,4	13,2	16,3	5,2	П
Самара						
11	3,8	23,5	59,5	12,3	0,8	П
12	16,9	51,9	12,7	15,3	3,2	П

мальтенов при комнатной температуре выпадал осадок светло-коричневого цвета, названный нами Парафины I. Парафины II выделялись из масел АСПО вымораживанием в ацетоне. В табл. 2 приведены данные по компонентному составу исследуемых АСПО. Содержание асфальтенов в АСПО Кыргызстана и Самары не превышает 7,0%. Асфальтены черные, блестящие. Из асфальтенов АСПО ОНГКМ черными и блестящими являются только асфальтены образца №1, содержание которых в АСПО

составляет 1,6%. Асфальтены образцов №2–6 представляют собой темно-коричневую аморфную массу, их содержание в АСПО составляет от 4,6 до 42,5%. Если по данным компонентного состава определить типы АСПО, то получим, что АСПО из скважинного оборудования месторождений Самары, Кыргызстана, а также №1 и 5 из ОНГКМ являются парафинового, а АСПО №2–4 и 6 из скважинных труб ОНГКМ — асфальтенового типа (табл. 2). Однако дальнейшее исследование АСПО показало, что это не совсем так.

Табл. 3. Данные ДСК компонентов АСПО

№ п/п	Парафины I		Асфальтены		Парафины II	
	$T_{пл}^*$, °C	Содержание кристаллической фазы, %	$T_{пл}^*$, °C	Содержание кристаллической фазы, %	$T_{пл}^*$, °C	Содержание кристаллической фазы, %
1	75,5	84,0	79,0	2,5	66,1	72,7
2	75,0	97,0	82,3	88,0	67,3	67,1
3	76,0	91,2	79,4	87,9	66,6	76,0
4	82,3	95,0	87,3	79,4	71,9 43,0	86,7
5	79,7	74,5	83,0	62,9	77,3	83,2
6	84,0	91,0	87,2	81,4		
7	78,0	87,6	46,9 50,6 92,0	Следы	60,6	59,7
8	82,6	93,9	82,5	1,4	64,6	80,3
9	89,0	89,6	78,8	2,2	65,8	53,5
10	88,2	92,2	82,7	4,0	64,7	79,2
11	91,2	76,8	–	–	70,7	78,7
12	80,1	79,9	–	–	73,6	83,1

Табл. 4. Данные ИК-спектроскопии компонентов АСПО

№ образца	Компоненты	Содержание алифатических структур относительно $C=C_{аром}$	R	890 cm^{-1}
1	I	22,7	0,3	+
1	II	29,7	0,3	+
1	Асфальтены	11,0	0,6	-
2	II	24,6	0,3	+
2	Асфальтены	9,6	0,4	+
6	Асфальтены	11,1	0,4	+
7	I	13,9	0,3	+
7	II	33,1	0,4	+
7	Асфальтены	1,3	8,3	-
8	I	15,7	0,4	+
8	II	25,2	0,3	+
8	Асфальтены	1,6	4,3	-
9	I	20,3	0,3	+
9	II	29,4	0,3	+
9	Асфальтены	1,6	6,0	-
10	I	18,7	0,2	+
10	II	30,1	0,3	+
10	Асфальтены	1,4	6,8	-
11	I	13,4	0,3	+
11	II	21,5	0,3	+
11	Асфальтены	2,1	1,4	-
12	I	11,7	0,3	+
12	II	30,8	0,3	+
12	Асфальтены	1,7	2,6	-

При исследовании асфальтенов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в некоторых из них зафиксированы эффекты плавления при температурах порядка 80–90°C (табл. 3). Схожесть температур плавления кристаллической фазы в асфальтенах с температурами плавления компонента парафины I позволяет предположить, что кристаллическая фаза в асфальтенах представлена тугоплавкими парафинами. Природа кристаллической фазы в асфальтенах АСПО ОНГКМ подтверждается данными ИК-спектроскопии. В табл. 4 по данным ИК-спектроскопии рассчитаны алифатичность — содержание метиленовых и метильных групп относительно ароматических $C=C$ связей — и разветвленность R, равная отношению содержания метильных групп к метиленовым и характеризующая разветвленность алифатических структур в средней молекуле изучаемого объекта. Кроме того, известно [8], что наличие в ИК-спектрах полосы при 890 cm^{-1} свидетельствует о присутствии в образце упорядоченно

расположенных молекул, т. е. кристаллической фазы (в табл. 4 обозначено знаком +). Асфальтены из АСПО №2, 6 характеризуются высоким содержанием алифатических неразветвленных структур и наличием кристаллической фазы. По данным ИК-спектроскопии в асфальтенах из АСПО №1, 7–12 не зафиксировано повышенное содержание алифатических структур, несмотря на то, что в образцах №1, 7–10 присутствие кристаллической фазы фиксируется по данным ДСК. Подобное явление может быть объяснено низким содержанием кристаллической фазы и высокой чувствительностью метода калориметрии.

По данным ДСК рассчитано содержание кристаллической фазы в асфальтенах (см. табл. 3). Установлено, что в асфальтенах АСПО №2–6 содержание кристаллической фазы составляет от 62,9 до 88,0%. Несмотря на то что асфальтены из АСПО №1, 7–10 являются черными и блестящими, в них также присутствует кристаллическая фаза твердых парафинов от

следовых количеств до 4%. В асфальтенах из АСПО месторождений Самарской области кристаллическая фаза отсутствует.

Таким образом, проведенное исследование показало, что в результате соосаждения высокомолекулярных парафиновых углеводородов с асфальтенами выход асфальтенов может быть значительно завышен, что приводит к неправильному определению типа АСПО. С учетом содержания кристаллической фазы парафиновых углеводородов содержание асфальтенов в АСПО №2–6 ОНГКМ составит всего 5,1, 4,2, 2,6, 1,7 и 1,9%, соответственно, что сразу переводит эти АСПО в разряд парафинового типа.

Обзор литературы показал, что тип АСПО определяет рецептуру базового растворителя [9–11]. Большое значение для индивидуального

подбора растворителя для конкретного месторождения имеет информация о химическом составе парафинов в АСПО [9]. Предложенная нами в [7] схема разделения АСПО на компоненты, а также обнаружение кристаллической фазы парафиновых углеводородов в асфальтенах позволяет оценить не только содержание, но и качественный состав парафиновых углеводородов в АСПО и выделить как минимум три типа парафиновых углеводородов, различающихся по физическим свойствам: парафины I, парафины II и парафиновые УВ, соосадившиеся с асфальтенами. Определение соотношения содержания парафиновых углеводородов различных типов может стать важным этапом в подборе состава эффективного растворителя.

Литература

1. *Абашев Р. Г.* О классификации АСПО на промышленном оборудовании // Нефтяное хозяйство. — 1984. — №6. — С. 48–49.
2. *Ибрагимов Г. З., Сорокин В. А., Хисамутдинов Н. И.* Химические реагенты для добычи нефти: Справочник рабочего. — М.: Недра, 1986. — 240 с.
3. *Дияров И. Н., Батуева И. Ю., Садыков А. Н., Солодова Н. Л.* Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учебное пособие для вузов. — Л.: Химия, 1990. — 240 с.
4. *Thanh X. N., Hsieh M., Philip R. P.* Waxes and asphaltenes in crude oils // Org. Geochem. — 1999. — V. 30. — P. 119–132.
5. *Hammami A. and Mehrotra A. K.* Thermal behaviour of polymorphic n-alkanes: effect of cooling rate on the major transition temperatures // Fuel. — 1995. — V. 74. — №1. — P. 96–101.
6. *Mozes G. ed.* (1982) Paraffin products: properties, technologies, applications. Elsevier. New York. — 335 p.
7. *Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н., Барская Е. Е. и др.* Изучение состава твердых углеводородов в асфальтосмолопарафиновых отложениях методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Технологии нефти и газа. — 2007. — №1. — С. 72–76.
8. *Казакова Л. П.* Твердые углеводороды нефти. — М.: Химия, 1986. — 171 с.
9. *Павлычев В. Н., Прокшина Н. В., Уметбаев В. В., Волочай Ю. М.* Эффективность применения растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений на промыслах АНК «Башнефть» // Нефтяное хозяйство. — 2002. — №12. — С. 65–66.
10. *Сафин С. Г.* Разработка композиций для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтепромысловом оборудовании // Нефтяное хозяйство. — 2004. — №7. — С. 106–109.
11. *Шарифуллин А. В., Байбекова Л. Р., Хамидуллин Р. Ф.* Теплота растворения асфальтено-смолопарафиновых отложений в прямогонных нефтяных фракциях // Мат. конференции «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых». — СПб.: Химиздат, 2006. — С. 197.

«Технологии нефти и газа» в Сети

<http://www.nitu.ru>

on-line подписка
содержание вышедших выпусков журнала
аннотации к опубликованным статьям
и многое другое...

Кинетика накопления кокса на катализаторах установки Л-35-11/300

А. Г. Олтырев, И. М. Колесников, С. И. Колесников
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

На катализатор $Pf, Re/g-Al_2O_3$ установки риформинга гидрогенизата в течение длительного времени накапливается кокс. Кокс образуется вследствие протекания реакций диспропорционирования коксогенных соединений олефиновых и ароматических углеводородов.

Коксовые отложения кумулятивно накапливаются на внутренней и внешней поверхностях катализаторов, загруженных в три реактора установки риформинга. Скорость реакции диспропорционирования зависит от природы БФ, температуры в слое катализатора, содержания хлора и серы в катализаторе. Поэтому важным является выявить закономерности накопления кокса по реакторам на примере промышленной установки Л-35-11/300 с целью создания параметрического уравнения.

В установке Л-35-11/300 в реакторы загружены следующие объемы катализатора РБ-35 ЮК:

- Р-3 — 9,5 м³
- Р-4 — 14,0 м³
- Р-104 — 22,0 м³

Эти реакторы работают последовательно в процессе реформинга гидрогенизата с пределами выкипания 85–180°C.

На катализаторах в течение 1 года накапливается кокс, распределения которого по месяцам представлено на рис. 1–3. На графиках по оси ординат отложено количество моль кокса, образовавшегося на 1 кг катализатора к данному времени непрерывной работы реактора.

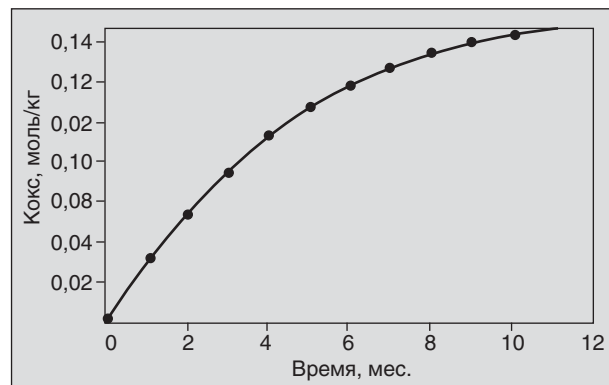


Рис. 1. Количество кокса, отложившегося на катализаторе, моль/кг, в зависимости от времени пробега катализатора в реакторе Р-3

Реакторы работают в режиме реформинга с температурами верхнего слоя катализатора от 500 до 492°C, с перепадом температуры по слоям в реакторах: Р-3 — $\Delta t = 65^\circ C$, Р-4 — $\Delta t = 28^\circ C$, Р-104 — $\Delta t = 7-8^\circ C$.

Такое распределение температур по слоям катализаторов оказывает влияние на конечное содержание на них кокса к концу пробега катализатора в процессе реформинга.

Из рис. 1 следует, что кривая, отражающая накопление кокса на катализаторе, имеет сложн-гиперболический вид и не показывает предельную величину накопления кокса, который может накопиться на катализаторе в реакторе Р-2. Однако к 12-му месяцу работы установки скорость накопления кокса на катализаторе снижается.

Из рис. 2 при сравнении его с рис. 1 следует, что на катализаторе Р-4 откладывается меньше кокса. Это связано с наличием в сырье меньшего количества коксогенных продуктов, а также с более высокой загрузкой в реактор катализатора.

Содержание кокса на катализаторе в реакторе Р-104 в моль на кг катализатора представлено на рис. 3.

В реакторе Р-104 происходит наименьшее накопление кокса в моль/кг. Это связано с меньшим перепадом температур по слою катализатора, чем в реакторах Р-3 и Р-4, однако во всех трех реакторах кривые накопления кокса имеют гиперболическую форму, а к кон-

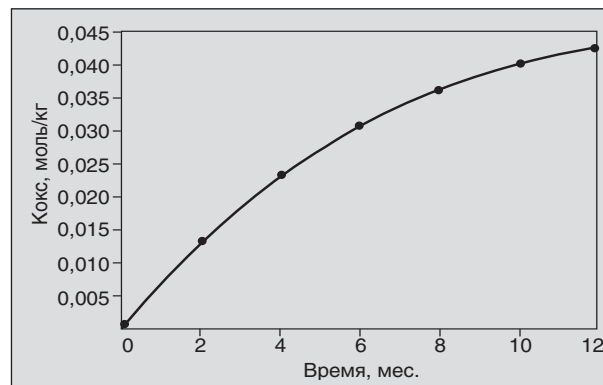


Рис. 2. Накопление кокса на катализаторе в реакторе Р-4, моль/кг, в зависимости от времени работы катализатора

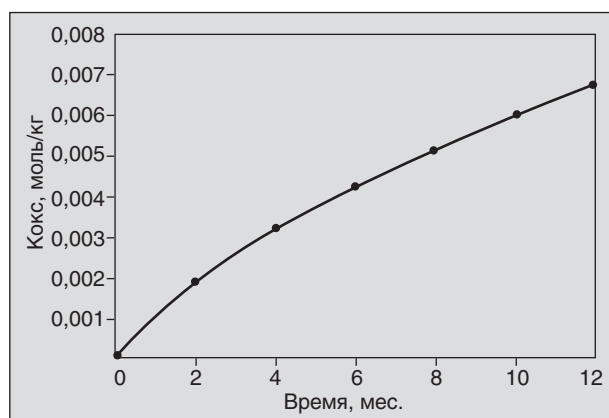


Рис. 3. Накопление кокса, моль/кг, на катализаторе в реакторе Р-104 за время непрерывной его работы

цу 12-го месяца скорость накопления кокса снижается.

Параметрическое уравнение накопления кокса на катализаторах

По форме кривых можно отметить, что содержание кокса на катализаторе есть функция от времени его непрерывной работы и обратно пропорционально концентрации кокса, так как кокс сам тормозит его образование и накопление на поверхности катализатора. Среднепропорциональная зависимость для накопления кокса на катализаторе имеет вид

$$C_k = f(\tau, C). \quad (1)$$

Тангенс угла наклона касательной к кривой на рис. 1–3 больше нуля, следовательно, первая производная от концентрации кокса по времени также больше нуля:

$$\frac{dC}{d\tau} > 0. \quad (2)$$

Подставив (5) в (6), получим

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot f(C\tau), \quad (3)$$

где k – константа скорости накопления кокса на катализаторе. Она является функцией природы сырья и катализатора и зависит от температуры и давления реакционной смеси в реакторе.

При неизменных этих параметрах константа k будет постоянной величиной ($k = \text{const}$) и ее числовое значение можно рассчитать по уравнению (3). Необходимо только в явной форме представить функцию (2).

Формально можно предложить степенную функцию такого вида:

$$f(\tau, C) = k \cdot \tau^n. \quad (4)$$

Подставив (4) в (3), получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dC}{d\tau} = k\tau^n, \quad (5)$$

Разделяем переменные:

$$dC = k \cdot \tau^n d\tau. \quad (6)$$

Интегрируем (6) в интервале от 0 до C и от 0 до τ :

$$\int_0^C dC = k \int_0^\tau \tau^n d\tau. \quad (7)$$

Завершая интегрирование уравнения (7), получим уравнение в явной форме для кумулятивного «отправления» катализатора риформинга коксом вследствие непрерывной работы катализатора:

$$C = \frac{k}{n+1} \tau^{n+1}. \quad (8)$$

Логарифмируя (8), получим линейное уравнение

$$\ln C = \ln \frac{k}{n+1} + (n+1) \ln \tau. \quad (9)$$

Для расчета констант k и n строим по данным рис. 1–3 вспомогательную таблицу.

По данным таблицы наносим на график линии, координаты точек на которых получены по уравнению (9). Полученный график приведен на рис. 4.

Данные для расчета констант k и n

τ , мес.	$\ln \tau$	Реакторы					
		Р-3		Р-4		Р-104	
		C	$\ln C$	C	$\ln C$	C	$\ln C$
2	0,639	0,051	-2,975	0,0170	-4,07	0,0020	-6,21
4	1,386	0,075	-2,590	0,0250	-3,68	0,0032	-5,74
6	1,791	0,113	-2,177	0,0300	-3,50	0,0042	-5,47
8	2,079	0,135	-2,002	0,0350	-3,35	0,0050	-5,30
10	2,302	0,147	-1,917	0,0398	-3,22	0,0060	-5,11
12	2,484	0,152	-1,883	0,0420	-3,17	0,0068	-4,99

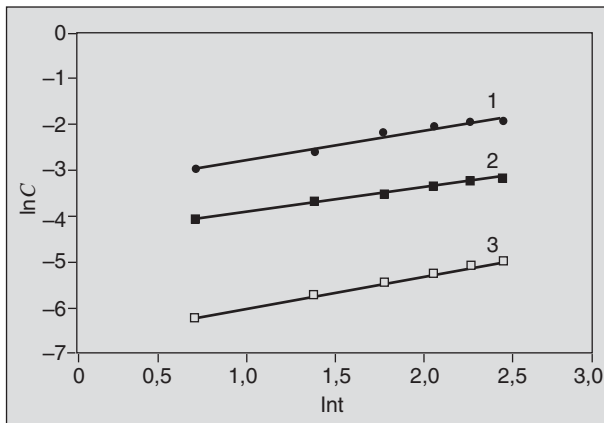


Рис. 4. Аноморфозы уравнения 9 для зависимости выхода кокса от времени непрерывной работы реакторов: 1 — P-3; 2 — P-4; 3 — P-104

Из рис. 4 следует, что все точки для процесса коксоотложения на катализаторе в промышленных реакторах ОАО «ННПЗ» ложатся на прямые. Следовательно, найденное в данном исследовании уравнение адекватно отражает экспериментальные зависимости:

$$C = f(t).$$

Численные значения констант будут равны:

- для реактора P-3 $n + 1 = 0,609$; $k_3 = 0,0208$ моль/кг·мес.;
- для реактора P-4 $n + 1 = 0,609$; $k_4 = 0,0126$ моль/кг·мес.;
- для реактора P-104 $n + 1 = 0,681$; $k_{104} = 0,00041$ моль/кг·мес.

Математические модели процесса коксоотложения по реакторам будут представлены в таком виде:

для реактора P-3

$$C_3 = \frac{0,0208}{0,609} \tau^{0,609}; \quad (10)$$

для реактора P-4

$$C_4 = \frac{0,0126}{0,502} \tau^{0,502}; \quad (11)$$

для реактора P-104

$$C_{104} = \frac{0,00125}{0,681} \tau^{0,681}. \quad (12)$$

Эти уравнения адекватно отражают экспериментальные выходы кокса от времени пробега катализатора. В реакторах промышленной установки по уравнениям (10)–(12) можно рассчитывать выход кокса в моль/кг·мес. Для пересчета в килограммы на загрузку катализатора к данному времени пробега катализатора используется формула:

$$G_{\text{кокса}} = C \cdot M \cdot \tau,$$

где $C = m/M$, m — масса кокса, кг/мес.; M — молекулярная масса кокса; τ — время, мес.

Можно отметить, что снижение константы коксоотложения по реакторам, во-первых, связано с изменением времени пребывания сырья в слое катализатора, так как количество сырья не меняется, но меняется объем катализатора от реактора к реактору. Во-вторых, меняется тип преобладающих реакций от реактора к реактору с повышением сопротивления реакционной смеси к реакциям диспропорционирования.

Эти уравнения после адаптации их к блокам реакторов трех установок могут позволить экстраполяцией определить время работы установок для обеспечения производства риформата с заданным ОЧ (ММ) и ОЧ (ИМ).

Для более надежного предсказания времени непрерывной работы установок уравнение для определения выхода кокса необходимо дополнить следующими уравнениями: $\Delta t = f(\tau, C_k)$, ОЧ (ММ) = $f(\tau, C_k)$, $x_{\text{риф}} = f(\tau, C_k)$. Некоторые из этих уравнений приведены в первом отсчете.

Издательством «Техника» выпущена книга Б. П. Туманяна

«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.

По вопросам приобретения книги обращайтесь в редакцию журнала.

Телефон для справок 361-11-95

Оптимизация технологии повышения нефтеотдачи пластов с применением интерполимерного комплекса на основе силикатсодержащих материалов

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

Необходимость эффективной добычи нефти из низкопроницаемых и обводненных пластов, показали невозможность рациональной разработки месторождений без методов увеличения нефтеотдачи (МУН) пластов.

Степень извлечения нефти из неоднородных пластов можно увеличить путем снижения проницаемости высокопроницаемых каналов, что достигается генерированием тампонирующих масс (осадков, гелей, дисперсий). Это, в свою очередь, приводит к перераспределению фильтрационных потоков и к вытеснению слабо дренированных запасов нефти. МУН пластов такого типа называются потокоотклоняющими и на сегодняшний день в РФ они являются основными в силу своей рентабельности [1].

В качестве потокоотклоняющего МУН для скважин с пресными или слабоминерализованными пластовыми водами хорошо зарекомендовала себя технология интерполимерного комплекса (ИПК) [2]. Его действие основано на формировании прочного водонерастворимого гелеподобного осадочного экрана в результате разбавления исходных реагентов водой и уменьшения ионной силы их растворов [3, 4].

Исходными реагентами для данной технологии служат поли-N,N- диаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), синтезированный в Институте нефтехимического синтеза РАН (г. Москва) и освоенный в производстве отечественной химической промышленностью, и золь силиката натрия (так называемое «жидкое стекло») с силикатным модулем не выше 3,5 — низкомолекулярное растворимое стекло (НМРС).

Интерполимерный комплекс не токсичен, экологически безопасен, не горюч, взрывобезопасен, не имеет неприятного запаха, не оказывает отрицательного влияния на процессы подготовки и переработки нефти, а также на качество товарной нефти и нефтепродуктов. Технология закачки ИПК в пласт базируется на штатном оборудовании и не требует создания специальных приспособлений и устройств.

Технология ИПК испытывалась в ОАО «Татнефть», АНК «Башнефть» и в ПО «Мегионнефтегаз». В ОАО «Татнефть» обработано 7 добывающих скважин, что позволило за шесть месяцев дополнительно добыть 1571 т нефти и понизить содержание попутно-извлекаемой воды на 25–59%. В АНК «Башнефть» обработана 21 скважина, дополнительно добыто за 12 месяцев 15540 т нефти, предотвращено извлечение 223300 м³ попутной воды [3]. В ПО «Мегионнефтегаз» обработано 4 нагнетательных и 3 добывающих скважины, дополнительно добыто за 12 месяцев 39030 т нефти.

В ходе промышленных испытаний технологии выявилась необходимость ее оптимизации по соотношению компонентов друг к другу и к количеству воды, нагнетаемой в пласт. Настоящее сообщение представляет первый этап исследований по оптимизации соотношений реагентов в реакции интерполимерного взаимодействия.

Влияние соотношений жидкого стекла, ПДАДМАХ и воды разбавления на эффективность образования гидроизолирующего экрана оценивали по количеству гелеподобного осадка, образовавшегося при разбавлении исходной смеси жидкого стекла и ПДАДМАХ водой. В качестве воды разбавления использовалась дистиллированная вода, образцы низкомолекулярного жидкого стекла и ПДАДМАХ были взяты согласно ТУ 244511-001-43811938–97 и ТУ 2227-184-00203312–98, соответственно.

После смешения всех компонентов раствор оставляли на сутки, затем отфильтровывали на вакуум-фильтре, осадок высушивали в течение 4 часов при температуре 100°C в печи, взвешивали. Были проведены три серии опытов для различных концентраций раствора ПДАДМАХ. В каждой серии опытов определялась масса образующегося осадка как в зависимости от соотношения объемных количеств исходной смеси (НМРС + раствор ПДАДМАХ) и объемных количеств воды разбавления, так и в зависимости от соотношения друг к другу объемных количеств компонентов самой исходной смеси (растворов

НМРС и ПДАДМАХ). НМРС для приготовления исходной смеси использовалось в товарной неразбавленной форме. ПДАДМАХ, перед вводом его в исходную смесь, подвергался разбавлению дистиллированной водой. Результаты серий опытов представлены на рис. 1.

Как видно из представленных данных, количество осадка, образуемого интерполимерным комплексом, закономерно растет как с увеличением объемного количества раствора ПДАДМАХ

относительно объемного количества НМРС, так и с увеличением концентрации раствора ПДАДМАХ. Поскольку молекулярная масса ПДАДМАХ относительно невелика, не более 100000, также относительно невелика и его способность к интерполимерным взаимодействиям, поэтому, как и следует из опытов, при приготовлении исходной технологической композиции ИПК (особенно в случае высокопроницаемых песчаниковых коллекторов) желательнее смещение объемного

соотношения в пользу растворов ПДАДМАХ, а также использование растворов ПДАДМАХ с повышенной концентрацией.

При концентрациях раствора ПДАДМАХ 8,3 и 6,3% масса осадка достигает максимальных значений при соотношении объемных количеств НМРС и объемных количеств раствора ПДАДМАХ 1:3 и при соотношении объемных количеств исходной смеси НМРС + раствор ПДАДМАХ и объемных количеств воды разбавления 1:10.

Также очень показательны данные серии опытов с растворами ВПК с концентрацией 4,2%, представленные на рис. 1, в. Как и в предыдущих сериях опытов, максимальная масса осадка наблюдается при соотношении объемных количеств исходной смеси НМРС + раствор ПДАДМАХ и объемных количеств воды разбавления 1:10, однако соотношение объемных количеств НМРС и объемных количеств раствора ПДАДМАХ в исходной смеси при этом составляет 3:1. Вероятно, снижение концентрации раствора ПДАДМАХ приводит к тому, что определяющую роль в интенсивности интерполимерных взаимодействий начинает играть количество отрицательно заряженных частиц кремнезема. При этом масса образующегося осадка вполне сравнима с таковой при концентрации раствора ПДАДМАХ 6,3%, соотношении объемных количеств исходной смеси НМРС + раствор ПДАДМАХ и объемных количеств воды разбавления 1:8 и соотношении объемных количеств НМРС и объемных количеств раствора ПДАДМАХ в исходной смеси

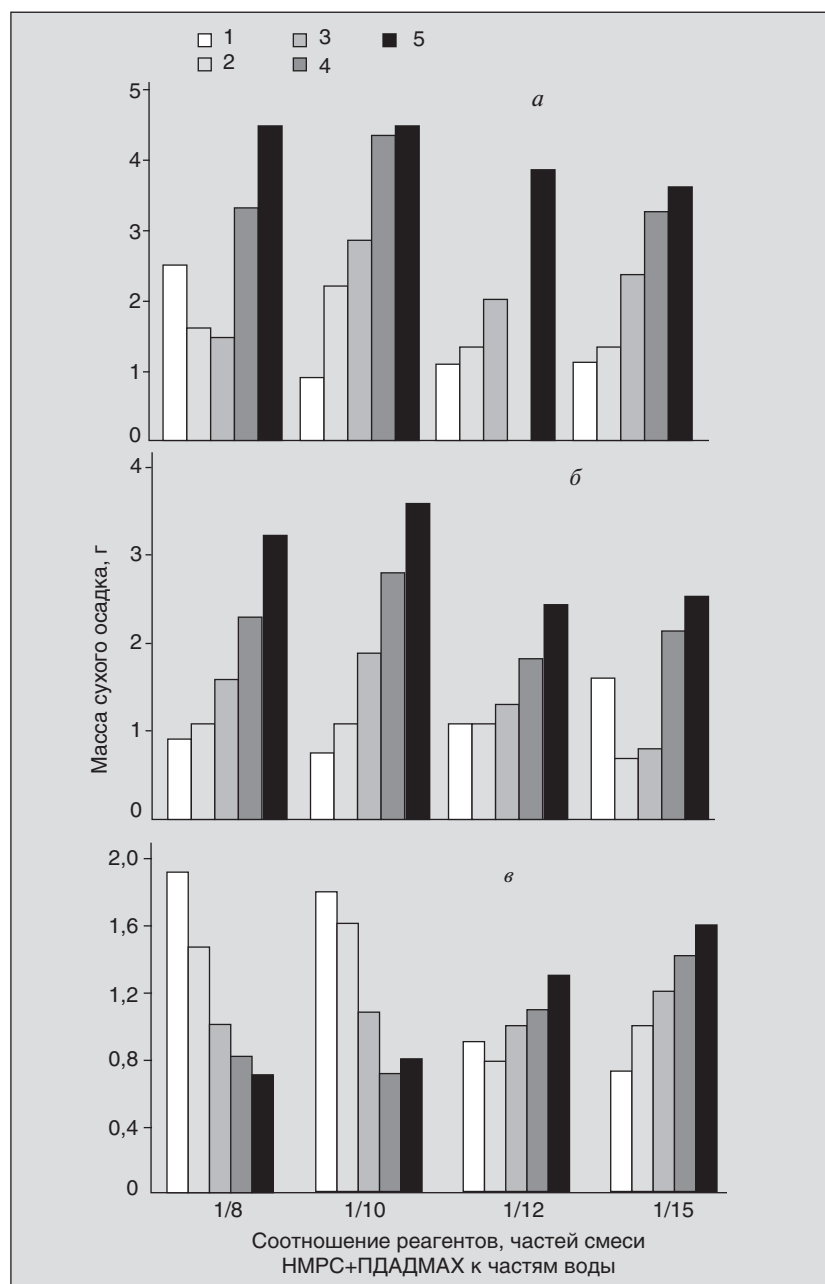


Рис. 1. Влияние соотношения компонентов интерполимерного комплекса на массу осадка при концентрации ПДАДМАХ, %:

a — 8,3; *b* — 6,3; *c* — 4,2; соотношение НМРС:ПДАДМАХ:
1 — 3:1; 2 — 2:1; 3 — 1:1; 4 — 1:2; 5 — 1:3

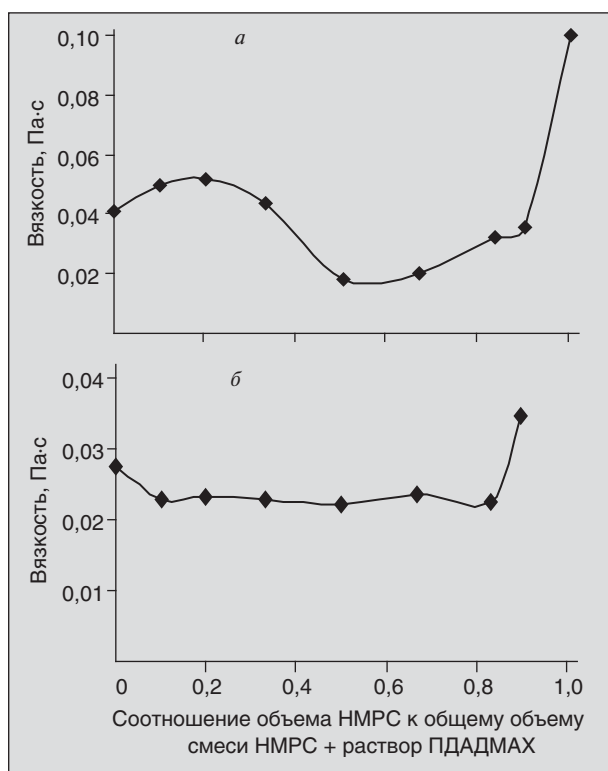


Рис. 2. Влияние состава смеси НМРС + раствор ПДАДМАХ на ее вязкость при концентрации раствора ПДАДМАХ, %:
а — 6,3; б — 4,2

1:1 (условия, реализованные при ранее проводившихся опытно-промышленных испытаниях технологии ИПК). Таким образом, можно сделать вывод о возможности дальнейшего повышения рентабельности технологии ИПК путем сокращения количества используемого ПДАДМАХ, как наиболее дорогостоящего участника, и увеличения объема закачиваемой воды продавки при уменьшении объема закачиваемой технологической смеси.

Хотя увеличение концентрации и объемных количества ПДАДМАХ и приводит, в общем случае, к увеличению массы образующегося осадка, с технологико-экономической точки зрения представляется достаточным использование растворов ПДАДМАХ с концентрацией 4,2% при соотношении объемных количеств исходной смеси НМРС + раствор ПДАДМАХ и объемных количеств воды разбавления 1:10, а также при соотношении объемных количеств НМРС и объемных количеств раствора ПДАДМАХ в исходной смеси 3:1.

Поскольку в настоящее время среди технологий повышения нефтеотдачи предпочтение отдается составам с вязкостью, приближающейся к вязкости нефтей (но не больше ее), т. е. около 0,05 Па·с, были проведены исследования вязкости смесей НМРС и ПДАДМАХ. На рис. 2 представлены

данные по зависимости вязкости смесей НМРС + раствор ПДАДМАХ от их состава. Как видно из рис. 2, вязкость смесей при любых соотношениях компонентов не превышает 0,06 Па·с, что позволяет смело использовать их для нагнетания в пласт.

В технологическом цикле закачки композиции ИПК предусмотрены буферные подушки раствора хлорида натрия для предотвращения преждевременного разбавления технологической смеси НМРС + раствор ПДАДМАХ пресной водой. С технологической точки зрения представлялось целесообразным изучить возможность замены раствора хлорида натрия сточными минерализованными водами. С этой целью были проведены исследования по влиянию различных солей на осадкообразование в системе НМРС + раствор ПДАДМАХ. К смеси 5 мл 6,3% раствора ПДАДМАХ и 5 мл товарного неразбавленного НМРС приливали порциями по 10 мл исследуемые соли различной концентрации до образования гелеобразного или хлопьевидного осадка. Результаты опытов представлены в табл. 1–3.

Теоретически, соли минерализации, увеличивая ионную силу растворов, не должны вызывать сколь-нибудь значительного комплексобразования. Однако оказалось, что данное предположение верно лишь для солей одновалентных щелочных металлов. Соли же двухвалентных щелочноземельных металлов и соли, содержащие карбонат-ион, вызывали активное образование осадка в системе НМРС+ПДАДМАХ.

Если агрегирование смеси под влиянием ионов кальция достаточно легко объяснить взаимодействием данных ионов с частицами полисиликата, то агрегирование смеси под действием карбонат-ионов с этих позиций объяснить представляется затруднительным. Введение в раствор НМРС карбонат-ионов не приводит к гелеобразованию.

Очевидно, здесь играют роль как анионы, так и катионы карбонатсодержащей соли. Если используется соль сильного основания и относительно слабой кислоты, как в случае, представленном в табл. 3, то рН уходит в щелочную область, что смещает равновесие в системе протон — гидроксил-ион и, соответственно, приводит к активной диссоциации ионов хлора от молекул ПДАДМАХ, повышая таким образом их активность относительно частиц полисиликата.

Таким образом, использование в технологии ИПК в качестве буферных подушек минерализованных сточных вод возможно лишь при отсутствии в водах ионов двухвалентных щелочных металлов и карбонат-ионов. Можно, однако, сделать и противоположный вывод — приме-

Табл. 1. Влияние добавок KCl на агрегирование смеси НМРС+ПДАДМАХ

Концентрация KCl, %	Общее количество раствора KCl, добавленного к смеси НМРС + раствор ПДАДМАХ, мл									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
15	П	П	П	П	П	П	П	П	П	П
10	П	П	П	П	П	П	П	П	П	П
5	П	П	П	П	П	П	П	П	П	П
3	П	П	П	П	П	П	П	П	П	П
1	П	П	П	П	П	П	П	Х	Х	Г
0,5	П	П	П	Г	Г	Г	Г	Г	Г	Г
0,1	Х	Х	Х	П	Г	Г	Г	Г	Г	Г

П — помутнение; Х — хлопьевидный осадок; Г — гелеобразный осадок.

Табл. 2. Влияние добавок CaCl₂ на агрегирование смеси НМРС+ПДАДМАХ

Концентрация CaCl ₂ , %	Общее количество раствора соли, добавленного к смеси НМРС + раствор ПДАДМАХ									
	10 мл раствора CaCl ₂									
15	Моментальное образование гелеобразного осадка									
10										
5										
3										
1										
0,5										
0,1										

Табл. 3. Влияние добавок Na₂CO₃ на агрегирование смеси НМРС+ПДАДМАХ

Концентрация Na ₂ CO ₃ , %	Общее количество раствора Na ₂ CO ₃ , добавленного к смеси НМРС + раствор ПДАДМАХ, мл				
	10	20	30	40	50
15	Г	Г	Г	Г	Г
10	Г	Г	Г	Г	Г
5	Г	Г	Г	Г	Г
3	П	П	П	П	Х
1	П	П	П	П	Х
0,5	П	П	П	П	Г
0,1	Х	П	П	П	Г

П — помутнение; Х — хлопьевидный осадок; Г — гелеобразный осадок.

нение данной технологии на участках пласта со слабо- и среднеминерализованным заводнением может также оказаться эффективным при условии наличия в пластовых водах карбонат-ионов в количествах 1–5 г/л.

Как видно из вышесказанного, технология ИПК имеет значительный потенциал для дальнейшего развития и усовершенствования, в первую очередь в направлении уменьшения расхода ресурсов и расширения сферы применения.

Литература

1. Газизов А. Ш., Газизов А. А. Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений на основе ограничения движения вод в пластах. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. — 285 с.
2. Результаты промышленного внедрения осадкогелеобразующих технологий с целью снижения обводненности продукции добывающих скважин и увеличения нефтеотдачи пластов в АНК «Башнефть». — Уфа, 1995.
3. Крупин С. В., Барабанов В. П. и др. Коллоиднохимические основы и опыт применения производных кремниевой кислоты в качестве водоограничительного материала // Материалы семинара-дискуссии «Концепция развития методов увеличения нефтеизвлечения». Бугульма, 27–28 мая 1996 года. — Казань, Издательство казанского математического общества, 1997. — С. 219–247.
4. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. Полиэлектролитные комплексы // Успехи химии и физики полимеров. — М.: Химия, 1973. — С. 3–30.

В известных нам литературных источниках,

Применение закона Дарси при исследовании процесса фильтрации в поле центробежных сил

В. И. Малыгин, И. К. Русанова

Российский государственный университет туризма и сервиса

например [1–3], закон Дарси применяется при исследовании процесса фильтрации (фильтрования) подпочвенных вод, нефти, газа, различных растворов, суспензий и т. п.

Определенный интерес представляет применение закона Дарси при рассмотрении процесса фильтрации жидкости со свободной поверхностью в поле центробежных сил.

В случае пространственного фильтрационного потока, проникающего через сквозную пористую среду, закон Дарси может быть представлен в виде

$$\mathbf{b} = k \operatorname{grad} \left(\frac{\mathbf{V}^2}{2g} + \frac{p}{\gamma} + \frac{\Pi}{g} \right), \quad (1)$$

где \mathbf{b} — вектор скорости фильтрации, определяемый как предел отношения секундного расхода жидкости через площадку, перпендикулярную к направлению максимального расхода, к величине площадки, когда эта величина стремится к нулю; \mathbf{V} — вектор скорости движения жидкости в пористой среде; g — ускорение силы тяжести; p — давление поверхностных и объемных сил; Π — потенциал объемных сил; k — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом фильтрации, который является постоянной величиной, если фильтрующая среда однородна, а жидкость обладает постоянными физическими свойствами.

В реальных условиях центрифугирования порозность пористой среды неоднородна, так как уплотнение скелета осадка по его толщине увеличивается в направлении радиуса ротора центрифуги из-за увеличения центробежной силы.

На некотором удалении ΔR от обечайки ротора, из-за наличия в ней отверстий, порозность резко возрастает. Учитывая это обстоятельство, примем допущение о постоянстве коэффициента фильтрации k до $r_k = R - \Delta R$. В предварительных исследованиях примем $\Delta R = 0,1R$, тем самым ограничивая правомерность применения формулы (1) в пределах $0 \leq r \leq 0,9R$, т. е. $r_k = 0,9R$. Здесь R — радиус ротора центрифуги.

Чтобы выявить влияние вязкости жидкости на коэффициент фильтрации его представляют в виде

$$k = \frac{\gamma \cdot c}{\nu}, \quad (2)$$

где γ — удельный вес жидкости; μ и ν — соответственно динамический и кинематический коэффициенты вязкости; c — коэффициент проницаемости пористой среды, зависящий от геометрических характеристик пор, толщины пористой среды.

Трехчлен Бернулли в формуле (1) в рассматриваемом случае вырождается в двучлен, так как скорость движения жидкости сквозь поры, как правило, имеет порядок нескольких миллиметров в секунду, а иногда и меньше. Остальные слагаемые представляют собой пьезометрическую и нивелирную высоты.

В случае центробежной фильтрации жидкости при отсутствии поверхностных сил формула (1) примет вид

$$v = k \operatorname{grad} \frac{\Pi}{g}, \quad (3)$$

где v — радиальная составляющая скорости фильтрации.

Градиент потенциала объемных сил, возникающий вследствие действия центробежного ускорения, составит

$$\operatorname{grad} \frac{\Pi}{g} = \omega^2 r,$$

где ω — угловая скорость вращения ротора центрифуги; r — текущий радиус.

Следовательно, скорость фильтрации при одномерном фильтрационном потоке в направлении радиуса r будет

$$v = \frac{k}{g} \omega^2 r. \quad (4)$$

Как видно, скорость движения жидкости зависит не только от k и ω , но и от текущего радиуса r . При $r = R_n$, т. е. на выходе из ротора скорость окажется максимальной:

$$v_{\max} = k \frac{\omega^2 R_n}{g} = k F_r. \quad (5)$$

где F_r — фактор разделения (число Фруда):

$$F_r = \frac{\omega^2 R_n}{g}$$

Зависимость скорости от радиуса r свидетельствует о том, что процесс фильтрации является нестационарным. Учитывая, что эта зависимость линейная, продолжительность процесса может быть определена как частное от деления расстояния $(r - R_0)$ на среднюю скорость, которая составит

$$v_{cp} = \frac{u(r)}{2} = \frac{k}{2g} \omega^2 r.$$

В результате получим

$$t = \frac{2(r - R_0)g}{k\omega^2 r}. \quad (6)$$

Очевидно, что продолжительность процесса при $r = R$ будет

$$t_{np} = \frac{2g(R - R_0)}{k\omega^2 R} = \frac{2(R - R_0)}{kF_r}. \quad (7)$$

За это время через перфорированную поверхность ротора удалится объем жидкости

$$V = 2\pi R L v_{max} t_{np}.$$

Величины v_{max} и t_{np} определяются по формулам (5) и (7).

В этом случае

$$V = 2\pi R L k F_r \frac{2(R - R_0)}{k F_r} = 4\pi R(R - R_0)L.$$

Из суспензии через промежуток времени t выделится количество жидкости

$$V(t) = \frac{V_k}{t_{np}} t = u_{max} t. \quad (8)$$

Следовательно, если в начале процесса при $t = 0$ в суспензии содержалось жидкости $V(t = 0)$, то через время t ее будет $V(t = 0) - V(t)$.

Используя понятие влажность суспензии, получим

$$\varphi(t) = \frac{V(t = 0) - V(t)}{V_T} \cdot 100\% = \varphi_{нач} - \Delta\varphi(t),$$

где V_T — объем твердой фазы.

Очевидно при некотором значении t

$$\varphi = \varphi_{нач} - at,$$

где

$$a = \frac{V(t)}{V_T}.$$

В заключение отметим, что математическая модель исследования процесса фильтрации в поле центробежных сил с применением закона Дарси определяется формулами (2), (4), (6), (8).

Исходными данными являются: c — коэффициент пористости среды; ν — коэффициент кинематической вязкости; g — ускорение сил тяжести; ω — угловая скорость вращения ротора; R — радиус обечайки ротора; R_0 — начальный радиус свободной поверхности жидкости.

Необходимые расчеты и построение графиков функций по формулам (4), (6), (8) могут быть выполнены с использованием средств

Литература: MathCAD.

1. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. — М.: Наука, 1978. — 738 с.
2. Маскет М. Течение однородных жидкостей в пористой среде. — М.: Эдиториал УРСС, 2004. — 640 с.
3. Марсден Дж. Е., Чорин А. Математические основы механики жидкости. — М.: Эдиториал УРСС, 2004. — 204 с.

Издательством «Техника» выпущена книга А. М. Данилова

«ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ»

Рассмотрены основы химмотологии — науки, изучающей физико-химические превращения горючесмазочных материалов в работающем двигателе, а также при их транспортировании и хранении. В кратком доступном виде изложены сведения о конструкции двигателей и принципах их работы, рабочих процессах, проблемы, возникающие при эксплуатации двигателей. Описаны состав и свойства топлив, масел, смазок и рабочих жидкостей и их влияние на работу двигателей. Большое внимание уделено экологическим вопросам химмотологии.

Для специалистов, занимающихся производством и эксплуатацией горючесмазочных материалов, и впервые знакомящихся с этой наукой. Книга будет полезна студентам, аспирантам, инженерно-техническим работникам и преподавателям технических вузов.

По вопросам приобретения книги обращайтесь в редакцию журнала.

Телефон для справок 361-11-95

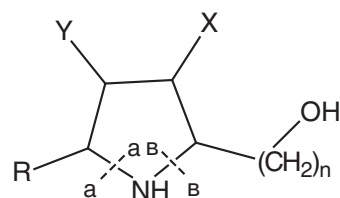
Изучение соединений, содержащих диэтаноламин, ингибиторы кислотной коррозии и продукты их разрушения

Н. М. Алыков, М. Н. Котельникова, Н. В. Золотарева (Казанцева), С. Н. Фидурова
Астраханский государственный университет

Вспенивание растворов алканололаминов — одна из главных проблем эксплуатации установок очистки углеводородов и технологических жидкостей от кислых газов. Вспенивание происходит чаще всего в абсорберах, реже — в десорберах и проявляется в резком увеличении объема пены на контактных тарелках, увеличении перепада давления в аппарате, появлении уровня жидкости в сепараторе очищенного или кислого газов. Следствием этого является повышенный унос абсорбента с газом и снижение производительности установки по газу.

Основная причина вспенивания, по мнению многих исследователей, — это результат действия примесей, попадающих с газом в абсорбер, таких как углеводородный конденсат, пластовая вода, песок, окалина, сульфиды железа, некоторые ингибиторы коррозии, различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). При этом действие одних примесей проявляется в увеличении объема (высоты) пены абсорбента (углеводородов); действие других — в придании пене стабильности, жесткости (твердые примеси); третьих — в увеличении объема и стабильности пены одновременно (ПАВ, ингибиторы коррозии типа «Виско») [1]. Нами были проведены исследования, в ходе которых было выявлено, что сульфиды железа и песок не вызывают пенообразования аминовых растворов в отличие от ингибиторов кислотной коррозии (ИКК) и продуктов их распада, которые являются полярными веществами и сильными пенообразователями. В технологических жидкостях присутствует большое количество продуктов распада ИКК, которые могут взаимодействовать друг с другом и с поступающими (или выделяющимися) газами.

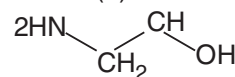
Газовый конденсат (ГК) — агрессивная кислотная среда, содержит углеводороды, H_2S , CO_2 , меркаптаны и др. В процессе транспортировки ГК по трубам, с целью предотвращения коррозии этих труб, в продукт вносят ингибиторы кислотной коррозии (ИКК), представляющие собой самые разнообразные амины, для которых характерно общее строение:



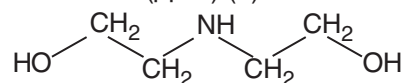
R — углеводородный радикал с числом углеродных атомов от 5 до 20; n = 2–6; x и y — радикалы, для которых n имеет различные значения от 1 до 10.

На рынок поступает большая группа ИКК с различными R, n, x, y: Геркулес, Сепакорр, Додиген и др. Считается, что ингибирующее действие ИКК связано с разрывом кольца по направлению а–а, в–в, хотя возможны и другие варианты. В результате такого разрыва формируются другие нециклические или циклические соединения. Таким образом, на аминную очистку ГК от CO_2 и H_2S поступает ГК, содержащий большое число продуктов деструкции ИКК. Деструкция продолжается и при внесении в объем ГК различных аминов — моноэтанолamina (1), диэтанолamina (2) и триэтанолamina (3):

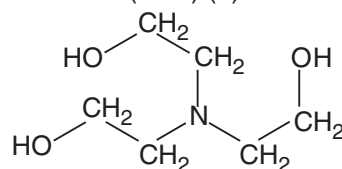
моноэтаноламин (1)



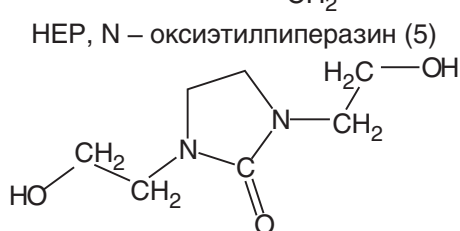
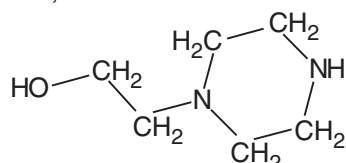
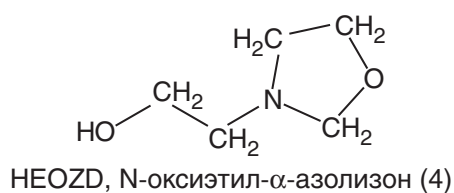
диэтаноламин (ДЭА) (2)



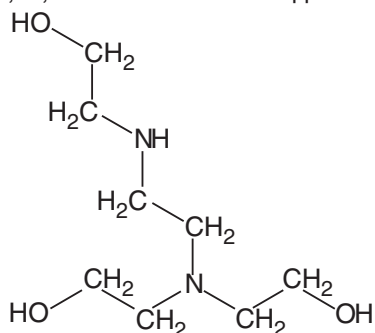
триэтаноламин (ТЭА) (3)



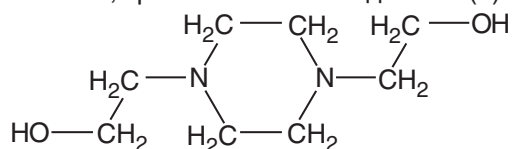
В процессе аминной очистки ГК от H_2S и CO_2 происходит взаимодействие молекул ДЭА и ТЭА с ИКК, как в исходном состоянии, так и в виде продуктов их деструкции. В последнем случае формируются полярные вещества, среди которых найдены и те, формулы которых приведены ниже.



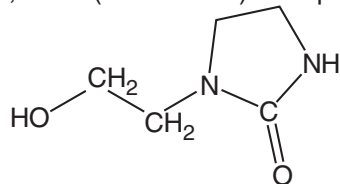
BNEI, N,N-бис-оксиэтилимидазолин (6)



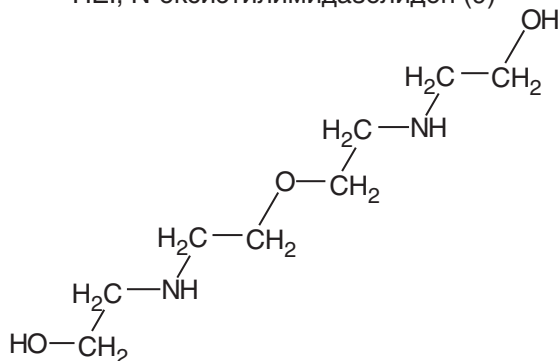
THEED, триоксиэтилэтилендиамин (7)



DEP, N,N'-бис(2-оксиэтил)-пиперазин (8)



HEI, N-оксиэтилимидазолидон (9)



BNEAE, бисоксиэтиламиноэтиловый эфир (10)

Соединения (1), (4)–(8), (10) представляют собой классические азотсодержащие катионные поверхностно-активные вещества, хорошо растворимые в воде и участвующие в формировании устойчивой пены.

Соединения (5)–(10) также легко образуют с H_2S или CO_2 ионные пары и принимают участие в освобождении среды от кислых газов, но как в свободном состоянии, так и в виде соединений с H_2S или CO_2 они также формируют устойчивую пену.

Между алканолами, продуктами их распада, ИКК и продуктами распада ИКК возможны процессы нуклеофильного и электрофильного замещения, электрофильного присоединения, межмолекулярные взаимодействия, реакции конденсации.

Целью данной работы явилась оценка реакционной способности соединений, содержащих ДЭА, ингибиторы кислотной коррозии (додиген, геркулес), а также некоторые осколки ИКК и соединения 5, 6, 8, 9, 10. Оценка их реакционной способности осуществлялась по энергетическим индексам, полученным с использованием квантово-химических расчетов.

Квантово-химические расчеты проведены в нескольких программных пакетах. В Chem Office-2004 проводилось построение молекул, а последующая оптимизация и минимизация энергии, а также уточнение геометрических составляющих и тепловых характеристик проведены в Gamess [2]. Основной метод расчета — полуэмпирический PM3 в приближении Хартри-Фока. Для решения первой задачи изучены различные состояния каждой молекулы, при этом учитывали их конформационное многообразие. Проведена обработка данных по стерической энергии, поэтому все расчеты проводились уже на стабильных структурах, имеющих низкие значения теплот образования, что определяет в молекулярной механике потенциальную энергию состояния.

В связи с тем, что многие рассматриваемые молекулы имеют сходное строение и одинаковые реакционные центры, все структуры разбиты на группы. Подобное деление позволяет точнее проследить активность той или иной группировки в молекуле. К первой группе относятся молекулы (1), (2), (3), (7), (10), ко второй — (5), (9), к третьей — (4), (6), (8).

Сравнительный анализ реакционной способности соединений (1–10). В табл. 1 приведены величины зарядов в структурах (1–10). Опираясь на эти данные, можно проследить распределение зарядов по всей молекуле в целом.

ИССЛЕДОВАНИЯ

Табл. 1. Распределение зарядов в атомах соединений (1–10)

Соединение 1		Соединение 2	
-N-	-0,0280	-N-	-0,0535
-O-	-0,3082	-O-	-0,3096
-H*-	0,1828	-O*-	-0,3093
-H**-	0,0259	-H*-	0,817
-C*-	0,0637	-H**-	0,0583
		-C*-	0,0621
Соединение 3		Соединение 4	
-N-	-0,0933	-N-	-0,1187
-O-	-0,3072	-O-	-0,3118
-O*-	-0,3146	-O*-	-0,2790
-O**-	-0,3071	-H*-	0,1951
-H*-	0,1894	-C*-	0,0706
-H**-	0,1914	-C**-	0,0752
-C*-	0,0670		
Соединение 5		Соединение 6	
-N-	-0,0672	-N-	-0,0657
-O-	-0,3036	-O-	-0,3053
-N*-	-0,0572	-N*-	-0,0643
-H*-	0,0418	-O*-	-0,3006
-H**-	0,1796	-O"-	-0,3619
-C*-	0,0574	-H*-	0,1873
		-H**-	0,1854
		-C*-	0,0388
		-C**-	0,2515
Соединение 7		Соединение 8	
-N-	-0,0714	-N-	-0,0658
-O-	-0,3147	-O-	-0,3057
-N"-	-0,0581	-N*-	-0,0452
-O*-	-0,3110	-O-	-0,3575
-O**-	-0,3167	-H*-	0,0910
-H*-	0,1855	-H**-	0,1856
-H**-	0,1982	-C*-	0,0600
-H***-	0,0471	-C**-	0,2333
-C*-	0,0391		
-C**-	0,0774		
Соединение 9		Соединение 10	
-N-	-0,0875	-N-	-0,0499
-O-	-0,3118	-O-	-0,3023
-N**-	-0,0746	-N*-	-0,0677
-O*-	-0,3059	-O-	-0,2643
-H*-	0,1819	-O*-	-0,3118
-H**-	0,1943	-H*-	0,0634
-C**-	0,0562	-H**-	0,1948
		-C*-	0,0664

Табл. 2. Энергетические характеристики соединений

№	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	Площадь пробной сферы A_1	Площадь контактной поверхности A_2	Объем растворителя A_3	E_{steric}° , кДж/моль
1	-104,41	-215,17	202,02	79,87	53,85	17,03
2	-201,45	-418,65	273,40	123,51	94,70	103,8
3	-300,04	-623,65	282,60	164,52	131,44	160,9
4	-64,58	-374,03	244,08	135,27	102,34	14,69
5	105,57	-216,98	267,74	151,34	120,71	65,43
6	-98,15	-580,27	311,18	182,99	144,86	63,30
7	-193,81	-622,43	351,00	210,31	173,68	110,5
8	-13,34	-379,88	247,49	137,72	103,51	44,33
9	20,76	-416,43	327,46	194,32	160,11	97,10
10	-183,38	-601,96	362,73	215,50	170,09	25,40

Условные обозначения: ΔG° , кДж/моль – стандартная энергия Гиббса, при $T = 298$ К; ΔH° , кДж/моль – стандартная теплота образования молекулы из простых соединений при $T = 298$ К; A_1 – площадь пробной сферы, занятая растворителем, при прокатывании по поверхности исследуемой молекулы; A_2 – площадь контактной поверхности, возникающая при прокатывании по поверхности исследуемой молекулы; A_3 – объем растворителя, содержащийся внутри контактной поверхности; E_{steric}° , кДж/моль – стерическая энергия, используется для описания теплового движения атомов молекулярной системы [2].

Основными реакционными центрами считаются –ОН, –NH₂, –NH, >C = O группы.

Для того чтобы смоделировать возможное поведение молекулы в какой-либо среде (растворителе), а также выявить основную площадь контактной поверхности, были рассчитаны энергетические характеристики соединений (1)–(10), а также площади контактных поверхностей, значения которых приведены в табл. 2.

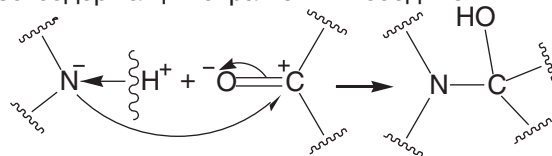
Из табл. 2 видно, что площадь контактной поверхности N,N-бис-оксиэтилмидазолина выше, чем в структуре N-оксиэтилмидазолидона. В первую очередь это связано с наличием линейного разветвленного углеродного скелета, при этом объем растворителя, содержащийся внутри контактной поверхности, пропорционально возрастает. Аналогичный эффект можно проследить в структурах второй группы: так, в растворе максимально будет задействована молекула N, N-бис-(2-оксиэтил)-пиперазина, а в меньшей степени – N-оксиэтилпиперазина.

Если говорить о реакционной способности N-оксиэтилпиперазина, то необходимо отметить слабое влияние имидной группы, а наибольший вклад вносит гидроксогруппа, по которой возможно протекание электрофильного замещения, а также участие в образовании водородных связей. В первой группе максимальную площадь контактной поверхности имеют структуры (7) и (10), это также связано с разветвленным углеродным скелетом.

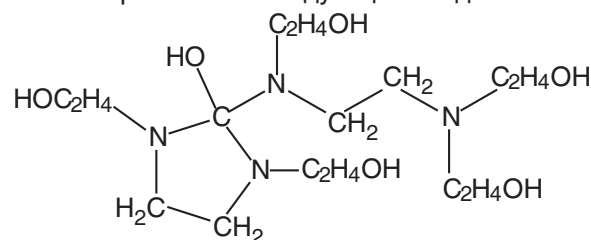
Максимальное скопление отрицательного заряда на атоме азота наблюдается в молекуле триэтанолamina ($\rho = -0,0933$), что свидетельствует

о наличии центра нуклеофильной атаки, но стерические препятствия, связанные с расположением радикалов в молекуле, затрудняют внедрение других агентов, поэтому триэтанолamin занимает скорее промежуточное положение в данной группе по способности вступать во взаимодействия.

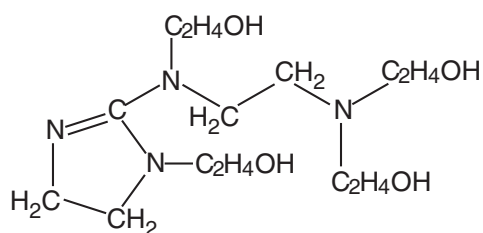
Аналогичное состояние характерно для триоксиэтилэтилендиамина, но в данном случае участие –NH группы способно внести собственный вклад в нуклеофильную атаку, при этом среднее значение зарядов на атоме азота составляет –0,065 и это ниже, чем для молекулы триэтанолamina, поэтому следовало ожидать понижения реакционной способности триоксиэтилэтилендиамина. Но, обладая разветвленной линейной структурой, молекулы (7) и (10) оказываются наиболее активными в данном ряду, поэтому они способны вступать в реакцию с образованием азотсодержащих окрашенных соединений:



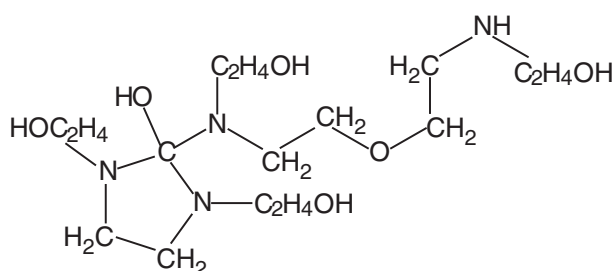
В результате подобного взаимодействия возможно образование следующих соединений:



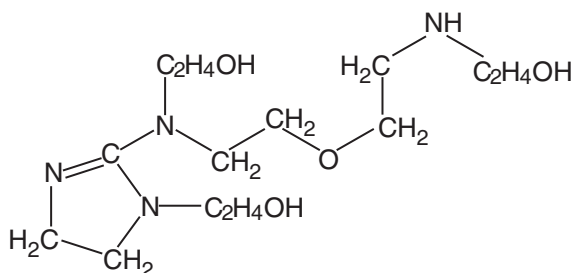
(11) продукт реакции между (7) и (6)



(12) продукт реакции между (7) и (8)

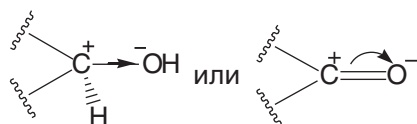


(13) продукт реакции между (10) и (6)

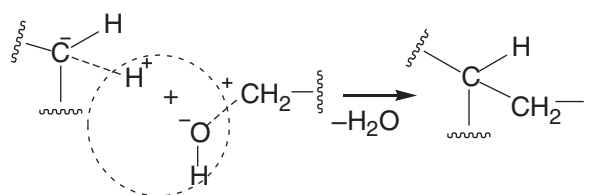


(14) продукт реакции между (10) и (8)

Максимальный вклад в реакционную способность также вносят электрофильные центры концевых карбоксильных радикалов и карбонильные группы, поэтому для таких соединений характерны реакции нуклеофильного замещения:



Можно также наблюдать прямую закономерность между распределением заряда на атоме углерода при концевых группах и проявлением способности вступать в реакции нуклеофильного замещения (реакции присоединения для карбонильных соединений) или отщепления гидроксогрупп. В качестве нуклеофильного агента могут выступать соединения, которые имеют максимальное скопление отрицательного заряда на атоме углерода, к таким относятся структуры (5) и (9), а в качестве электрофильного агента способны выступать молекулы, которые имеют максимальный положительный заряд на атоме углерода при гидроксогруппе. К таким относятся структуры (4) и (7).

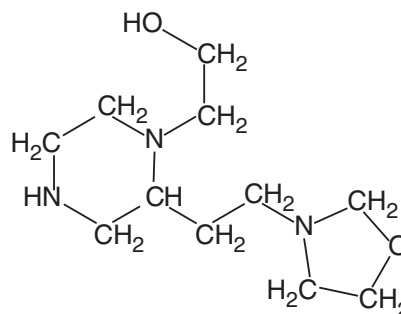


Исходные составляющие Возможный продукт

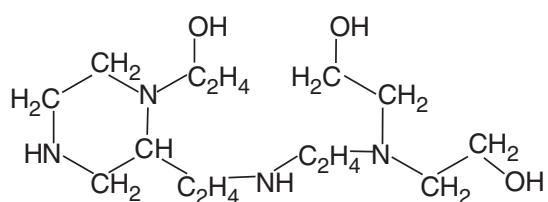
Если рассматривать первую группу соединений (1, 2, 3, 7, 10), то максимальный заряд на атоме углерода при $-OH$ группе ($\rho = 0,0774$) сконцентрирован в молекуле (7), в остальных структурах заряд не превышает 0,0670, поэтому именно триоксиэтилэтилендиамин способен легче вступить в реакцию с нуклеофильными частицами. Что же касается второй группы (5, 9), то явно выраженного отличия в распределении заряда на атоме углерода не наблюдается, в третьей группе (4, 6, 8) аналогичной способностью будет обладать структура N-оксиэтил- α -азолисона, заряд на атоме углерода составляет 0,0706.

Структура (4) отличается от остальных молекул третьей группы не только контрастным совмещением в пятичленном кольце двух гетероатомов, при этом на атоме C^6 наблюдается увеличение заряда ($\rho = 0,0752$), но и достаточно подвижным протоном при гидроксогруппе, поэтому можно ожидать повышенную реакционную активность данного соединения по отношению к нуклеофильным реагентам.

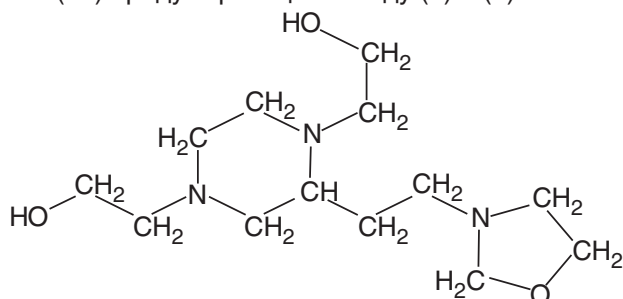
Структуры (6) и (8) практически не различаются по свойствам, а наличие симметричного радикала в молекуле N, N-бис-оксиэтилимидазолина не вносит существенного вклада в реакционную способность, при этом выражена способность к нуклеофильному присоединению по атому C^5 , для которого наблюдается «дефицит» электронной плотности ($\rho = 0,2515$), а скопление электронной плотности на кислороде ($\rho = -0,3619$) карбонильной группы свидетельствует о возможности участия в образовании межмолекулярного вандерваальсова взаимодействия.



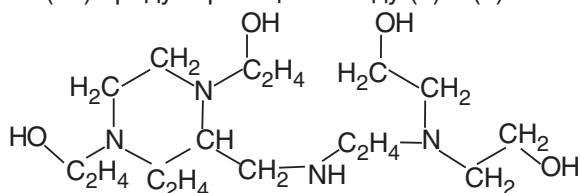
(15) продукт реакции между (5) и (4)



(16) продукт реакции между (5) и (7)



(17) продукт реакции между (9) и (4)



(18) продукт реакции между (9) и (7)

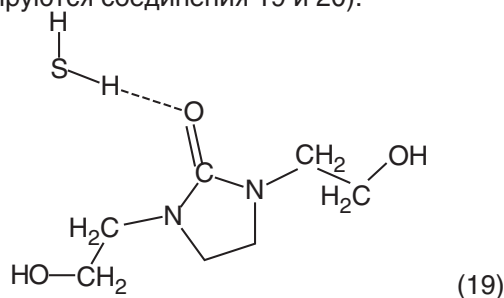
В табл. 3 приведены стандартные энтальпии химических реакций при формировании соединений (11–18) при 298 К. Необходимо отметить, что для образовавшихся продуктов (12) и (14) возможно протекание реакции дегидратации по связи $-C(OH)-NH-$ с образованием $-C=N-$, при этом изменяется и теплота химической реакции соответственно.

Приведенные значения ΔH (11–18) свидетельствуют о том, что подобные реакции могут протекать в результате затраты теплоты, а в связи с тем, что температура исходной среды достигает 343 К, то не исключается факт протекания вышеперечисленных реакций.

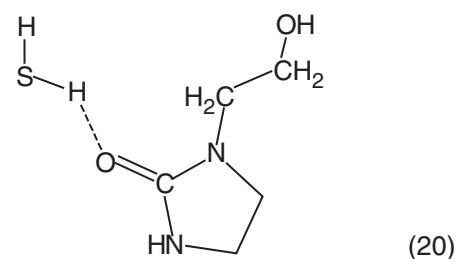
Табл. 3. Энтальпии образования соединений (11)–(18) в результате взаимодействия соединений (1)–(10)

Продукты	ΔH_{298K} , кДж/моль
11	22,68
12	24,6/53,26
13	47,76
14	27,3/51,32
15	-21,53
16	-2,72
17	-17,1
18	-19,93

Рассмотрим системы, которые способны реализовываться в результате взаимодействия с сероводородом (заряд на водороде $-0,0161$, на атоме серы $0,0323$). Среди молекул активной среды будет наибольшее стремление к взаимодействию будут проявлять структуры (6 и 8), в реакции участвуют карбонильные, а не гидроксогруппы (формируются соединения 19 и 20).

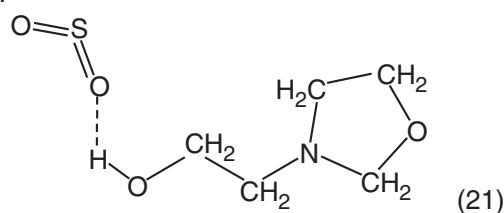


(19)

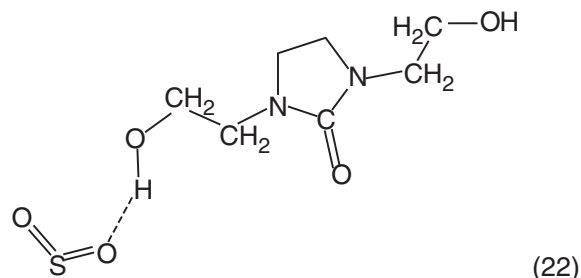


(20)

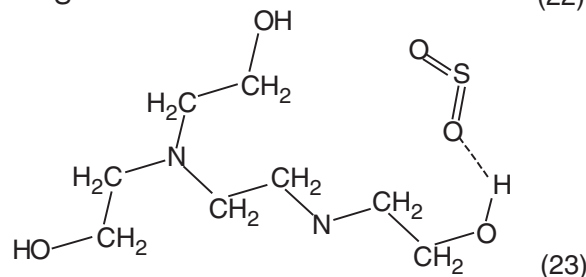
При воздействии диоксидом серы (заряд на атоме кислорода составляет $-0,6474$, а на атоме серы $1,2949$) атакующими оказываются протоны гидроксогруппы структур (4, 6, 7 и 8). Ниже приведены структуры образующихся соединений (21–24).



(21)



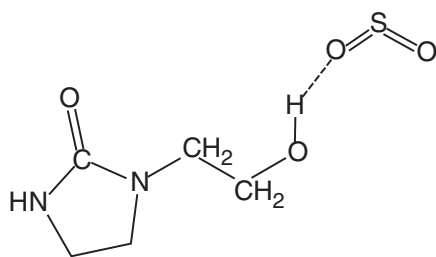
(22)



(23)

Табл. 4. Энтальпии образования соединений (11)–(18) в результате взаимодействия соединений (1)–(10)

№ системы	r , Å	$-\Delta H_{\text{системы}}^{\circ}$ кДж/моль
19	1,86	4,07
20	1,86	2,13
21	1,82	5,29
22	1,82	13,6
23	1,83	4,18
24	1,82	13,9



В табл. 4 приведены геометрические и энергетические составляющие систем (19–24), где r — расстояние между взаимодействующими атомами, Å; $-\Delta H_{\text{системы}}^{\circ}$ — энтальпия образования соединений, кДж/моль.

Таким образом, квантово-химическим методом PM3 с использованием программ Chem Office-2004 и Gamess изучены основные энергетические характеристики и геометрические структуры ИКК и ДЭА, продуктов их распада и различных вариантов их взаимодействия. Установлено, что среди ранее представленных реакционных центров всех соединений наиболее активными являются гидроксогруппы, способные к межмолекулярным взаимодействиям и участвовать в реакциях замещения (показано на структурах (4, 6, 7, 8).

Меньшей активностью обладает $-\text{NH}$ группа, которая способна участвовать в реакциях присоединения и образования азотсодержащих окрашенных продуктов, к такому эффекту склонны молекулы (7) и (10);

Выявление реакционных центров позволило выяснить, каким образом все молекулы будут вести себя в общей активной жидкостно-паровой среде: по отношению друг к другу; по отношению к поступающим (или выделяющимся) в систему газам.

Расчеты показывают, что большинство рассмотренных индивидуальных веществ может быть причиной интенсивного пенообразования. Одной из причин может быть и образование соединений изученных веществ с сероводородом и другими кислыми газами.

Литература

1. Плечев А. В., Исмагилов Ф. Р., Абдюкова Э. А. Пенообразование и пеногашение в процессах этаноламиновой очистки // Научные и технологические аспекты охраны окружающей среды. — 2000. — №6. — С 59–73.
2. Соловьев М. Е. Компьютерная химия. — М.: Солон-Пресс, 2005. — 536 с.

Издательством «Техника» выпущена книга В. Е. Емельянова, В. Н. Скворцова

«МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ»

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости.

В книге изложены основные теоретические и практические вопросы, относящиеся к определению детонационной стойкости и воспламеняемости моторных топлив на современных одноцилиндровых установках, их техническому обслуживанию, 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, а также для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей; будет полезна студентам нефтяных и автомобильных вузов и техникумов.

По вопросам приобретения книги обращайтесь в редакцию журнала.

Телефон для справок 361-11-95

Мониторинг и восстановление почв, загрязненных нефтяными углеводородами (обзор)*

Часть 2. Современные подходы и технологии восстановления почв, загрязненных нефтяными и топливными углеводородами

И. П. Бреус, С. А. Неклюдов, Р. Х. Хузиахметов, В. А. Бреус,
Л. И. Хохлова, Н. Т. Картель

Казанский государственный университет,
Казанский государственный технологический университет,
Институт сорбции и проблем эндозоологии НАН Украины, г. Киев

Нефтяные и топливные углеводороды (УВ) относят к приоритетным загрязнителям природной среды. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности, интенсификация транспортных потоков нефти и нефтепродуктов приводят к увеличению риска загрязнения окружающей среды в результате утечек и разливов в трубопроводах и подземных хранилищах, аварийных выбросов, неправильного захоронения углеводородсодержащих отходов и т. д. Низкая растворимость этой группы УВ в воде существенно затрудняет очистку загрязненных ими почв и вызывает необходимость разработки специфических технологий их ремедиации (восстановления) [1–3]. В последние десятилетия особое внимание разработке экологических технологий уделяется в Европе [4–6]. Однако даже при достаточной степени научной разработанности отдельных технологий большинство из них не опробовано в промышленном масштабе и в лучшем случае находится на уровне проведения испытаний на локальных участках или в пилотных установках. На данном этапе важной целью европейских комиссий по охране окружающей среды является создание крупных проектов, направленных на обобщение имеющейся информации по испытанию и применению экологических технологий и разработке научно обоснованных концепций и подходов в области ремедиации почвы.

В первой части данного обзора нами была дана характеристика экологической ситуации в России и Европейских странах в связи с загрязнением почв нефтяными и топливными УВ и кратко охарактеризована деятельность основных Европейских организаций, связанная с защитой и реабилитацией загрязненных почв [7]. Настоящая часть обзора также составлена преимущественно по материалам зарубежных источников (научных статей, отчетов по деятельности европейских экологических проектов, обзоров

Агентства по охране окружающей среды США), в которых наиболее полно охарактеризованы подходы и конкретные технологии восстановления почв, загрязненных органическими соединениями, и в особенности нефтяными и топливными УВ. Представленная информация не является исчерпывающей, однако позволяет составить общее представление о проблеме и выделить ее наиболее эффективные решения.

Классификация технологий ремедиации почв

Существует несколько классификаций технологий ремедиации почв. Во-первых, их классифицируют **по месту проведения**: а) *In Situ* (непосредственно в почве) и б) *Ex Situ* (после извлечения загрязненной почвы).

In Situ технологии основаны на использовании процессов, позволяющих удалить, разложить, химически модифицировать, стабилизировать и/или инкапсулировать загрязнители в почве без удаления подлежащей очистке почвы (и/или грунта) [8, 9]. Основное преимущество таких технологий заключается в возможности обработки почв без их извлечения, что приводит к существенному удешевлению процесса. Однако при этом увеличиваются временные затраты и достигается меньшая однородность обработки из-за вариабельности почв и характеристик водоносного слоя. Это приводит к снижению эффективности технологий, поскольку затрудняется контроль за их реализацией. При использовании *Ex Situ* технологий загрязненная почва удаляется с места своего расположения и очищается либо на территории объекта (*On-Site*), либо вне объекта (*Off-Site*) [8, 10]. Основное преимущество такой обработки в том, что она требует меньше времени, чем методы *In Situ*, и при этом обеспечивает более высокую однородность обработки из-за возможности гомогенизировать,

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 06-04-49097, 06-04-49098 и МНТЦ #3419.2.

наблюдать и постоянно перемешивать почву. Тем не менее Ex Situ методы требуют экскавации загрязненной почвенно-грунтовой среды, что ведет к увеличению их стоимости вследствие возрастания трудозатрат, в том числе за счет необходимости создания специального оборудования.

Как In Situ, так и Ex Situ технологии восстановления можно классифицировать **по механизму воздействия** на почву, а именно: физический, химический, электрический, тепловой (термический) и биологический. При этом физические, химические и электрические методы объединяют в одну группу физико-химических методов. Кроме этих трех групп, выделяют механические способы, связанные с экскавацией и последующим перемещением загрязненной почвы (при этом дальнейшая очистка осуществляется вне объекта (Off-Site)). Из-за сложной природы многих почвенных загрязнений и присутствия смеси загрязнителей часто необходимо применять сразу или последовательно несколько восстановительных способов в целях постепенного снижения концентрации загрязнителей до приемлемого уровня.

При проведении физико-химической обработки почв используют физические или химические свойства загрязнителей и/или загрязняющих сред с целью разрушения (химического преобразования), сепарации или удержания загрязнителя. Физические процессы вызывают фазовые переходы загрязнителя, а химические изменяют его химическую структуру и приводят к появлению менее токсичных и лучше разделяемых соединений. Эти методы обычно экономически эффективны и более кратковременны в использовании в сравнении с биологическими и предполагают использование технологически несложного оборудования. Некоторые применяемые In Situ физические и/или химические методы чувствительны к почвенным параметрам. Так, например, глина и/или гумусовые вещества вызывают в почве различия гидравлических параметров в вертикальном и горизонтальном направлениях, что, в свою очередь, ведет к вариабельности характеристик применяемых методов.

Термообработка — это методы быстрой, но наиболее дорогостоящей очистки. Суть их состоит в применении тепла для процессов возгонки, сжигания, разложения, разрушения или расплавления загрязнителей. При этом более целесообразно использование способов In Situ, чем Ex Situ. Применение таких методов занимает всего лишь несколько месяцев или лет в зависи-

мости от объекта, типа и количества загрязнителей, размера и глубины загрязнения, типа почвы и окружающих условий. Высокая стоимость определяется энергозатратами, оборудованием и большими капитальными затратами на эксплуатацию и обслуживание методов.

Биологические методы основаны на процессах трансформации загрязнителей в безвредные вещества в результате метаболизма почвенных микроорганизмов [11–13]. Эти методы предполагают создание благоприятной среды (использование комбинации кислорода, удобрений, поддержание влажности, контроль температуры и pH) для стимуляции роста микроорганизмов, которые размножаются за счет того, что питаются загрязнителями. В целях биодegradации используют местные (аборигенные) или введенные в почву микроорганизмы (грибки, бактерии и другие микробы), разлагающие органические загрязнители и адаптированные к конкретным условиям в почвогрунте. Биодegradация может протекать как в аэробных (в присутствии достаточного количества кислорода), так и в анаэробных (в отсутствие кислорода) условиях. В первом случае микроорганизмы разлагают загрязнители в конечном итоге до диоксида углерода, воды и микробной клеточной массы, во втором случае — до метана. Иногда загрязнители (например, полициклические ароматические УВ) невозможно полностью разложить, а только трансформировать в продукты, которые могут быть как менее (или в равной степени), так и более опасными (например, трихлорэтилен может разлагаться до винилхлорида) по сравнению с исходными загрязнителями. Если содержание таких побочных продуктов не контролировать, они могут проникать в грунтовые воды. Таким образом, подобные технологии требуют знания характеристик почвы и водоносного слоя (pH, пористость, влажность, присутствие местных популяций микробов, количество биогенных элементов) и свойств загрязнителей. Эти методы обычно дешевы, но продолжительны по времени. Основная сложность связана с тем, чтобы достоверно определить полноту разложения загрязнителя. Микробы также могут быть чувствительны к токсинам, особенно к их высоким концентрациям. Несмотря на то что не все органические соединения могут подвергаться биодegradации, эти технологии являются перспективными и в настоящее время проходят испытания, а в ряде случаев нашли практическое использование при обработке локальных участков почв, загрязненных нефтяными УВ, пестицидами и другими органическими химическими веществами.

Биологические методы могут применяться как *In Situ*, так и *Ex Situ*. Биовосстановление почвы *In Situ* обычно предусматривает перколяцию или принудительную инъекцию грунтовой воды или незагрязненной воды, содержащей растворенный кислород и удобрения. Чтобы обеспечить поступление кислорода в количестве, достаточном для поддержания аэробных условий, часто используют инъекцию воздуха или пероксида водорода. Анаэробные условия создают, например, для разложения загрязнителей с высоким содержанием хлора. Анаэробная биodeградация протекает с низкими скоростями, а после ее применения для завершения биоразложения должна следовать аэробная обработка (например, частично дехлорированных соединений). Удобрения, требуемые для роста клеток — это азот, фосфор, калий, кальций, магний, железо, цинк, медь и др. Если удобрения присутствуют в достаточном количестве, активность микробов ограничивается. Широко распространено использование микробных культур, выведенных для разложения конкретных загрязнителей или их групп, а иногда и для выживания в суровых условиях. Иногда микроорганизмы с места биовосстановления собираются, отдельно культивируются и возвращаются на объект как средство быстрого увеличения популяции активных микроорганизмов, которые питаются преимущественно загрязнителями. Скорость биоразложения зависит также от pH почвы и замедляется с уменьшением температуры, поэтому в северном климате биовосстановление — не самая эффективная технология во время холодных сезонов, если только она не применяется в условиях климатического контроля. С другой стороны, слишком высокая температура может быть разрушительна для некоторых микроорганизмов, вызывая значительную стерилизацию почвы. С увеличением температуры также возрастает растворимость загрязнителей (хотя некоторые УВ более растворимы при низких температурах) и уменьшается растворимость кислорода. Биовосстановление *Ex Situ* также проводят с применением активных штаммов микроорганизмов и удобрений — как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Преимущество метода в том, что если в ходе биовосстановления *In Situ* некоторые соединения могут разлагаться до более токсичных побочных веществ, то при *Ex Situ* обработке такие побочные продукты перерабатываются в установках до тех пор, пока не становятся безопасными. В этом методе обычно требуется периодическое, а лучше — постоянное

перемешивание загрязненной почвенно-грунтовой массы для введения кислорода и удобрений, что осуществляется в специально подготовленной установке (лайнерной и аэрационной) или реакторе.

Основные типы современных технологий ремедиации почв, загрязненных нефтяными углеводородами

В данном разделе будут кратко рассмотрены конкретные типы современных технологий ремедиации почв, загрязненных нефтяными и топливными УВ, а также другими органическими соединениями.

Группа физико-химических методов ремедиации почв включает в себя следующие методы, осуществляемые *In Situ*.

1. **Химическое окисление** (Chemical Oxidation): превращает загрязнители в безопасные или менее токсичные соединения, которые более устойчивы и/или менее подвижны. В качестве окислителей обычно используют озон, пероксид водорода, гипохлориты, хлор, диоксид хлора и перманганат. В целом эти окислители высокоэффективны для ненасыщенных алифатических (например трихлорэтилен) и ароматических (например бензол) органических соединений [14].

2. **Образование трещин** (Fracturing): для образования трещин (при разрыве подповерхностных низкопроницаемых и свехуплотненных почвогрунтов) используют пневматическую или взрывную технику. При этом открываются новые каналы, которые увеличивают эффективность многих *In Situ* процессов, особенно экстракции. Технология применима практически для всех типов загрязнителей, находящихся в первую очередь в трещиноватых глинисто-илистых почвах и грунтах. После завершения обработки загрязненный участок подвергается экстракции паром [15].

3. **Промывание почвы** (Soil Flushing): вода, чистая или содержащая добавки для улучшения растворимости загрязнителей, вводится в почву или закачивается в грунтовые воды, что приводит к повышению уровня грунтовых вод в загрязненной почвенной зоне. При этом загрязнители вымываются в грунтовые воды, которые затем откачиваются и поступают на переработку. Технология применима к летучим, полуметучим органическим соединениям, топливам и пестицидам, но стоимость ее высока в сравнении с другими методами [16].

4. **Экстракция паров** (Soil Vapor Extraction): создание вакуума в экстракционных скважинах приводит к образованию градиента

давлений/концентраций, что способствует удалению летучих соединений из почвы через эти скважины. Технология также известна как In Situ продувка почвы, In Situ улетучивание, или вакуумная экстракция из почвы. Выходящий из почвы газ подвергают обработке (в зависимости от местных нормативов воздушных выбросов), чтобы извлечь или разрушить загрязнитель. Для очистки от топливных загрязнителей необходимо применять взрывобезопасное оборудование. Для извлечения загрязнителей с большой глубины, а также их удаления из трудно проницаемых почв эффективно используется инъекция воздуха (воздушный барботаж). Основные группы удаляемых загрязнителей – летучие органические соединения и некоторые топливные УВ [17].

5. Отверждение/Стабилизация (Solidification/Stabilization): в этом методе загрязнители физически связываются стабилизированной отвержденной массой или включаются в нее, или они стабилизируются за счет снижения подвижности в результате химических реакций между загрязнителем и стабилизирующим агентом. Технология пока мало применима к органическим загрязнителям, но есть попытки модернизировать ее в этих целях [18].

Следующие физико-химические методы осуществляются способом Ex Situ после экскавации почвы.

1. Химическая экстракция (Chemical Extraction): загрязненная почва и растворитель смешиваются в экстракторе, где происходит растворение загрязнителей. Экстракт затем помещается в сепаратор, в котором происходит разделение загрязнителя и экстрактанта для дальнейшей переработки и использования. Технология эффективна в отношении разнообразных органических загрязнителей, в том числе нефтяных УВ и их галоидпроизводных [19].

2. Химическое восстановление/окисление (Chemical Reduction/Oxidation): принцип процесса тот же, что и окисление In Situ (загрязнители превращаются в безопасные или менее токсичные соединения, которые более устойчивы и/или менее подвижны), и связан с применением тех же окислителей. Однако для обезвреживания органических загрязнителей, в т. ч. топливных УВ, эта технология имеет невысокую эффективность [20].

3. Разделение (Separation): технологию используют для концентрирования загрязненных твердых сред с помощью физико-химической обработки: при этом загрязнители отделяются от загрязненной почвы. Применяется для полуплетучих органических соединений, топливных

УВ, а также для некоторых летучих веществ и пестицидов [21].

4. Промывка почвы (Soil Washing): загрязнители, сорбированные на мельчайших частицах почвы, отделяются от основной массы в водной среде при помощи седиментации. Промывка водой может дополняться добавкой выщелачивающего реагента, ПАВ или регулированием pH среды с целью облегчить удаление. Применяется для тех же групп органических загрязнителей, что и предыдущий метод [22].

5. Отверждение/Стабилизация (Solidification/Stabilization): характеристика и область применения технологии аналогична методу отверждения/стабилизации In Situ [23].

6. Затворы для захоронения отходов (Landfill Cap): могут быть временные или постоянные. Временные оборудуют перед постоянным захоронением отходов с целью минимизации вымывания загрязнителей до будущей переработки. Обычно они используются для предотвращения инфильтрации, если загрязненная масса способна при этом стабилизироваться. Такие затворы создают также для захоронения очень большого объема загрязненной массы, в случае если иная переработка не является эффективной. В усовершенствованных **затворах для захоронения отходов (Landfill Cap Enhancements)** используют дренаж и посадку растений. Дренажная система служит для регулирования водного баланса полигона и сбора загрязненных вод. Высаженные на полигоне растения эффективно извлекают и испаряют влагу, понижая ее содержание в почве и тем самым предотвращая миграцию загрязнителей [24].

Группа термических методов ремедиации включает в себя In Situ метод термической обработки, а также ряд Ex Situ методов, применяемых после экскавации загрязненной почвы.

In Situ **Метод термической обработки (Thermal Treatment):** предусматривает закачку пара/горячего воздуха или омический/электромагнитный/оптоволоконный/ радиочастотный нагрев. Эти способы увеличивают скорости испарения загрязнителей и, таким образом, облегчают их экстракцию. В сочетании с технологией **экстракции паров из почвы (Soil Vapor Extraction)** метод показывает высокую эффективность при загрязнении полуплетучими (а также некоторыми летучими) органическими соединениями, топливными УВ и пестицидами. После его применения в почве создаются благоприятные условия для биodeградации остаточных количеств загрязнителя [25].

В следующих методах, проводимых *Ex Situ*, также используются термические способы обработки почвы.

1. **Дезактивация горячим газом** (*Hot Gas Decontamination*): в этом процессе происходит увеличение температуры загрязненного материала или оборудования за определенный период времени. Поток газа из материала подвергается обработке в дожигающей системе для разрушения всех летучих загрязнителей [26].

2. **Сжигание** (*Incineration*): обычно используется для очистки почв от полетучих органических соединений и топливных УВ. Происходит при высоких температурах (870–1200°C), чтобы перевести в летучее состояние и сжечь (в присутствии кислорода) компоненты загрязнителя. При правильно проведенном сжигании эффективность деструкции превышает 99,99%. Обычно для сжигания применяют ротационные печи, жидкостные инжекторы, блоки обработки сжиженных масс и инфракрасные установки [27].

3. **Открытый обжиг** (*Open Burn*): в этом процессе загрязнители уничтожаются в ходе самоподдерживающегося горения, инициированного внешним источником, например пламенем [28].

4. **Пиролиз** (*Pyrolysis*): химическое разложение органических веществ, вызванное нагреванием в отсутствие кислорода. Органические материалы при этом превращаются в газообразные компоненты и твердый остаток (кокс), содержащий углерод и золу. Применяется для обезвреживания почв, загрязненных полетучими органическими соединениями, топливными УВ, креозотом, нефтяными шламами, отходами нефтепереработки, а также пестицидами [29].

5. **Термодесорбция** (*Thermal Desorption*): загрязненная масса подвергается нагреву для испарения воды и органических загрязнителей. Образовавшиеся пары с помощью газа-носителя или через вакуумную систему транспортируются в газоперерабатывающую установку. Применяется для широкого спектра органических загрязнителей — ликвидации загрязнений, вызванных нефтяными и топливными УВ, отходами нефтеперерабатывающей промышленности, пестицидами. При **высокотемпературной термодесорбции** (*High Temperature Thermal Desorption*) производится нагрев до 320–560°C; этот метод обычно сочетают с методами **сжигания** или **отверждения/стабилизации**, доводя концентрацию загрязнителя до менее 5 мг/кг. При **низкотемпературной термодесорбции** (*Low Temperature Thermal Desorption*) осуществляют нагрев до 90–320°C. Существенно, что после

деструкции в таких условиях почва сохраняет свои физические свойства и достаточно высокую способность к биодegradации [30].

6. **Усовершенствованные затворы для захоронения отходов** (*Landfill Cap Enhancements*): Ряд усовершенствованных **затворов**, предназначенных для предотвращения миграции загрязнителей, представляет собой **мусоросжигательные печи** и, таким образом, основан на объединении физико-химических и термических (**термодесорбция**) методов [24].

Группа *биологических методов* включает следующие *In Situ* методы.

1. **Биовентилирование** (*Bioventing*): многообещающая новая технология, основана на стимуляции роста почвенных микроорганизмов, разлагающих токсиканты, за счет притока кислорода. Применение необходимо, если скорость естественного разложения ограничена недостатком доступа кислорода и/или других акцепторов электронов, а не удобряющих веществ. Кислород подается путем прямой инжекции воздуха в загрязненную область почвы. В системах пассивного биовентилирования используется природная циркуляция воздуха для доставки кислорода к реагирующим веществам через вентиляционные колодцы. В активных системах воздух закачивается и выкачивается специальными устройствами (вентиляторами, вакуумными насосами и т. п.). Применяется для восстановления почв, загрязненных топливными (в основном, бензиновыми), хлорсодержащими загрязнителями, а также пестицидами и другими органическими веществами [31].

2. **Интенсифицированное биовосстановление/Биостимуляция** (*Enhanced Bioremediation/Biostimulation*): основано на дополнительном использовании веществ, вводимых под поверхность почвы для ускорения процесса естественной биодegradации. Применяют четыре основных типа интенсификации: инъекцию воздуха, пероксида водорода, раствора нитратов и введение акклиматизированных микроорганизмов. Успешно применяется для восстановления почв, загрязненных топливными УВ, летучими и полетучими веществами и пестицидами. Особенно эффективна в случае остаточных концентраций загрязнителей в сочетании с удалением источника загрязнения [32].

3. **Культивирование земель** (*Landfarming*): технология восстановления поверхностного слоя почвы, основанная на использовании биоразложения (усилении активности микробов). Загрязненная почва перемешивается с веществами, увеличивающими объем почвы, и удобряющими

веществами, запахиаемыми в почву. Затем на этот участок наносится почва, и далее она периодически переворачивается для усиления аэрации и равномерности деградации. Эту технологию уже много лет применяют нефтяные компании. Если глубина загрязнения небольшая (меньше 1 м от поверхности), то возможно обойтись без экскавации почвы, а если оно проникло глубже, чем 1,5 м, то почву необходимо снимать, а затем возвращать на место [33].

4. Контролируемое самоочищение почвы (Natural Attenuation): процессы, протекающие без участия человека, ведущие к сокращению концентрации, токсичности и мобильности загрязнителей в почве. Это происходит за счет естественных процессов в глубоких слоях — растворения, испарения, биоразложения, дисперсии, сорбции и химических реакций с приповерхностными веществами. Механизмы самовосстановления можно подразделить на деструктивные (превалируют) и недеструктивные (растворение, дисперсия, сорбция). При применении такой технологии необходим долгосрочный мониторинг — наблюдение за распространением загрязнения вплоть до полного очищения почвы. Применима в отношении негалогенизированных летучих и полунлетучих органических веществ, включая полихлорвиниловые бифенилы, топливные УВ и взрывчатые вещества [34–35].

5. Фиторемедиация (Phytoremediation): основана на использовании растений для удаления, транспортировки, стабилизации и уничтожения загрязнителей в почве. Виды фитовосстановления различны по основному механизму: ризофильтрация (захват токсикантов корнями), фитоэкстракция (захват всем растением), фитотрансформация (разложение токсикантов за счет метаболизма растений), фитостимуляция (биовосстановление за счет стимуляции микробной биодegradации в корневой зоне). Наиболее подходящими для применения являются участки большой площади при низкой и средней степени загрязнения поверхности почвы. Обычно используются растения с глубокой корневой системой (тополь, люцерна), чтобы захватить, удержать и снизить активность загрязнителей, находящихся на глубине многих метров под землей [36–37].

К группе биологических методов также относятся следующие *Ex Situ* методы.

1. Биоштабелирование (Biopiles): биовосстановление почвы «внавалку». Технология с использованием технических сооружений, в которых извлеченная почва перемешивается с добавками, создавая компостируемую массу, пригодную для обработки. Такие сооружения

обычно снабжают системой воздушной вентиляции, состоящей из вентиляторов и вакуумных насосов. Для интенсификации восстановления почвы подачу удобряющих веществ и кислорода можно контролировать. Технология применима к летучим органическим соединениям и топливным УВ, а также галогенированным летучим и полунлетучим органическим соединениям и пестицидам. Наиболее часто она используется для снижения концентрации нефтяных соединений в извлеченной почве. Обработываемая почва изолируется с помощью непроницаемого материала, чтобы предотвратить проникновение загрязнителей в незагрязненную почву [38].

2. Биореакторы или жидкофазное биовосстановление (Bioreactors, Slurry Phase Biological Treatment): сводный термин для систем, в которых загрязнители разлагаются в определенной среде, содержащей микроорганизмы. Жидкая фаза создается при комбинации почвы с водой и другими добавками, перемешивается для суспендирования твердых веществ и обеспечения контакта микроорганизмов с загрязнителями почвы. По завершении процесса фаза обезживается и обрабатываемая почва отделяется. Технология широко варьируется по условиям эксплуатации. Основной принцип — стимуляция биодegradации за счет выбора оптимальной температуры, концентрации загрязнителей, степени аэрации и др. Метод успешно использовался для ремедиации почвы, загрязненной УВ нефти, нефтехимикатами, растворителями, пестицидами, полунлетучими, летучими и другими органическими соединениями. Технология успешно применялась для ремедиации при утечках из подземных емкостей хранения и на промышленных площадках [39].

3. Компостирование (Composting): контролируемый процесс, при котором органические загрязнители превращаются с помощью почвенных микроорганизмов как в аэробных, так и в анаэробных условиях в безопасные продукты. Почвы вынимаются и смешиваются с наполнителем и органическими добавками, такими как древесные и растительные отходы. Для эффективной деградации загрязненной почвы поддерживаются термофильные условия (54–65°C). Существуют три направления: а) аэробное статическое штабелирование (компост образует кучи и аэрируется нагнетателями или вакуумными насосами); б) механически перемешиваемое компостирование (компост смешивается и аэрируется в сосуде реактора) и в) компостирование «окнами» (компост помещается длинными кучами — окнами — и периодически

перемешивается мобильным оборудованием). Может использоваться для почв, загрязненных биодеградируемыми органическими соединениями, тяжелыми маслами, полиароматическими УВ, а также полуволучными органическими соединениями [40].

4. Сельскохозяйственная обработка почвы (*Landfarming*): технология наземной ремедиации почв, уменьшает концентрации загрязнителей путем биодеградации. Загрязненная почва вынимается, смешивается с наполнителями и удобрениями, после чего возвращается на прежнее место, при этом периодически переворачивается (например, перепахиванием) для улучшения аэрации и однородной деградации. Усиленная микробная активность приводит к деградации токсичных компонентов. Технология наиболее успешно применяется многие годы в отношении нефтяных УВ (дизельное топливо, нефтяной шлам и др.) и других менее летучих биодеградируемых загрязнений. Ее также можно применить как к галогенированным, так и к негалогенированным полуволучным органическим соединениям и пестицидам [41].

Степень распространенности разных типов технологий ремедиации в европейских странах

Для ремедиации загрязненных почв в Европе широко используются технологии, разработанные для целей гражданского строительства и включающие такие чисто механические приемы, как выемка и удаление загрязненной почвы, заполнение пустот, изоляционные мероприятия, создание барьеров и др. [24]. При сравнении технологий обработки методами *In Situ* и *Ex Situ*, безусловно, лидирует последняя группа. В настоящее время *In Situ* методы достаточно распространены в США и Канаде. Что касается европейских стран, то лишь некоторые из них применяют методы *In Situ* как альтернативу экскавации, проводимой в крупных масштабах. Тем не менее в последнее время и в Европе наблюдается растущий интерес к *In Situ* ремедиации. Он вызван тем, что, в отличие от метода *Ex Situ*, в этом случае загрязненная почва не выбрасывается как отход, а очищается и восстанавливается. В условиях разных европейских стран стоимость осуществления *In Situ* технологий оценивается различно, но в целом она находится в диапазоне, сравнимом с *Ex Situ*. Надо учитывать, что методы *In Situ* целесообразно использовать только при низкой и средней степени загрязнения почвы. Они также традиционно применяются в регионах, где применение обычных технологий типа «выкопай и обработай» затруднено.

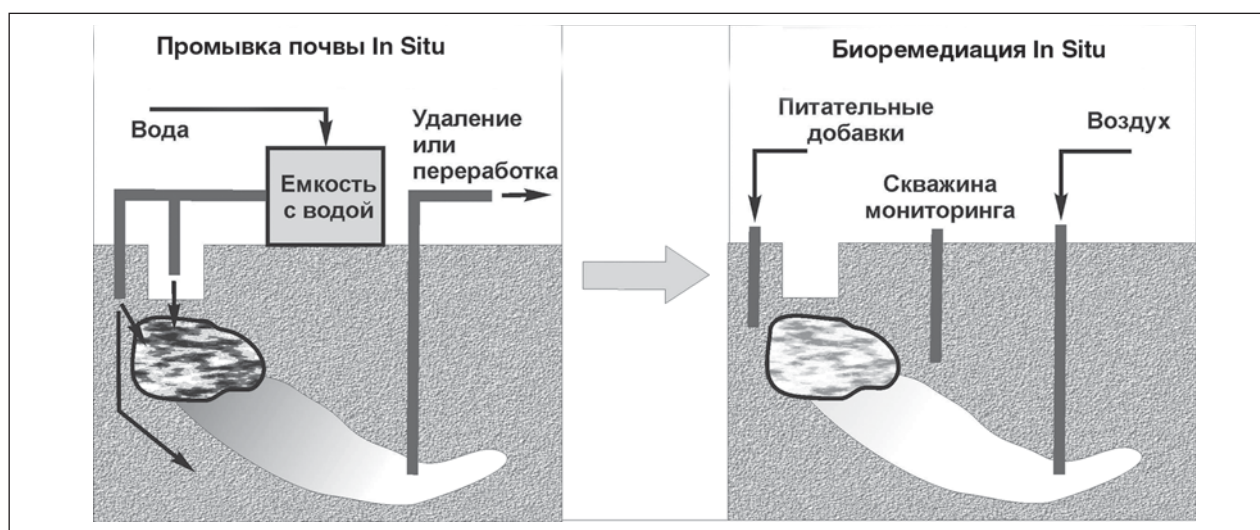
Физические/химические методы обработки почв, загрязненных нефтяными и топливными УВ, применяются во многих европейских странах в виде различных ремедиационных технологий. Наиболее распространенным и коммерчески освоенным методом является применяемая во многих странах **промывка почвы**. Используются также методы **химической экстракции** и образования мусорных свалок как **затворов для захоронения отходов**.

Коммерческое использование **методов термической обработки** в ремедиации загрязненных УВ почв также достаточно распространено в Европе и в основном включает применение ***In Situ* термической обработки, сжигания и термодесорбции**, в том числе при создании **мусоросжигательных печей**.

Как показывает статистика, в настоящее время из всех охарактеризованных выше групп методов **биологическая обработка** почвы наиболее широко используется в европейских странах. **Биоремедиацию** почв, загрязненных нефтяными и топливными УВ, преимущественно проводят ***Ex Situ***. Наиболее широко из технологий этого типа распространено **компостирование**, осуществляемое во всех европейских странах, а также **биоштабелирование** и очистка в **биореакторах**. Сообщается также, что в Европе на стадии испытаний находится более 20 различных *In Situ* технологий биоремедиации — такие как **биовентилирование, биостимуляция, контролируемое самоочищение почвы**. Последний способ заслуживает особого внимания, поскольку является самым экологически безопасным. В США в настоящее время он является наиболее широко распространенным из всех *In Situ* технологий биоремедиации. Под самоочищением почвы понимают наблюдаемое уменьшение концентрации загрязнителя при его распространении от источника загрязнения в окружающей среде. При благоприятных условиях этот процесс может быть использован в качестве метода управления загрязненной почвой. Однако в менее благоприятных условиях, не позволяющих почвенной микрофлоре самостоятельно справиться с загрязнением, необходимо использование других физико-химических и биологических методов, которые способны стимулировать процесс естественного очищения.

Заключение

Обобщение материала показывает, что для ликвидации загрязнения почвы нефтяными и топливными УВ можно использовать различные технологии. Наиболее разнообразен ассортимент используемых биологических методов,



Одна из технологических цепочек, используемых для ремедиации почв, загрязненных органическими соединениями, в том числе нефтяными и топливными углеводородами

включающих **биодegradацию** (*In Situ* и *Ex Situ*, как в аэробных, так и в анаэробных условиях), **биоventилирование**, **компостирование**, **биостабелирование**, **культивирование земель**, и (несколько реже) **жидкофазное биовосстановление** в биореакторах.

На практике для очистки почв, загрязненных органическими соединениями, используют не одну конкретную технологию, а технологические цепочки (*Common Treatment Trains*), представляющие комбинацию нескольких последовательно осуществляемых технологий, относящихся к разным группам (физико-химическим, термическим, биологическим) [8]. Поскольку каждая из них предназначена для снижения определенного уровня загрязнения, в результате удастся постепенно снизить концентрацию загрязнителя до экологически безопасных пределов. Для нефтяных и топливных УВ подобные цепочки чаще всего включают использование **биодegradации**, **сжигания**, **экстракции паров**, **промывку почвы** и **низкотемпературную термодесорбцию**. При этом **сжигание** обычно применяют, только если наряду с УВ в почве присутствуют хлорированные полунелетучие соединения.

На рисунке приведен пример такой технологической цепочки. На первом этапе здесь применяют обработку почвы от топлива путем ее **промывки**

водой, при этом для усиления эффекта в воду можно добавлять ПАВы или другие добавки. Загрязненная вода удаляется через экстракционные скважины, при необходимости — для дальнейшей обработки. На втором (завершающем) этапе проводят **In Situ биодegradацию**. При этом, если свойства загрязненной почвы недостаточны для эффективного самоочистения, дополнительно можно применять инъекцию воздуха и питательных веществ для интенсификации биоремедиации.

В заключение отметим, что для обеспечения высокой эффективности ремедиации почвы следует учитывать не только характер, степень, историю и длительность углеводородного загрязнения, но и ряд факторов внешней среды: почвенно-климатические условия местности, физико-химические характеристики загрязненного участка, микробиологическую активность загрязненной почвы и т. д. Располагая такими данными, следует: оценить эффективность *In Situ* или *Ex Situ* способа проведения ремедиации; выбрать одно-, двух- или многостадийный метод очистки почвы; сформировать (в последних случаях) технологическую цепочку и, наконец, разработать конкретный технологический режим ремедиации с учетом выше перечисленных факторов, связанных с характеристиками как самого загрязнения, так и загрязненной почвенной среды и внешних условий.

Литература

1. Mercer J. W., Cohen R. M. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization, and remediation // J. Contam. Hydrol. — 1990. — V. 6. — P. 107–126.
2. Мироненко В. А., Петров Н. С. Загрязнение подземных вод углеводородами // Геоэкология. — 1995. — С. 3–27.
3. Newell C., Acree S., Ross R. S. Huling Light Nonaqueous Phase Liquids // U. S. Environmental Protection Agency, Ground Water Issue, EPA/540/S-95/500. — Ada, Oklahoma., 1995. — 28 p.

4. Environmental protection expenditure in Europe: 1990–99. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. ISBN 92–894–1522–3. 2001. — 235 p.
5. Stimulating Technologies for Sustainable Development: An Environmental Technologies Action Plan for the European Union. Communication from the Commission to the Council and the European parliament. — Brussels: Commission of the European Communities, 2004. — 49 p.
6. *Calleja I., Delgado L., Eder P., Kroll A., Lindblom J., van Wunnik Ch., Wolf O., Gouarderes F., Langendorff J.* Promoting Environmental Technologies: Sectoral Analyses, Barriers And Measures. Existing And Promising Technologies. A Report from the Sustainable Production and Consumption Issue Group as a contribution to the Environmental Technologies Action Plan. Report EUR 21002 EN. European Communities: Institute for Prospective Technological Studies, 2004. — 311 p. (<http://www.jrc.es>).
7. *Неклюдов С. А., Денисова А. П., Бреус И. П., Хохлова Л. И.* Мониторинг и восстановление почв, загрязненных нефтяными углеводородами (Обзор). Часть 1. Экологическая ситуация в Европейских странах и организация деятельности в области охраны и восстановления почв и грунтовых вод // Технологии нефти и газа. — 2007. — №6. — С. 26–34.
8. *Deuren J. V., Lloyd T., Chhetry S. et al.* Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide (4th Edition). Federal Remediation Technology Roundtable (FRTR). — 2002.
9. In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil // EPA 542/F-06/013. November 2006. — 35 p. <http://www.clu-in.org/download/techdrct/542f06013.pdf>.
10. Ex Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil (information of EUGRIS – portal for soil and water management in Europe) // <http://www.eugris.info/siteIndex.asp>.
11. *Ostendorf D. W., Kampbell D. H.* Biodegradation of hydrocarbon vapors in the un-saturated zone // Water Resour. Res. — 1991. — V. 27. — P. 453–462.
12. *Вельков В. В.* Биоремедиация: принципы, проблемы, подходы // Биотехнология. — 1995. — №3–4. — С. 20–27.
13. *Eweis J. B., Ergas S. J., Chang D. P., Schroeder E. D.* Bioremediation Principles. — Boston: McGraw-Hill, 1998. — 296 p.
14. In Situ Chemical Oxidation for Remediation of Contaminated Soil and Ground Water // <http://www.clu-in.org/download/newsletters/gwc0900.pdf>.
15. A Citizen's Guide to Fracturing // <http://www.clu-in.org/download/citizens/fracturing.pdf>.
16. Technology Status Report: In Situ Flushing // http://www.clu-in.org/download/toolkit/isf_1117.pdf.
17. A Citizen's Guide to Soil Vapour Extraction and Air Sparging (English Version) // <http://www.clu-in.org/download/citizens/citsve.pdf>.
18. Solidification/Stabilisation (In Situ Soil Remediation Technology) // <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-8.htm>.
19. Chemical Extraction // <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-15.html>.
20. Chemical oxidation/reduction // <http://www.usace.army.mil/inet/usace-docs/eng-manuals/em1110-1-4007/c-18.pdf>.
21. Separation // <http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/separatn.htm>.
22. A Citizen's Guide to Soil Washing // <http://www.clu-in.org/download/citizens/soilwashing.pdf>.
23. A Citizen's Guide to Solidification/Stabilisation // <http://www.clu-in.org/download/citizens/s-s.pdf>.
24. CLARINET. Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe. A report from the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies. — Umweltbundesamt/Federal Environment Agency. Austria, 2002. — 188 p.
25. Soil vapour extraction thermally enhanced // <http://www.usace.army.mil/inet/usace-docs/eng-manuals/em1110-1-4007/c-7.pdf>.
26. Hot gas decontamination // <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-22.html>.
27. Incineration // <http://www.usace.army.mil/inet/usace-docs/eng-manuals/em1110-1-4007/c-23.pdf>.
28. Open burning // <http://www.usace.army.mil/inet/usace-docs/eng-manuals/em1110-1-4007/c-25.pdf>.
29. Pyrolysis // <http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/2/6/8/7/index.htm>.
30. *Sullivan T. P.* Thermal desorption: a technology review. — San Antonio: Air Logistics Center, Kelly AFB, TX NTIS, Order No: ADA331953. 1997. — 93 pp.
31. Bioventing // <http://www.em.doe.gov/define/techs/remdes2.html#372>.
32. Enhanced Bioremediation // <http://enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/bio/bio-05.asp>.
33. *Alexander M.* Biodegradation and Bioremediation. — San Diego, CA: Academic Press, 1994.
34. A Citizen's Guide to Monitored Natural Attenuation (English Version) // <http://www.clu-in.org/download/citizens/mna.pdf>.
35. *Azadpour-Keeley A., Russell H., Sewell G.* Microbial Processes Affecting Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface. US Environmental Protection Agency, EPA/540/S-99/001, 1999.
36. *Frick C. M., Farrell R. E., Germida J. J.* Assessment of phytoremediation as an in-situ technique for cleaning oil-contaminated sites. — Saskatoon, SK, Canada: Dept. of Soil Science, Univ. of Saskatchewan, 1999. — 88 p.
37. *Pivetz B. E.* Phytoremediation of Contaminated Soil and Ground Water at Hazardous Waste Sites. US Environmental Protection Agency, EPA/540/S-01/500, 2001.
38. Biopiles // <http://www.epa.gov/swrust1/cat/biopiles.htm>.
39. Soil and Water Bioremediation Using Bioreactors // http://www.cee.vt.edu/program_areas/environmental/teach/gwprimer/bioreact/bior.html.
40. Composting at the Dubose Oil Products Co. Superfund Site, Cantonment, Florida // <http://bigisland.ttcients.com/frtr/00000048.html>.
41. Landfarming // http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_13a.html.

Учет природных факторов при применении подводных добычных комплексов в замерзающих морях

И. Л. Евстафьев
ООО «ВНИИГАЗ»

В свете постоянно растущего спроса на энергоресурсы во всем мире перед специалистами нефтегазовой отрасли встал вопрос об освоении морских месторождений углеводородов. Наибольшие запасы газа сосредоточены на шельфе арктических морей: Баренцева, Карского, Печорского, Лаптева, Чукотского и Восточно-Сибирского. Уже разведаны и подтверждены запасы крупных и уникальных по запасам месторождений, таких как Штокмановское, Мурманское, Ленинградское и др.

Большинство из разведанных месторождений расположено в районах с суровыми природно-климатическими условиями. К суровым условиям в первую очередь стоит отнести: короткий навигационный период, низкую среднегодовую температуру, тяжелую ледовую обстановку (в том числе образование торосов и айсбергов), большие глубины моря и удаленность от берега. В целом все месторождения акватории северных морей представляются трудными для их разработки и обустройства.

В акватории каждого арктического моря можно выделить ряд природных факторов, которые, несомненно, будут влиять на выбор схемы разработки и обустройства месторождения данной акватории. К основным факторам относят:

- удаленность месторождения от берега;
- глубины моря в районе месторождения;
- продолжительность межледового периода;
- ледовую обстановку (прохождение торосов и стамух в районе месторождения).

В некоторых районах северных морей дополнительными трудностями для разработчиков недр являются: образование айсбергов, высота волн (до 20 м), низкие температуры (до -50°C), наличие многолетних мерзлых пород в прибрежных зонах, высокая экологическая ранимость природной среды Арктики.

Для Баренцева моря характерные глубины в районе выявленных месторождений составляют от 200 до 400 м. Глубины Приамальского шельфа значительно меньше — не более 100 м. Акватория Печорского моря характеризуется глубинами 25–50 м. А для акватории Обской и Тазовской губ глубины не превышают 17 м. Средняя ве-

личина межледового периода в Баренцевом море составляет 5 месяцев в году, в акватории Приамальского шельфа, Обской и Тазовской губ — 3 месяца, что значительно затрудняет освоение месторождений.

Большие глубины моря (более 50 м) в районе некоторых месторождений позволяют рассматривать вариант обустройства с применением подводных добычных комплексов (ПДК) — комбинированный промысел, т. е. сочетание надводных объектов с подводными. Подводные комплексы на сегодняшний день нашли широкое применение во всем мире, в том числе имеется опыт применения ПДК и в замерзающих морях, к примеру, в Норвегии: в Баренцевом, Норвежском и Северном морях. Глубины воды в районе месторождений в Норвегии, на которых применяются подводные технологии, составляют от 100 м (месторождение North East Frigg) до 1100 м (Ormen Lange). В табл. 1 приведена информация о некоторых норвежских месторождениях, на которых применяются подводные добычные комплексы.

Всего в Норвегии по состоянию на 2005 г. эксплуатировалось более 70 подводных добычных комплексов. В табл. 2 приведено ориентировочное количество ПДК, используемых в мире.

В России пока еще нет ни одного разрабатываемого с помощью подводных комплексов месторождения на шельфе арктических морей. Существует несколько проектов по освоению морских месторождений в акватории замерзающих морей (Баренцева, Карского и Печорского) с применением подводных технологий в комбинации с надводными объектами обустройства (платформами).

Мировая практика показывает, что при глубине воды более 300 м применение стационарных платформ является экономически невыгодным. В таких случаях возможно применение полупогружных плавучих платформ, сооружений типа SPAR или платформ на натяжных опорах. Очевидно, что увеличение глубины моря требует создание комбинированного промысла с использованием подводных добычных комплексов.

Стоит отметить, что в настоящее время в мире существует всего несколько проектов по ос-

Табл. 1. Некоторые месторождения на шельфе Норвегии, на которых применяются ПДК

Месторождение	Расположение	Год начала добычи	Запасы добываемых нефти, млн т, и газа млрд м ³	Глубина моря, м	Количество ПДК
Draugen	Норвежское море	1993	Нефти – 132	280	9
Heidrun	Норвежское море	1995	Нефти – 175, газа – 41	350	6
Framm	Северное море	2003	Нефти – 16, газа – 3	360	6
Snorre	Северное море	1992	Нефти – 237, газа – 7	330	10
Sleipner North	Северное море	1996	Газа – 108	110	5
Vigdis	Северное море	1997	Нефти - 42 газа – 3	300	4

Табл. 2. Ориентировочное количество ПДК, эксплуатируемых в мире (по данным на 2005 г.)

Регион	Количество ПДК
Северная Америка	Более 190
Африка	Более 170
Европа	Более 130
Латинская и Южная Америка	Более 80
Азия и Океания	Более 30

воению месторождений с использованием только подводных промыслов (т. е. без использования надводных объектов обустройства). Некоторые параметры подобных проектов в северных морях приведены в табл. 3.

Реализация этих проектов предполагается без строительства надводных объектов обустройства, т. е. все технологические процессы по добыче и транспортировке продукции будут производиться непосредственно при помощи подводного оборудования. Как видно из таблицы, выбору подобной концепции обустройства способствуют глубины моря более 250 м и удаленность от берега не более 150 км.

В данной работе не рассматривается влияние системы разработки месторождения на выбор схемы его обустройства. Речь об этом пойдет в следующих статьях. Тем не менее стоит отметить такой важный фактор при выборе схемы обустройства, как удаленность месторождения от берега. Добыча углеводородов из залежи,

естественно, осуществляется с целью доставки до потребителя. При этом важным показателем при транспортировке по трубопроводу являются потери давления, которые, среди всего прочего, зависят от протяженности трубопровода (т. е. от расстояния, на которое транспортируется флюид). Для уменьшения потерь давления необходимо применять компрессорные станции, которые в условиях морского промысла могут размещаться только на надводных объектах. Основным таким объектом является платформа. Поэтому при большой удаленности месторождения от берега подводный промысел уступает комбинированному. Единственным исключением является месторождение Na Cica, расположенное в Мексиканском заливе на расстоянии 270 км от суши.

При небольших расстояниях до берега, когда потери давления не превышают допустимой нормы и существует возможность повысить давление газа до нужного непосредственно на берегу целесообразно, рассмотреть вариант с применением подводного промысла.

Помимо удаленности месторождения от берега, важным фактором при вопросе о применении ПДК, как упоминалось ранее, является глубина моря. На месторождениях шельфа арктических морей РФ глубины существенно различаются. И если при больших глубинах применение подводных комплексов экономически оправданно, то при небольших глубинах моря встает вопрос об эффективности их использования для освоения месторождения.

Табл. 3. Некоторые параметры проектов освоения морских месторождений в северных морях с использованием подводных промыслов

Название проекта	Удаленность от берега, км	Глубины моря, м
Ormen Lange (Norsk Hydro, Норвегия)	120	800–1100
Snohvit (Statoil, Норвегия)	143	250–340
Corrib (Statoil, Ирландия)	89	320–360

Проблемой, с которой в первую очередь сталкиваются специалисты при освоении месторождений углеводородов, расположенных в районах мелководья, является организация работ по строительству скважин. Для проведения буровых работ с применением имеющихся плавучих буровых установок (ПБУ) требуемые глубины не должны быть меньше 7 м. В противном случае следует рассмотреть возможность проведения буровых работ с искусственных сооружений (эстакад, насыпных островов). Реализация данных способов бурения будет зависеть от условий конкретного месторождения. Один из важнейших факторов — продолжительность межледового периода.

Межледовый период некоторых арктических морей РФ (Печорского и Карского) составляет в среднем 3 месяца. В подобных условиях проведение буровых работ будет затруднено и потребует привлечение специальной техники и ледостойкого оборудования. В качестве альтернативы можно рассмотреть бурение скважин с морской ледостойкой платформы, в этом случае работы по бурению можно осуществлять, независимо от ледовой обстановки. Кроме того, при непродолжительном межледовом периоде доступ к подводному оборудованию и скважинам на протяжении, к примеру, оставшихся девяти месяцев представляется невозможным. По этой причине эксплуатация ПДК и других подводных объектов в подобных условиях сопряжена с рядом трудностей. В первую очередь это относится к организации доступа к подводным объектам (в том числе и к скважинам с подводным заканчиванием) при возникновении аварийных ситуаций. Проведение плановых и внеплановых ремонтных работ необходимо осуществлять исключительно в межледовый период. Основной проблемой в этом случае является то, что при выходе из строя скважины в ледовый период будет невозможно произвести ее своевременный ремонт, что, несомненно, отразится на показателях разработки.

Другой проблемой арктических морей являются дрейфующие торосистые образования и стамухи. При глубинах моря более 50 м даже при тяжелой ледовой обстановке практически не существует опасности возникновения контакта больших масс льда, находящихся в районе месторождения, с подводным оборудованием. При небольших глубинах (акватории Обской и Тазовской

губ) торосы и стамухи представляют серьезную опасность для подводных комплексов. Угроза механического повреждения ПДК вынуждает предпринимать дополнительные защитные меры, к наиболее эффективным из которых относятся заглубление подводного комплекса и защита его при помощи кессона с крышкой. Используемые материалы (бетон и сталь) в совокупности с заглублением кессона в котлован и снабжения его прочной крышкой обеспечивают механическую целостность скважин и ПДК, и в то же время не препятствуют доступу к ним. Глубина котлована и прочность используемых материалов зависит от конкретных ледовых условий и глубин моря.

До стадии проектирования разработки месторождений углеводородов на шельфе арктических морей необходимо сначала провести исследования природно-климатических условий и выявить благоприятные и неблагоприятные факторы для применения ПДК.

Благоприятными природными факторами для применения подводных комплексов являются:

- небольшая удаленность от берега;
- большие глубины моря (более 300 м);
- большая продолжительность межледового периода;
- отсутствие ледового воздействия на ПДК при малых глубинах моря.

Все выше указанные факторы необходимо рассматривать в комплексе с системой разработки месторождения (фонд скважин и их расположение на газоносной площади, режим залежи и технологические режимы работы скважин, система сбора, подготовки и транспортировки продукции и т. д.). Только в этом случае можно будет сделать выводы об эффективности применения подводных комплексов для конкретного месторождения.

В заключение следует сказать, что технология подводной добычи углеводородов в нашей стране находится на стадии изучения и анализа международного опыта. По причине отсутствия отечественных специалистов возникает необходимость приглашения их из-за рубежа. Получение новых знаний и приобретение практических навыков в данном направлении позволят наиболее эффективно осваивать месторождения нефти и газа в арктических морях.

Литература

1. Мандель А. Я., Палий В. В., Ратников П. В. Основные технико-технологические аспекты освоения месторождений углеводородов на шельфе арктических морей РФ. ООО «Газфлот».
2. Лутков С. В., Мирзоев Д. А., Мирзоев Ф. Д., Самсонов Р. О. Основные направления науки и техники в области освоения шельфа с применением подводных технологий добычи углеводородов. ООО «ВНИИГАЗ».

Средства управления качеством нефти. Практический опыт ОАО «АК «Транснефть»

С. К. Евлахов, Н. А. Козобкова
ОАО «АК «Транснефть»

Более чем 30-летний опыт интенсивного развития магистральных нефтепроводов как целостной управляемой системы позволил приспособить к нуждам этой системы уже известные и создать новые средства управления качеством нефти. Первый шаг в этом направлении был сделан еще в период государственного управления нефтяной промышленностью, когда все нефтяные смеси, формирующиеся на промышленных пунктах сбора и головных сооружениях магистрального транспорта, были разделены на три класса качества: малосернистые легкие, средние и высокосернистые тяжелые.

Для распределения потоков нефти по потребителям использовались общеэкономические и частные критерии, связанные с конкретными народнохозяйственными требованиями. Так, на уфимские НПЗ, модернизированные с целью развития вторичных процессов переработки нефтяного сырья, направлялись высокосернистые нефти регионально близких месторождений Башкирской и Татарской автономных республик. Общеэкономическая оптимальность подобного решения была очевидна: при минимальных затратах на доставку сырья обеспечивалось максимальное использование возможностей процессов переработки и, кроме того, сохранялись благоприятные условия для производства нефтепродуктов на более «отсталых» НПЗ и для экспортных поставок.

Напротив, направление выделенных в отдельные потоки малосернистых нефтей на НПЗ Волгограда, Краснодара и Туапсе лишь отчасти было подчинено общеэкономическим соображениям. Данное решение в основном было связано с необходимостью производства специальных ракетных топлив Волгоградским НПЗ, а также с низким технологическим уровнем производств Туапсинского и Краснодарского НПЗ. Стратегическими соображениями объяснялась организация поставки малосернистых смесей на Омский, Ачинский и Павлодарский НПЗ: необходимостью создания собственного производства малоуглеродистого игольчатого кокса для нужд металлургической промышленности перед угрозой ограничения его импорта. В этом же ряду и организация специального потока малосернистой нефти шаимской группы месторождений, харак-

теризующейся высоким содержанием масляных фракций, на Волгоградский НПЗ. Чрезмерные дальность транспортирования и затраты на содержание морально устаревших нефтепроводов лишь отчасти оправдывались условиями производства на этом заводе специальных масел.

Перечисленные примеры исчерпывают практические ситуации управления качеством нефти на нефтепроводном транспорте до 1992 г.

В последующем — почти до конца 1990-х годов управление качеством осуществлялось в рамках сложившейся структуры грузопотоков: смеси малосернистых нефтей самотлорской группы месторождений, относящиеся по современной классификации к I классу, I типу качества, поставлялись на восточно-сибирские НПЗ, аналогичные смеси нефтей холмогорской, шаимской и отчасти самотлорской групп месторождений — на Омский НПЗ, в европейскую часть России на Волгоградский, Краснодарский и Туапсинский НПЗ, а также на экспорт через порт Туапсе. Количество высокосернистых нефтей, индивидуально поставляемых на уфимские заводы, неуклонно сокращалось и во все большей мере ухудшало качество всех остальных масел нефтей, объединенных во II класс, II тип качества согласно ГОСТ Р 51852–2002.

После исчерпания резервов повышения эффективности продаж нефтяные компании все больше внимания стали уделять качеству нефти. Учитывая, что основные объемы нефти транспортируются в смеси при оптимальном использовании органических пропускных способностей, компании, владеющие нефтями лучшего качества, стремятся улучшить за счет них качество смесей.

ОАО «АК «Транснефть» для решения этой задачи максимально увеличивает (вплоть до уровня пропускных способностей) потоки малосернистой нефти из Западной Сибири в европейскую часть России, а также использует их для улучшения качества потоков средних смесей (по ходу перекачки) и за точками приема высокосернистой нефти с целью вытеснения последней на ближайшие заводы (уфимские) и улучшения качества экспортной смеси.

В соответствующих узлах системы магистральных нефтепроводов (Самара, Староликеево,

Лопатино, Тихорецк) для организации крупных пунктов смешения расширяются резервуарные парки. Уровень улучшения качества смеси закрепляется как обязательство компании. Возможности ухудшения качества смеси грузоотправителями ограничиваются: проводится аналогичное закрепление качества смесей в нефтепроводах, транспортирующих высокосернистые нефти, и запрещается их сдача в определенных пунктах экспорта.

Соответствующий комплекс мер закреплён документом, получившим название «Схемы нормальных (технологических) грузопотоков нефти», который утвержден Минэнерго РФ в качестве нормативного для использования при планировании транспортной работы и заключении договоров с грузоотправителями.

Внедрение такой схемы способствовало упорядочению качества нефтяных смесей в сети нефтепроводов. Минэнерго РФ стало учитывать ее при распределении пропускных способностей экспорта по грузоотправителям.

Однако из-за оперативных колебаний объемов и качества высокосернистых (а также массовых средних) нефтяных смесей текущие показатели качества суммарного потока выходили за допустимые пределы, что требовало текущих ограничений приема высокосернистой нефти.

Решение этой проблемы состояло в организации управляемой подкачки высокосернистой нефти в пунктах массовой подкачки в период, когда основной поток имеет наиболее благоприятные показатели качества. Такая практика управляемого смешения (компаундирования) дополнила плановое распределение потоков согласно схеме механизмом управления качеством на уровнях оперативного планирования и управления.

При этом дополнительные объемы высокосернистой нефти, не вписывающиеся в пара-

метры схемы нормальных грузопотоков даже в условиях компаундирования, стали распределяться путем последовательной перекачки. В определенных ситуациях для расширения объема услуг либо улучшения последующих возможностей корректировки качества используется последовательная перекачка малосернистых нефтей.

В итоге сформировался целый комплекс средств управления качеством нефти, который включает:

- разделение индивидуальных потоков нефтяных смесей по группам качества и распределение потоков наиболее массовой смеси по потребителям с учетом качества;
- компаундирование;
- последовательную перекачку.

Использование этих средств в системе, технологическое и нормативное их оформление через схему нормальных грузопотоков и составляет предмет оптимального управления качеством.

Первое из указанных средств решает задачу распределения потока нефти в зависимости от качества по направлениям транспортировки, устанавливая соответствующие индикативные нормативы качества (по содержанию серы) в транспортных потоках (транспортных участках) и отвечающие этим нормативам ограничения на распределение высокосернистой нефти по направлениям поставок.

Второе средство обеспечивает стабильность качества в транспортных потоках, а также прием высокосернистой нефти в транспортные экспортные потоки.

Третье средство решает задачу поставки заданной партии нефти конкретного объема с сохранением ее первоначального качества.

Все средства управления взаимосвязаны, при этом ни одно из них само по себе не решает всех задач управления качеством.

Издательством «Техника» выпущена книга Т. Н. Митусовой, Е. В. Полиной, М. В. Калининой

«СОВРЕМЕННЫЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА И ПРИСАДКИ К НИМ»

В обзоре рассмотрены современные и перспективные требования к качеству дизельных топлив. Особое внимание уделено смазывающей способности дизельных топлив, методам ее оценки и способам улучшения. Представлены экспериментальные данные по влиянию физико-химических показателей качества дизельных топлив на эффективность действия противоизносных присадок. Рассмотрены вопросы совместимости противоизносных присадок с маслами и присадками различного функционального назначения.

По вопросам приобретения книги обращайтесь в редакцию журнала.

Телефон для справок 361-11-95

Обобщение результатов применения противотурбулентной присадки Necadd-447 при трубопроводном транспорте дизельных топлив

С. П. Макаров, А. Д. Прохоров, Н. С. Челинцев, С. Н. Челинцев, Я. Хуухтанен
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В последнее время для увеличения пропускной способности лимитирующих участков магистральных нефтепродуктопроводов при транспортировке разносортных дизельных топлив используется противотурбулентная присадка Necadd-447.

При эксплуатации магистральных нефтепродуктопроводов диспетчерскими службами решается задача по определению эффективности противотурбулентной присадки в зависимости от ее концентрации и соответствующей степени увеличения расхода турбулентного потока дизельного топлива.

Эффективность противотурбулентной присадки, которая является одной из основных ее эксплуатационных характеристик, определяется по формуле:

$$\Psi = \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right) 100\%, \quad (1)$$

где λ , λ_0 — коэффициенты гидравлического сопротивления потока с присадкой и без нее, соответственно.

Необходимо отметить, что в настоящее время отсутствует полное описание турбулентного течения в трубопроводе. Исследования носят полупырический характер. При этом чаще всего используется простейшая модель турбулентного потока — модель Прандтля, которая позволяет получить логарифмический профиль скорости и формулу Никурадзе для гидравлического сопротивления трубопровода.

В модели Прандтля предполагается, что основную часть сечения трубопровода занимает ядро, в котором жидкость движется турбулентно, а вблизи внутренней поверхности трубопровода существует вязкий слой с ламинарным течением.

Влияние полимерных добавок локализуется в вязком подслое, где ее макромолекулы гасят высокочастотные пульсации и увеличивают толщину вязкого слоя. Вне вязкого слоя преобладают крупномасштабные вихри инерционной природы и влияние полимерных добавок, в плане гашения турбулентности, практически отсутствует.

Для определения коэффициента гидравлического сопротивления потока дизельного топлива от концентрации полимерной присадки предложено несколько зависимостей, основанных на обобщении промышленного опыта использования противотурбулентных присадок.

М. В. Лурье [1] предложил формулу, основанную на так называемом универсальном законе сопротивления:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 0,88 \ln(A(c) \operatorname{Re} \sqrt{\lambda}) - 3,745, \quad (2)$$

где Re — число Рейнольдса; $A(c)$ — коэффициент, величина которого зависит от концентрации присадки c . При $c = 0$ коэффициент $A(c) = 28$.

Для зоны смешанного трения в работе [2] приведена формула, из которой следует, что турбулентное сопротивление потока дизельного топлива зависит не только от концентрации добавки, но и от относительной шероховатости внутренней поверхности продуктопровода:

$$\lambda = \lambda_0 (1 + C_p)^{-0,25}, \quad (3)$$

$$C_p = \frac{A_1 \cdot c^{1,13}}{(1 + B_1 \cdot \varepsilon)^3},$$

где C_p — приведенная концентрация; A_1 и B_1 — коэффициенты; c — концентрация присадки в г/т (ppm); $\varepsilon = K_s/D$ — относительная шероховатость; K_s — эквивалентная шероховатость для потока без полимерных добавок, м; D — эквивалентный диаметр трубопровода, м.

Однако при использовании формулы (3) возникают сложности с нахождением эквивалентной шероховатости магистральных нефтепродуктопроводов, так как в них не может быть реализован квадратичный режим течения.

Непосредственная связь эффективности противотурбулентных присадок с их концентрацией устанавливает формула, приведенная в работе Ю. П. Белоусова [3]:

$$c / \Psi = A + Bc, \quad (4)$$

где $A = 1/\alpha\Psi_{\max}$; $B = 1/\Psi_{\max}$; α — коэффициент; Ψ_{\max} — максимальная эффективность присадки, в долях единицы; c — концентрация присадки, в долях единицы.

Графически уравнение (4) будет соответствовать прямой в координатах $[c/\Psi; c]$.

Анализ режимов работы участков магистральных нефтепродуктопроводов ОАО «АК «Транснефтепродукт» при транспортировке разнотипных дизельных топлив с применением присадки Necadd-447 показал, что коэффициент B в формуле (4) является постоянной величиной, равной 1,89, а коэффициент A зависит от коэффициента гидравлической эффективности работы продуктопровода E , учитывающего состояние внутренней поверхности трубопровода и дающего оценку его влияния на гидравлическое сопротивление.

Обработка результатов опытной эксплуатации нефтепродуктопроводов, работающих в диапазоне чисел Рейнольдса от 60000 до 130000, позволила получить выражение для определения коэффициента A

$$A = \exp(5,57E - 18,53), \quad (5)$$

где $E = i/i_{\phi}$; i и i_{ϕ} — значения теоретического и фактического гидравлических уклонов при транспортировке дизельного топлива без присадки, м/м.

Теоретический гидравлический уклон может быть определен по обобщенной формуле Л. С. Лейбензона

$$i = \beta \frac{Q^{2-m} v^m}{D^{5-m}}, \quad (6)$$

где для зоны смешанного трения

$$\beta = 0,0802 \cdot 10^{\left(0,127Iq \frac{K_{\text{ак}}}{D} - 0,627\right)}, \text{ с}^2/\text{м};$$

$m = 0,123$ — коэффициент, характеризующий режим движения дизельного топлива.

При применении противотурбулентных присадок наблюдается эффект насыщения, когда начиная с некоторых значений концентраций дальнейшее увеличение количества присадки в потоке жидкости не приводит к заметному снижению потерь на трение. Насыщение характеризуется значением максимальной эффективности присадки Ψ_{max} . Величина коэффициента B дает возможность найти максимальную эффективность противотурбулентной присадки Necadd-447 в условиях транспортировки дизельных топлив по магистральным нефтепродуктопроводам: $\Psi_{\text{max}} = 0,529$ (53%).

Значение коэффициента α линейно связано с коэффициентом гидравличе-

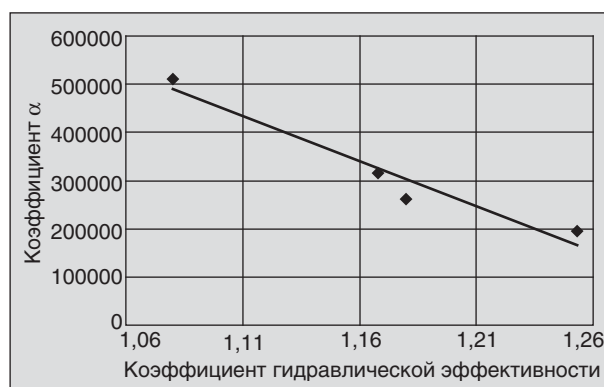


Рис. 1. Зависимость коэффициента α от коэффициента гидравлической эффективности работы участка продуктопровода

ской эффективности работы участка продуктопровода:

$$\alpha = 25022 - 18640 \cdot E. \quad (7)$$

Так как коэффициент α уменьшается с увеличением коэффициента гидравлической эффективности работы трубопровода (рис. 1), его можно рассматривать как меру механического

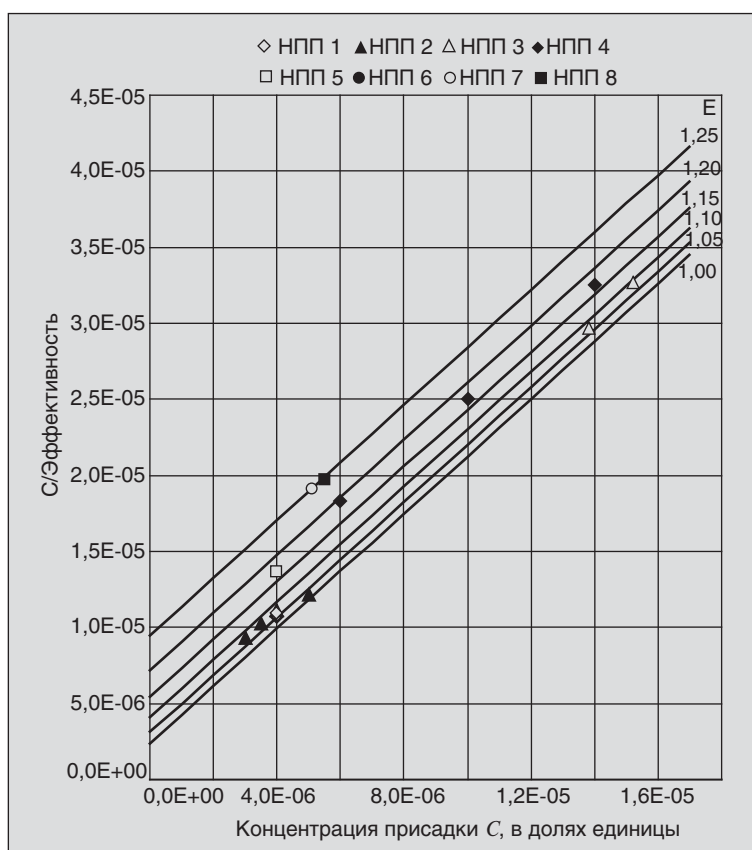


Рис. 2. Номограмма для определения эффективности противотурбулентной присадки Necadd-447

Сравнение объемных расходов дизельного топлива с противотурбулентной присадкой Necadd-447 с расчетными значениями

Участок	Экспериментальный расход, м³/ч		Концентрация присадки $C \cdot 10^6$, в долях единицы	Коэффициент гидравлической эффективности E	Коэффициент $A \cdot 10^6$	Расчетный расход, м³/ч	Относительная ошибка, %
	без присадки Q_0	с присадкой Q					
НПП 1	1264,00	1524,00	4,0	1,050	3,108	1598,78	-4,91
НПП 2	768,58	934,00	3,0	1,075	3,572	935,20	-0,13
	795,00	980,00	3,5		3,572	981,23	-0,13
	776,89	971,11	4,0		3,572	970,59	0,05
	773,79	1009,43	5,0		3,572	985,86	2,33
НПП 3	294,74	377,22	13,8	1,080	3,688	402,42	-6,68
НПП 4	593,90	780,00	10,0	1,169	6,021	767,53	1,60
	820,00	1102,00	14,0			1087,09	1,35
НПП 5	937,50	1122,38	4,0	1,166	6,000	1116,53	0,52
НПП 6	1240,00	1480,00	6,0	1,200	7,167	1508,38	-1,92
НПП 7, НПП 8	749,00	825,00	5,0	1,250	9,468	873,23	-5,85
	790,00	950,00	5,5			929,02	2,21
НПП 9	287,00	336,00	8,0	1,253	9,667	348,74	-3,79
		348,00	10,2			356,64	-2,48
		355,00	13,7			366,05	-3,11

разрушения молекул противотурбулентной присадки в линейной части.

Выражения (4) и (5) позволяют построить сетчатую номограмму для нахождения числового значения эффективности противотурбулентной присадки Necadd-447 в зависимости от значений ее концентрации и коэффициента гидравлической эффективности работы участка продуктопровода, на котором она применяется (рис. 2). При расчете теоретического гидравлического уклона эквивалентная шероховатость внутренней поверхности трубопроводов принималась равной $K_s = 2,5 \cdot 10^{-4}$ м [4].

В случае равенства потерь напора на трение для потока с присадкой и без нее связь объемного расхода дизельного топлива с концентрацией добавки находится по формуле [8]:

$$Q = Q_0 \sqrt{\frac{A + Bc}{A + (B-1) \cdot c}}, \quad (8)$$

где Q_0 и Q — объемный расход без присадки и с ней соответственно, м³/ч.

Результаты расчетов по формулам (5) и (8) для различных участков магистральных нефтепродуктопроводов (НПП) и сравнение их с экспериментальными данными приведены в таблице.

Данные этой таблицы свидетельствуют о том, что с ошибкой в пределах 7% формула (8) позволяет находить величину расхода дизельного топлива по нефтепродуктопроводам при применении присадки Necadd-447.

Литература

1. Ишмухаметов И. Т., Исаев С. Л., Лурье М. В., Макаров С. П. Трубопроводный транспорт нефтепродуктов. — М.: Нефть и газ, 1999. — 300 с.
2. Ерошкина И. И., Марон В. И., Челинцев С. Н. Влияние малых полимерных добавок на частоту пристенных турбулентных выбросов при течении жидкостей в трубопроводе. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, НИС «Транспорт и хранение нефтепродуктов», 2000. — № 4. — с. 29–30.
3. Белоусов Ю. П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей. — Новосибирск: Наука, 1986. — 144 с.
4. Инструкция по транспортированию нефтепродуктов по магистральным нефтепродуктопроводам системы ОАО «Транснефтепродукт» методом последовательной перекачки (СО 06–16–АКТНП–003–2004). — М.: ОАО «Транснефтепродукт», 2004. — 44 с.

К вопросу сравнения рабочих характеристик установок предварительного сброса воды в трубном исполнении на месторождениях ОАО «АНК «Башнефть»

В. Ф. Шаякберов, М. В. Голубев
ООО «РН-УФАНИПИНЕФТЬ», г. Уфа

На месторождениях ОАО «АНК «Башнефть» широко применяются трубные установки предварительного сброса воды (УПСВ). Для их характеристики в качестве исходных данных обычно используются: объемный расход жидкости $Q_{ж}$, массовый расход нефти $G_{н}$, обводненность $n_{в}$ и газовый фактор $\Gamma_{г}$. Дополнительно задается объемный расход сбрасываемой в систему ППД воды $Q_{в}^c$. Согласно им рассчитываются диаметр D и длина L трубной УПСВ. Угол наклона φ обычно выбирают в диапазоне 3–7°. Но данных параметров недостаточно для корректного сравнения УПСВ.

На вход УПСВ поступает водонефтегазовая смесь, состоящая из жидкой (водонефтяная эмульсия) и газовой фаз. В установке происходит разделение их под действием гравитации на воду, нефть и газ; поэтому в УПСВ нужно выделять водоотстойную, нефтеотстойную и газовую секции. Для сравнения УПСВ введем параметр: интенсивность сепарации I — отношение объемного расхода жидкости к площади зеркала нефть-вода $S_{н-в}$:

$$I = \frac{Q_{ж}}{Q_{н-в}} \quad (1)$$

Из (1) с учетом того, что обычно зеркало имеет эллипсоидную форму, имеем

$$I = \frac{4Q_{ж} \sin \varphi}{\pi D^2} \quad (2)$$

Естественно, что чем больше время нахождения эмульсии в аппарате, тем более качественной будет сбрасываемая вода.

Составлена система уравнений для определения параметров водоотстойной, нефтеотстойной и газовой секций УПСВ. Эти уравнения

приведены к безразмерному виду путем нормирования характерными параметрами [1, 2], в качестве которых выбраны время разрушения водонефтяной эмульсии t^* ; объемный расход жидкости $Q_{ж}$ и диаметр трубы D . Полученные относительные (безразмерные) параметры секций УПСВ приведены в табл. 1.

В табл. 1 входят следующие безразмерные симплексы:

$$n_{в}, \Gamma_{пр}, \bar{Q}_{в} = \frac{Q_{в}}{Q_{ж}}, \bar{Q}_{н} = \frac{Q_{н}}{Q_{ж}}, \bar{Q}_{г} = \frac{Q_{г}}{Q_{ж}}, \bar{l}_{в} = \frac{l_{в}}{D},$$

$$\bar{l}_{н} = \frac{l_{н}}{D}, \bar{l}_{г} = \frac{l_{г}}{D}; \quad (3)$$

и критерий подобия трубных УПСВ

$$Cr_{ж} = \frac{Q_{ж} \tau^*}{D^3} \quad (4)$$

В табл. 1 и выражение (3) входят обводненность $n_{в}$; приведенный газовый фактор $\Gamma_{пр}$; объемные расходы воды $Q_{в}$, нефти $Q_{н}$ и газа $Q_{г}$; длины водоотстойной $l_{в}$, нефтеотстойной $l_{н}$ и газовой $l_{г}$ секций, относительные объемные расходы воды $\bar{Q}_{в}$, нефти $\bar{Q}_{н}$ и газа $\bar{Q}_{г}$; относительные длины водоотстойной $\bar{l}_{в}$, нефтеотстойной $\bar{l}_{н}$ и газовой $\bar{l}_{г}$ секций; а также коэффициент K , определяемый экспериментально.

Из (3) с учетом табл. 1 получим выражение для определения относительной длины (в калибрах) УПСВ

$$\bar{L} = \frac{4}{\pi} Cr_{ж} K [1 + \Gamma_{пр} (1 - n_{в})] \quad (5)$$

С использованием (4) соотношение (2) примет вид

$$I = \frac{4Cr_{ж} D \sin \varphi}{\pi \tau^*} \quad (6)$$

Табл. 1. Относительные параметры секций УПСВ

Относительный параметр	Секция		
	водоотстойная	нефтеотстойная	газовая
Объемный расход	$n_{в}$	$1 - n_{в}$	$\Gamma_{пр} (1 - n_{в})$
Длина (в калибрах)	$\frac{4}{\pi} C_{ж} K n_{в}$	$\frac{4}{\pi} C_{ж} K (1 - n_{в})$	$\frac{4}{\pi} C_{ж} K \Gamma_{пр} (1 - n_{в})$

Табл. 2. Путьевые водоотделители ТВО-3 и ТВО-48

Параметр	Объект	
	ТВО-3	ТВО-48
Объемный расход воды, м ³ /сут	1000	500
Обводненность, %	78	76,9
Газовый фактор, м ³ /т	60,7	65
Интенсивность сепарации, ·10 ⁻⁴ м/с	5,37	2,69
Критерий УПСВ	3,93	1,97
Относительная длина	51,2	28,9

Полученные результаты использованы в филиале ОАО «АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфа» при разработке путьевых водоотделителей ТВО-3 и ТВО-48, расположенных на Сергеевском месторождении. Некоторые их параметры приведены в табл. 2.

Внешний вид ТВО-48 показан на рис. 1. На нем виден разработанный ОАО «АНК «Башнефть»» депульсатор, через который производится подвод водонефтегазовой смеси.

После пуска ТВО-3 и ТВО-48 проведены испытания по уменьшению обводненности отводимой нефти, результаты которых приведены на рис. 2. Концентрации нефтепродуктов в сбрасываемой воде ТВО-3 после пуска показаны на рис. 3.

По результатам этих испытаний принято решение поддерживать обводненность отводимой нефти на уровне 5–10%. Остаточное содержание нефтепродуктов и механических примесей в сбрасываемой воде в течение августа 2005 г. показано на рис. 4 и 5.

Выводы

1. Для расчета трубных УПСВ разработана математическая модель, учитывающая водоотстойную, нефтеотстойную и газовую секции. Из нее после приведения к безразмерному виду выделены симплексы и критерий подобия, позволяющие сравнивать трубные УПСВ.

2. С помощью безразмерной математической модели УПСВ рассчитаны, спроектированы,



Рис. 1. Путьевой водоотделитель ТВО-48

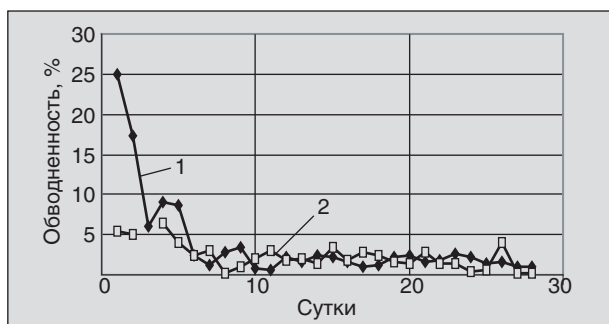


Рис. 2. Обводненность отводимой нефти после пуска УПСВ: 1 — ТВО-3; 2 — ТВО-48

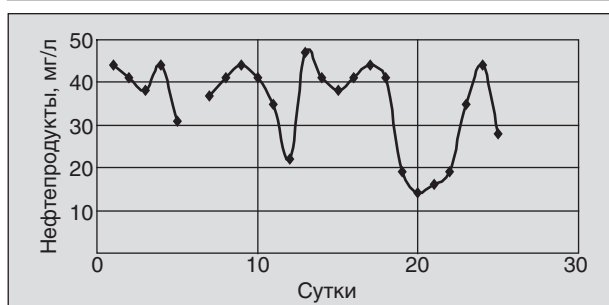


Рис. 3. Концентрации нефтепродуктов в сбрасываемой воде после пуска ТВО-3

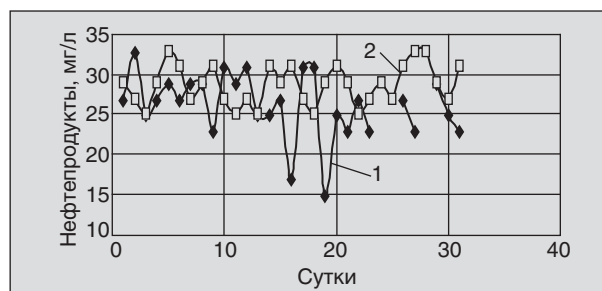


Рис. 4. Концентрация нефтепродуктов в сбрасываемой воде в августе 2005 г.: 1 — ТВО-3; 2 — ТВО-48

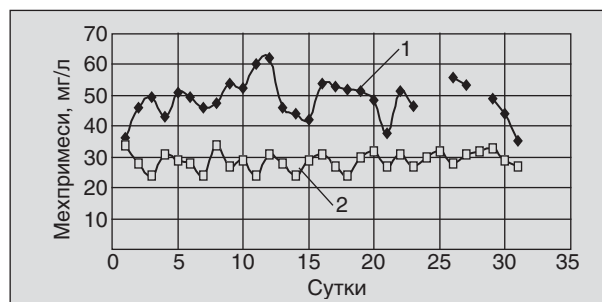


Рис. 5. Концентрация механических примесей в сбрасываемой воде в августе 2005 г.: 1 — ТВО-3; 2 — ТВО-48

изготовлены и пущены в эксплуатацию путевые водоотделители ТВО-3 и ТВО-48 на Сергеевском месторождении филиала «Башнефть-Уфа».

3. Испытания ТВО-3 и ТВО-48 показали, что они позволяют снижать обводненность отводи-

мой нефти до уровня ниже 1%. При обводненности отводимой нефти на уровне 5–10% концентрации остаточных нефтепродуктов и механических примесей в сбрасываемой воде соответственно составляют 22–32 мг/л и 25–52 мг/л.

Литература

1. Лутошкин Г. С., Дунюшкин И. И. Сборник задач по сбору и подготовке нефти, газа и воды на промыслах. — М.: Недра, 1985. — 135 с.
2. Дмитриевский В. И. Гидромеханика. — М.: Морской транспорт, 1962. — 296 с.

Издательством «Техника» выпущена книга С. Н. Оноиченко

«ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ»

В работе рассмотрены вопросы производства октаноповышающих кислородсодержащих добавок (диалкиловых эфиров и алифатических спиртов) и их применения в составе перспективных автомобильных бензинов. Представлены материалы по исследованию влияния оксигенатов на ряд физико-химических показателей и эксплуатационные свойства бензинов. Приведены сведения об ассортименте октаноповышающих кислородсодержащих добавок и техническим требованиям к ним. Книга представляет интерес для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

По вопросам приобретения книги обращайтесь в редакцию журнала.

Телефон для справок 361-11-95

Поддержка принятия решений при разработке паспортов безопасности опасных объектов нефтегазового комплекса

Н. И. Юсупова, К. Р. Еникеева
Уфимский государственный авиационный технический университет

1. Введение

Для Российской Федерации нефтегазовая отрасль является важнейшей составляющей национальной экономики и основным сектором топливно-энергетического комплекса. Развитие нефтегазового комплекса является одним из приоритетных экономических направлений. Ресурсное обеспечение нефтью и газом позволяет России не только удовлетворять свои потребности в топливе и энергии, но и играть роль значимого партнера на мировом энергетическом рынке.

В то же время разнообразие и сложность оборудования нефтегазовой промышленности определяют риск, связанный с его эксплуатацией, а также последствия возможных производственных аварий. Особенности работы объектов нефтегазового комплекса и особенно магистрального трубопроводного транспорта таковы, что любая авария или внеплановая остановка работы объекта может при определенных обстоятельствах повлечь непредсказуемые последствия.

Существенными причинами роста опасности для населения и территорий при возникновении техногенных аварий и катастроф являются неприемлемый уровень износа основных производственных фондов (средний коэффициент износа оборудования по отрасли достигает 70%, по отдельным предприятиям — 80% [1]), несвоевременные реконструкция предприятий и производств, модернизация и замена технологического оборудования, проведение текущих и плановых ремонтов, нарушение технологической и производственной дисциплины.

Сохраняющаяся тенденция увеличения количества чрезвычайных ситуаций (ЧС) техногенного характера показывает необходимость разработки и осуществления превентивных мероприятий в области защиты населения и территорий от последствий возможных аварий. Необходимо проводить работы по анализу рисков, выявлению возможных источников опасности, расчету последствий возможных ЧС и разработке мероприятий по снижению их отрицательного воздействия.

Одной из важных проблем является комплексное прогнозирование возможных техногенных ЧС, анализ опасных производств, опасностей на территории, получение достоверной информации о возможных угрозах техногенного характера. На основании этой информации можно эффективно управлять промышленной безопасностью, повышать защищенность объектов экономики и населения страны от аварий и катастроф, а также террористических проявлений в рамках создания системы безопасности, охватывающей как отдельные предприятия и компании, так и субъекты Российской Федерации и страну в целом.

Одним из важнейших мероприятий в данной области (согласно решению совместного заседания Совета безопасности Российской Федерации и Президиума Государственного Совета Российской Федерации «О мерах по обеспечению защищенности критически важных для национальной безопасности объектов инфраструктуры и населения страны от угроз техногенного, природного характера и террористических проявлений» (протокол № 4 от 13.11.2003)) является разработка паспортов безопасности территорий субъектов Российской Федерации, муниципальных образований и опасных объектов.

2. Место паспортов безопасности в комплексе мероприятий по защите населения и территорий от ЧС техногенного характера

Комплекс мероприятий по предупреждению чрезвычайных ситуаций в общем случае подразумевает следующие действия: выявление возможных источников опасных ситуаций и их последствий; разработка системы мер, направленных на их предупреждение; выработка стратегии реагирования на ЧС (определение состава и объема аварийно-спасательных и других неотложных работ); расчет и подготовка сил и средств ликвидации последствий возможных ЧС.

Естественно, таким образом, что основой для реализации всех вышеперечисленных действий должна стать информация об опасном промышленном объекте, содержащая сведения

об обращающихся на нем опасных веществах, возможных аварийных ситуациях и их параметрах, имеющихся материальных и финансовых ресурсах предприятия для их ликвидации, показателях риска для персонала и населения.

Незаменимым документом в данной области является паспорт безопасности опасного объекта. Он составляется в соответствии с требованиями приказа МЧС России № 506 от 04.10.2004 г. «Об утверждении типового паспорта безопасности опасного объекта» и является официальным документом, разработанным на основе данных администрации и структурных подразделений предприятия и согласованным с МЧС. Все это позволяет использовать его в качестве основы для системы управления промышленной безопасностью.

Паспортизации подлежат потенциально опасные объекты, на которых используются, производятся, перерабатываются, хранятся и транспортируются пожаро-, взрыво-, химически и биологически опасные, а также радиоактивные вещества, создающие реальную угрозу возникновения источника ЧС [2]. Таким образом, подавляющее большинство предприятий нефтегазового комплекса, а также производственные объекты других отраслей промышленности, использующие нефтепродукты и газ в качестве топлива, нуждаются в разработке паспортов безопасности.

Паспорт безопасности опасного объекта включает в себя следующие основные разделы: общую характеристику опасного объекта; показатели степени риска ЧС; характеристику аварийности, травматизма и пожаров; характеристику организационно-технических мероприятий, обеспечивающих безопасность объекта и готовность к ликвидации последствий аварий.

К документу прилагаются: ситуационный план с нанесенными на него зонами последствий от возможных ЧС на объекте; диаграммы социального риска; расчетно-пояснительная записка [3].

При разработке паспорта безопасности и расчетно-пояснительной записки к нему рассматриваются все возможные сценарии развития гипотетических аварийных ситуаций, рассчитываются параметры зон воздействия поражающих факторов и определяются границы зон потенциального (индивидуального) риска. Результаты этих вычислений должны быть представлены и в графической форме. Это немаловажно для управления в ЧС, поскольку, основываясь на карте территории с нанесенными зонами последствий аварий, можно прогнозировать, где и в каких

масштабах возможно появление пострадавших, их численность, характер поражающих факторов и т. д. Исходя из этого выбирается состав сил и средств ликвидации последствий ЧС, направление их развертывания и т. п.

Разработка паспортов безопасности опасных объектов является основой для разработки паспортов территорий и представляет собой сложную многокомпонентную задачу, решение которой невозможно без использования современных информационных технологий.

3. Поддержка принятия решений при разработке паспортов безопасности

Системы поддержки принятия решения (СППР) — это интерактивные автоматизированные системы, которые помогают лицу, принимающему решения, использовать данные и модели для идентификации и решения задач и принятия решений [4, 5]. Система должна обладать возможностью работать с интерактивными запросами и достаточно простым для изучения языком запросов.

СППР предназначены для помощи менеджерам в принятии решений для слабоструктурированных и неструктурированных задач. Они поддерживают, а не заменяют выработку решений менеджерами [6].

Основной целью создания СППР является информационная поддержка решений, принимаемых при разработке паспорта безопасности, помощь в решении практических проблем, связанных с моделированием тех или иных сценариев реализации возможных аварийных ситуаций.

В процессе составления паспорта безопасности разработчик решает ряд задач: определение множества сценариев развития аварийной ситуации; выбор методик расчетов; расчет параметров поражающих факторов аварии; составление ситуационного плана аварии; расчет ущерба; расчет рисков; составление карты изолиний индивидуального риска; составление рекомендаций по снижению риска.

3.1. Определение множества сценариев развития аварийной ситуации

При определении сценариев развития аварии необходимо исходить из технических характеристик опасной технологической установки и обращающегося в ней опасного вещества:

- учитывать возможные объемы, агрегатное состояние и физико-химические свойства опасного вещества, поступающего в окружающую среду в результате аварии. От этого подчас

зависит, возможно ли возникновение тех или иных поражающих факторов (например, взрыва топливозвоздушной смеси, «огненного шара» и т. д.).

- учитывать наличие аварийных систем сигнализации, остановки рабочего процесса, отсечения аварийного участка и т. д.

- проанализировать характерные аварии на реальных объектах, имевшие место в мире.

Для моделирования редких (крупных) аварий необходимо проведение экспертной оценки исходя из реальных условий конкретного объекта.

Обычно, в зависимости от типа опасного объекта (газораспределительная станция, участок слива-налива нефтепродуктов и т. д.), можно выделить ряд характерных для него сценариев. Их можно занести в базу данных и использовать для аналогичных объектов.

3.2. Выбор методик расчетов

В настоящее время нет единых установленных методик для расчета тех или иных параметров ЧС, и разработчик вынужден самостоятельно выбирать нужную, исходя из начальных условий (исходных данных, искомых параметров и т. д.).

То есть можно выделить ряд критериев, исходя из которых СППР будет предлагать использовать ту или иную методику. Например, имеются некоторые исходные данные (вид вещества, его объем, агрегатное состояние), а в результате необходимо получить радиусы поражения ударной волной взрыва. Соответственно система выбирает ту методику, которая способна по данным входным параметрам произвести расчет. Или предлагает максимально подходящую и запрашивает необходимые недостающие входные параметры.

3.3. Расчет параметров поражающих факторов аварии

СППР может содержать компьютерно реализованные методики расчета поражающих факторов ЧС (аварии).

Из ряда методик выбирается нужная (на предыдущем этапе), по ней производится автоматизиро-

ванный расчет параметров взрыва, пожара, аварийного выброса химически опасных веществ, волны прорыва и т. д.

Реализация методик возможна при помощи геоинформационной системы (ГИС) с получением результатов сразу в графической форме (в виде радиусов зон поражений, пятен разлива нефтепродукта). Пример итога подобных работ представлен на рис. 1 и 2 (на рис. 1–4 приводятся результаты научно-практических работ в области паспортизации опасных объектов, проводимых в ГУП Научно-исследовательский институт безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан). Отображены результаты компьютерного моделирования разлива нефтепродукта на местности при разгерметизации резервуара. Также показаны радиусы интенсивности тепло-

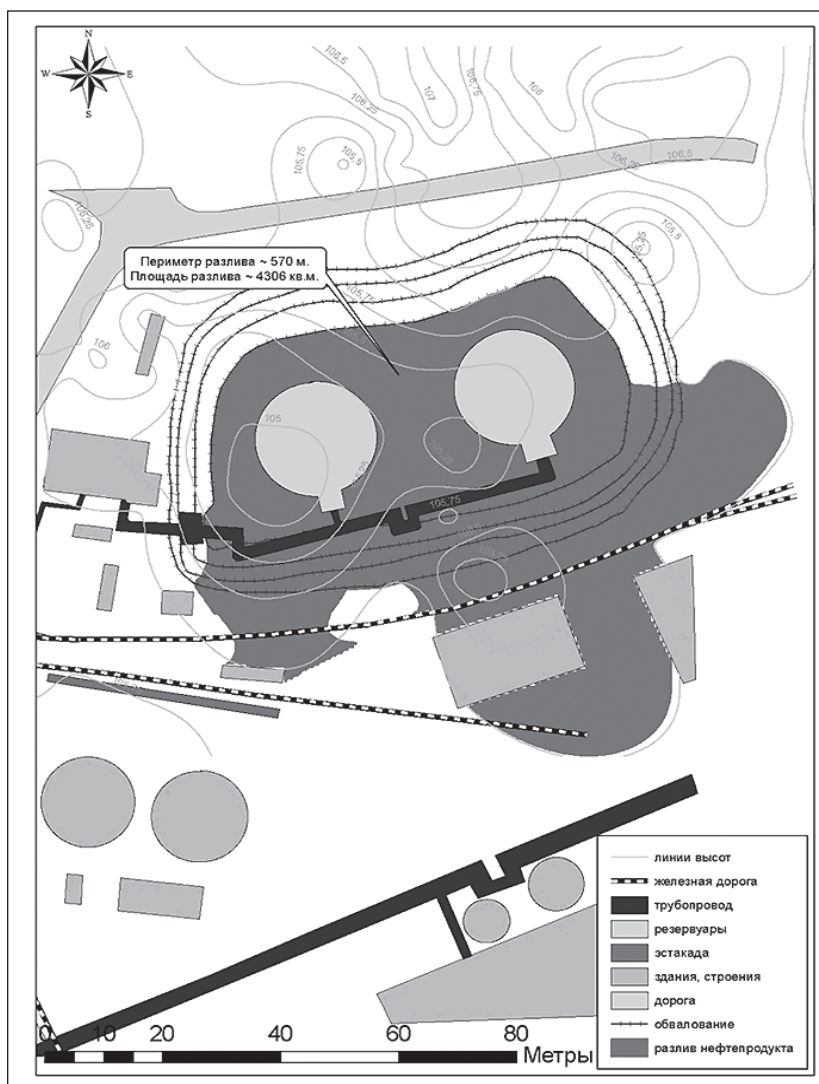


Рис. 1. Результат моделирования разлива нефтепродукта при разрушении резервуара в случае разрушения обвалования

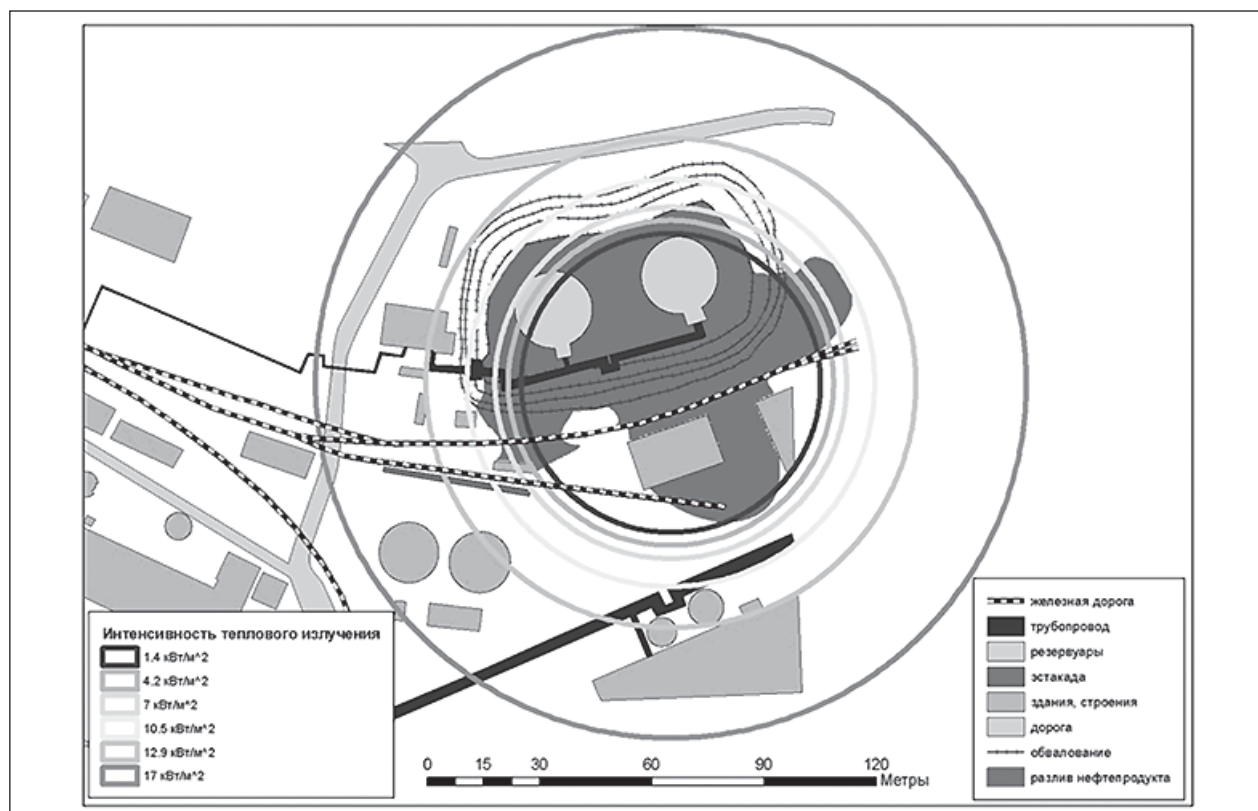


Рис. 2. Результаты моделирования разлива нефтепродукта и зоны воздействия пожара пролива

вого излучения при возгорании разлившегося топлива.

Возможности применения ГИС при моделировании нефтеразливов на суше и на водных объектах [7] следует отметить особо, поскольку подобное моделирование позволяет учитывать рельеф местности, гидрометеорологические условия, физико-химические свойства нефтепродуктов и ряд других параметров и получать достоверные результаты, отображенные на карте.

3.4. Составление ситуационных планов аварии

Ситуационные планы возможных аварийных ситуаций составляются на основании расчета параметров поражающих факторов для того или иного сценария развития ЧС.

Имеет смысл составление ситуационных планов при помощи геоинформационной системы, поскольку необходимы привязка к местности, достаточная точность и наглядность, а ГИС обладает подобными возможностями. На рис. 3 представлено составление ситуационного плана развития аварии при взрыве на нефтебазе в среде ArcMap. Карта содержит несколько слоев: здания и оборудование нефтебазы, элементы

местности (населенные пункты, дороги, ручьи и др.), радиусы зон воздействия ударной волны взрыва.

В ГИС существует возможность задать плотность распределения людей (персонала объекта) на местности. Исходя из нее можно рассчитывать количество и состав пострадавших в результате реализации опасного события.

В дальнейшем ситуационные планы становятся основой для нанесения изолиний индивидуального риска на территории.

3.5. Расчет ущерба

Для полноценного анализа риска и определения масштаба последствий ЧС необходимо производить расчет возможного ущерба по каждому сценарию развития аварийных ситуаций. При расчете совокупного ущерба необходимо учитывать ряд его составляющих: прямые потери (потери основных фондов, товарно-материальных ценностей, имущества третьих лиц); социально-экономические потери, связанные с гибелью и травмированием людей; косвенный ущерб (потери от выбытия трудовых ресурсов, недополученная прибыль, штрафы и пр.); экологический ущерб (атмосфере, водным ресурсам, почве и т. д.); затраты на локализацию и ликви-

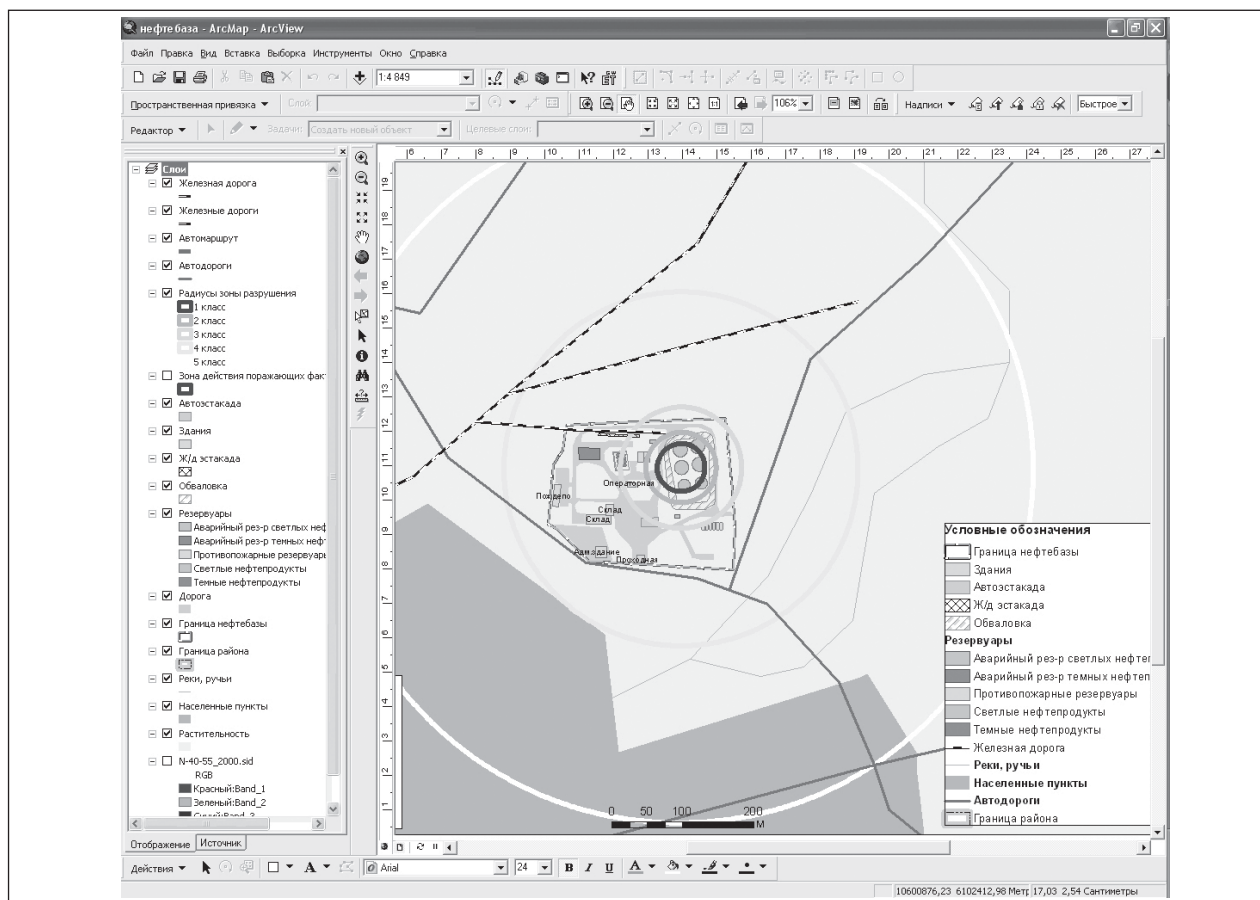


Рис. 3. Составление ситуационного плана аварии на нефтебазе в среде ArcMap

дацию аварии. Применение автоматизированной информационной системы для данных расчетов позволит значительно сэкономить время, повысить точность (за счет снижения количества накапливающихся ошибок), а также оперативно производить перерасчет при изменении каких-либо исходных данных.

Примером такой компьютерной программы является приложение DamageValuation (разработка ГУП НИИ БЖД МЧС РФ). В ней реализованы методические рекомендации по расчету ущерба аварий на опасных объектах [8].

3.6. Расчет рисков

В концепции паспортов безопасности риск рассматривается как произведение вероятности возникновения аварии за определенный период времени и потенциального ущерба от нее. Принцип расчета составляющей ущерба был описан выше. Более сложной задачей является расчет вероятности наступления нежелательного события. Существуют несколько подходов к ее решению [9]. Нами предлагается применять метод экспертного оценивания. Но получение субъективных вероятностей при помощи экс-

пертов требует затрат большого количества человеко-часов. К тому же процедуру оценивания придется повторять для каждого нового объекта, что является нерентабельным.

В этой ситуации разработчику целесообразно использовать программный комплекс для оценки и анализа техногенного риска различных опасных производственных объектов, такой как iHAZARD 3.0 (разработка МГТУ им. Н. Э. Баумана и ГУП «НТЦ «Промышленная безопасность» Госгортехнадзора России). Он представляет собой экспертную систему оценки риска, вычислительным ядром которой является имитационная модель процесса возникновения происшествий в человеко-машинных системах. В основу идеи моделирования положен учет влияния психофизиологических свойств человека-оператора, факторов надежности машины-оборудования, комфортности рабочей среды и уровня технологии на качество выполнения человеком операторской деятельности [10].

После определения всей совокупности показателей вероятности возникновения аварий и ущерба для всех рассматриваемых сценариев,

а также численности пострадавших строятся F/N- и F/G диаграммы. F/N диаграмма характеризует зависимость частоты возникновения событий F, в которых пострадало на определенном уровне не менее N человек, от этого числа N. F/G диаграмма — зависимость частоты возникновения событий F, в которых нанесен материальный ущерб на определенном уровне не менее G рублей, от этого числа G.

Разработка F/N и F/G — диаграмм значительно упрощается и ускоряется при использовании приложения Microsoft Excel. Громоздкие расчеты также целесообразно производить в данном приложении.

3.7. Составление карты изолиний индивидуального (территориального) риска

По результатам расчетов зон воздействия поражающих факторов ЧС, вероятностей возникновения аварии и поражения людей, а также обладая данными о распределении по территории персонала и населения, можно осуществлять оценку риска ЧС. С помощью геоинформационной системы на карте местности строятся линии

равного риска, которые показывают распределение индивидуального риска по территории, вероятность поражения людей (рис. 4).

Полученные значения анализируются и сопоставляются со значениями приемлемого риска и в дальнейшем служат основанием для принятия мер, направленных на снижение потенциальной опасности.

3.8. Составление рекомендаций по снижению риска

В идеальном случае рекомендации по снижению риска должны представлять собой обоснованный перечень мер, направленных на снижение риска или минимизацию последствий возможных аварий на производстве. Они требуют обоснования, поскольку реализация каких бы то ни было рекомендаций требует от объекта затрат.

Результат может быть наглядно показан в изменениях изолиний индивидуального (территориального) риска. При этом источником изменений должны послужить конкретные мероприятия. При их реализации происходит улучшение каких-либо показателей. Например, «Мероприятие

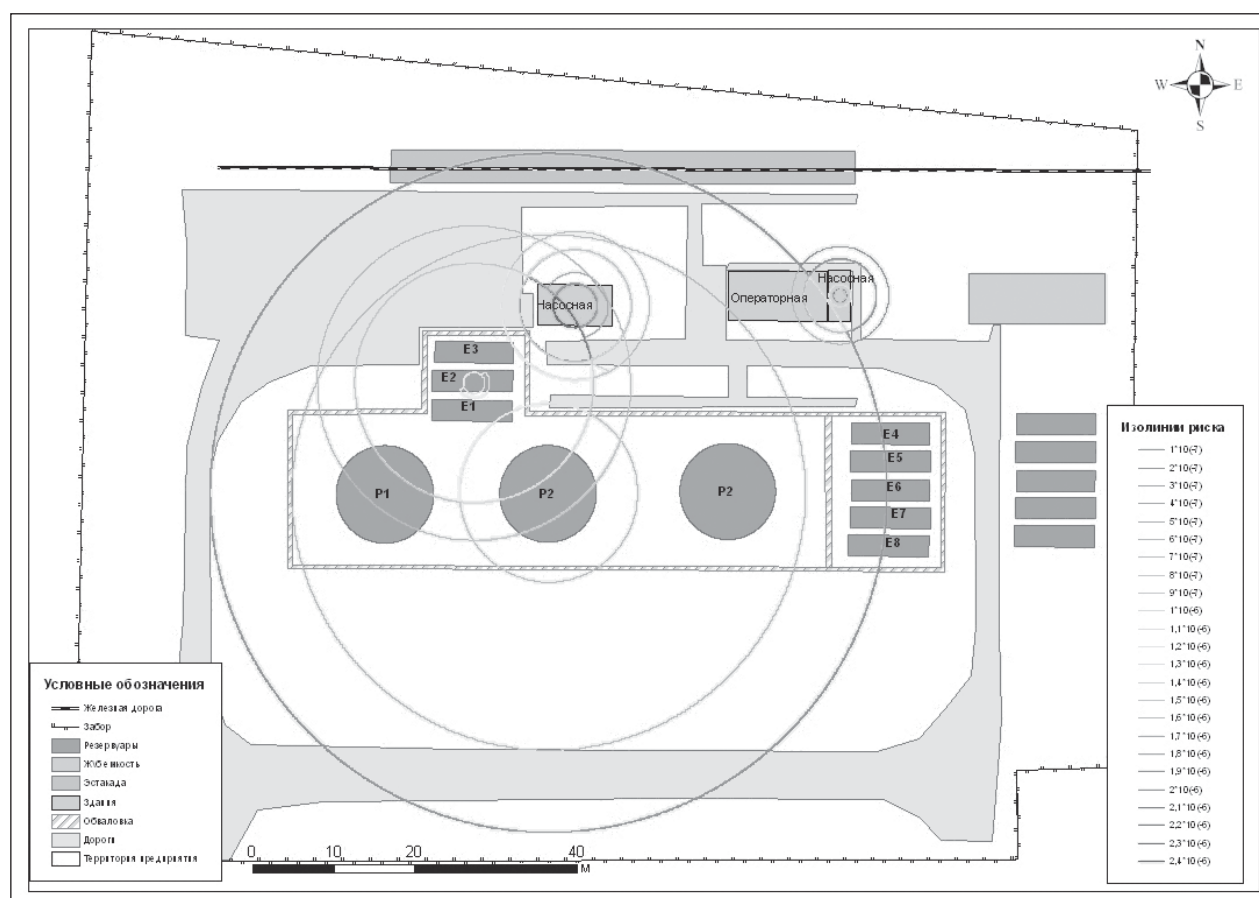


Рис. 4. Изолинии индивидуального риска на территории нефтеперекачивающей станции

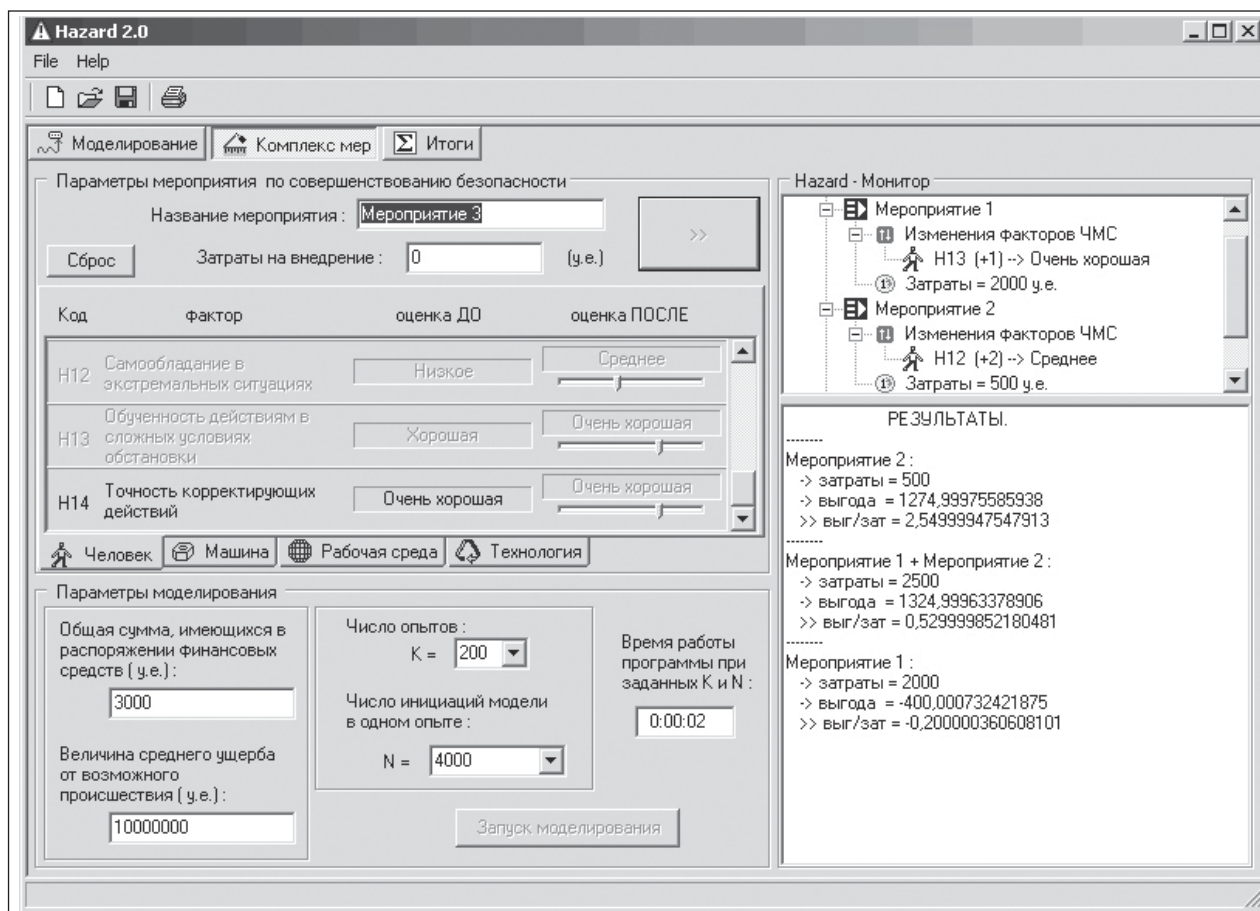


Рис. 5. Расчет комплекса мер по повышению безопасности на производственном объекте с помощью программного комплекса tHAZARD

1» (проведение тренировок) изменит фактор обученности персонала действиям в сложных условиях обстановки от состояния «хорошо» до «очень хорошо». Это потребует определенных затрат, но и возымеет положительный эффект в виде снижения риска возникновения аварии (снижения вероятности перехода аварийной ситуации в аварию, уменьшения числа потенциальных жертв и, соответственно, снижения экономического ущерба от ЧС).

При помощи программы tHAZARD можно не только определить вероятность наступления аварии, но и дать обоснованные рекомендации по снижению риска на опасном объекте. Они, в свою очередь, будут обладать числовыми характеристиками, как-то затраты на проведение превентивных мероприятий (улучшения эргономики рабочего места, компетентности персонала, надежности техники и т. д.) и соответствующее снижение экономического ущерба аварии и снижение самой вероятности возникновения таковой [10]. Пример решения задачи оптимизационного выбора предполагаемого

комплекса мер безопасности на опасном объекте с помощью программы tHAZARD 2.0 представлен на рис. 5.

Далее, при помощи геоинформационной системы, можно будет получить новую карту с изолиниями индивидуального (территориального) риска, которые получатся при применении тех или иных рекомендаций по его снижению.

4. Заключение

Нефтегазовая отрасль России является одной из важнейших составляющих промышленности и экономики страны. Объекты нефтяного и газового комплекса расположены практически на всей территории Российской Федерации. При этом они представляют потенциальную опасность при возникновении на них аварий. Их последствия несут опасность для жизни и здоровья людей, окружающей среды, приводят к экономическому ущербу.

Для того чтобы предотвращать возможные чрезвычайные ситуации и быть готовым оперативно их ликвидировать, необходимо

производить прогнозирование и анализ рисков на опасных производственных объектах. Для решения этих задач разрабатываются паспорта безопасности.

При этом сложность современных производственных процессов, обычно большой объем работ по составлению паспортов требуют от разработчика принятия оперативных, но в то же время правильных решений. Применение информационных технологий для поддержки принятия решений в процессе паспортизации опасных объектов просто необходимо.

В настоящий момент существует ряд программных продуктов, при помощи которых возможно решение отдельных задач паспортизации. Но нет единой системы, которая была бы способна осуществлять полную поддержку процесса на всех его этапах в рамках одной среды, единого информационного и функционального пространства для специалиста в области промышленной безопасности, в котором возможно проведение анализа безопасности объектов на привычном ему языке. Разработка такой системы является темой дальнейших исследований.

Литература

1. Цветков Н. Как привлечь инвестиции в отрасль // Нефтегазовая вертикаль. — 2002. — №1.
2. Приказ МЧС России от 4 ноября 2004 г. N 506 «Об утверждении типового паспорта безопасности опасного объекта».
3. Приложение к Приказу МЧС России от 4 ноября 2004 г. N 506 «Об утверждении типового паспорта безопасности опасного объекта».
4. Power D. J. Web-based and model-driven decision support systems: concepts and issues. Americas Conference on Information Systems, Long Beach, California, 2000.
5. Little I. D. C. Models and Managers: The Concept of a Decision Calculus // Management Science. — 1970. — V. 16. — N 8.
6. Turban E. Decision support and expert systems: management support systems. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall, 1995.
7. Фаттахова К. Р. Геоинформационное моделирование последствий аварийных нефтеразливов на акваториях // Принятие решений в условиях неопределенности: Межвузовский научный сборник. — Уфа: УГАТУ, 2005.
8. РД 03–496–02. Методические рекомендации по оценке ущерба от аварий на опасных производственных объектах. Утверждены постановлением Госгортехнадзора России от 29. 10. 02 N 63.
9. Enikeeva K. R. To the Problem of an Estimation of Accident Risk at Dangerous Industrial Objects. In: Proc. of the Round-Table Discussion Information Technologies and Mathematical Methods of Investigation in Economics, USATU, Ufa, Russia, 2006. — P. 142–148.
10. Гражданкин А. И., Белов П. Г. Экспертная система оценки техногенного риска опасных производственных объектов // Безопасность труда в промышленности. — 2000. — №11. — С. 6–10.

Издательством «Техника» выпущена книга О. Н. Цветкова

«ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ»

Монография посвящена одному из важнейших разделов нефтепереработки и нефтехимии — созданию современных смазочных масел для новейших моделей автомобильной, авиационной техники, промышленности и энергетики. Обобщены принципиальные достижения в улучшении эксплуатационных свойств смазочных масел, изготовленных с использованием поли- α -олефиновых базовых компонентов. Рассмотрены вопросы химии и технологии поли- α -олефиновых масел.

Книга может представлять интерес для профессионалов, занятых в областях производства, применения и реализации смазочных материалов, для исследователей, аспирантов и студентов, специализирующихся в поисках и воплощении в жизнь новых идей в нефтехимии, химмотологии и трибологии, для предпринимателей, занимающихся инновационной деятельностью, а также для широкого круга пользователей современной техники.

По вопросам приобретения книги обращайтесь в редакцию журнала.

Телефон для справок 361-11-95

Распределение вероятности, минимизирующее риск производственных аварий

В. И. Марон
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Применительно к производству используются понятия опасности и риска [1, 2]. Предполагается, что любое производство априори опасно в той или иной мере, а его организация связана с принятием решений, которые характеризуются большим или меньшим риском.

При таком подходе опасность выступает как внешний фактор, а риск считается следствием выбранных решений [3].

Возникает проблема, как связать между собой опасность и риск и количественно оценить их.

Современные инженерные технологии имеют массовый характер, поэтому появляется возможность статистической оценки их опасности.

Примером такой статистической оценки может быть количество аварий в год на единицу длины трубопроводной транспортной системы страны. Такие аварии опасны, так как сопровождаются выходом из строя технологического оборудования, загрязнением окружающей среды, гибелью людей, животных и растительности. Но такая статистическая оценка имеет существенный недостаток, так как не позволяет сказать, в какой момент и где произойдет авария.

Поэтому подобная статистическая оценка оказалась недостаточной для описания опасности, связанного с ней ущерба и принятия организационных решений, или, как говорят, управления проектом. В связи с этим в последнее десятилетие введено понятие риска, как меры опасности и критерия для выбора решения.

Риск, как комплексное понятие, включает меру возможного опасного события — его вероятность и объем события (потери, ущерб, убытки).

Как правило, для оценки производственного риска исходят из того, что опасное событие произошло и необходимо наиболее полно предсказать все последующие события, их вероятность и объем.

Таковыми событиями после аварии на производстве могут быть людские потери и увечья, гибель флоры и фауны, загрязнение почвы, вредные выбросы, частичное или полное прекращение производства и т. д. Для каждого из этих событий необходимо оценить его вероятность и

объем, например, в виде денежной стоимости ущерба.

Конечно, достигнутая ныне формализация столь сложного понятия, как опасность, не может быть исчерпывающей и окончательной и здесь остается широкий простор для социально-философского обобщения категории опасности и использования фундаментальной науки для ее математического описания.

В этом плане методы статистической физики, описывающие случайные процессы в микромире, могут быть полезными для описания случайных процессов в современном массовом производстве на основе сходных технологий и сценариев развития аварийных процессов.

В этой работе попытаемся найти такое распределение вероятностей событий после аварии, при котором суммарный ущерб — риск — будет минимальным.

Интуитивно ясно, что нужно так изменить вероятности, чтобы большие потери имели меньшую вероятность, чем малые потери. Но остается вопрос, как нужно менять вероятности в зависимости от величины ущерба, с тем чтобы риск был минимальным по отношению к любому другому распределению вероятностей.

Теперь формализуем постановку задачи. Пусть имеется сценарий, включающий N возможных после аварии событий, каждое из которых характеризуется ущербом стоимостью u_i и вероятностью p_i .

Суммарный ущерб от этих событий, то есть риск, составит

$$U = \sum_{i=1}^N p_i u_i, \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1. \quad (1)$$

Пусть мы можем управлять риском, изменяя вероятности p_i возможных последствий аварии.

Нужно найти такое распределение вероятности, при котором риск (1) будет минимальным:

$$U = \min(p_i). \quad (2)$$

Вероятность p_i — мера возможного события в нашем сценарии с объемом ущерба стоимостью u_i . Тогда $(-\ln p_i)$ — мера неопределенности события, равная нулю при $p_i = 1$ и бесконечности при $p_i = 0$.

Введем среднюю величину меры неопределенности для рассматриваемых событий, так называемую информационную энтропию Шеннона

$$I(p_i) = -\sum_{i=1}^N p_i \ln p_i. \quad (3)$$

Будем оценивать риски, считая одинаковой эту среднюю меру неопределенности для всех распределений вероятностей возможных событий, сравниваемых между собой.

Это естественное «интегральное» ограничение на рассматриваемые распределения вероятности, среди которых мы хотим найти дающее минимальную величину риска.

Имеем

$$I(p_i) = -\sum_{i=1}^N p_i \ln p_i = I_o. \quad (4)$$

Покажем, что в такой постановке задача имеет однозначное решение, позволяющее ранжировать вероятности в зависимости от величины ущерба.

Распределение вероятностей, дающее условный минимум риску (1), с учетом сделанных ограничений, ищем с помощью множителей Лагранжа.

Для этого введем функцию, зависящую от p_i , I_o и множителей Лагранжа λ , β :

Имеем

$$L(p_i, \lambda, \beta, I_o) = \sum_{i=1}^N p_i u_i + \lambda \left(\sum_{i=1}^N p_i \ln p_i + I_o \right) + \beta \left(\sum_{i=1}^N p_i - 1 \right). \quad (5)$$

Приравниваем частные производные этой функции нулю, чтобы найти абсолютный экстремум:

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \lambda} &= \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i + I_o = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial \beta} &= \sum_{i=1}^N p_i - 1 = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial p_i} &= u_i + \lambda \ln p_i + \lambda + \beta = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Первые два равенства выполняются в силу (1) и (4). Из последнего равенства находим

$$p_i = \exp\left(-\frac{\lambda + \beta}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{u_i}{\lambda}\right). \quad (7)$$

Выполняем условие полноты:

$$\sum_{i=1}^N p_i = \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\lambda + \beta}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{u_i}{\lambda}\right) = 1. \quad (8)$$

Отсюда

$$\exp\left(-\frac{\lambda + \beta}{\lambda}\right) = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{u_i}{\lambda}\right)} = \frac{1}{Z}. \quad (9)$$

Распределение вероятности имеет вид

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp(-\gamma u_i), \quad \gamma = \frac{1}{\lambda}, \quad (10)$$

$$Z = \sum_{i=1}^N \exp(-\gamma u_i). \quad (11)$$

Формулы (10) и (11) позволяют с точностью до неизвестной пока величины γ найти искомое распределение вероятности, соответствующее экстремуму риска. Минимуму риска отвечает распределение вероятности с положительными значениями параметра γ . В этом случае вероятности должны экспоненциально убывать с ростом величины ущерба.

Чтобы найти величину статистического параметра γ , отвечающего минимальной величине риска, запишем (4) с учетом (10) и (11):

$$I_o = \ln Z(\gamma) + \frac{\gamma}{Z(\gamma)} \sum_{i=1}^N u_i \exp(-\gamma u_i). \quad (12)$$

Это уравнение позволяет найти параметр γ , если известна величина I_o .

Чтобы найти ее, необходимо собрать статистические данные по рассматриваемым событиям после аварии и вычислить шенноновскую энтропию по формуле (3).

Приведем несколько формул, связывающих риск с функцией Z для распределений вероятностей вида (10), (11) с произвольной величиной параметра γ [4]:

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \gamma}. \quad (13)$$

$$U = \frac{1}{\gamma} (I - \ln Z). \quad (14)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \gamma} = -\sigma^2(u_i). \quad (15)$$

Здесь $\sigma(u_i)$ — дисперсия распределения величин ущерба.

Из формулы (14) следует, что риск — монотонно убывающая функция параметра γ .

Итак, если принять в качестве критерия отбора минимальную величину риска, то следует выбрать проект с распределениями вероятности событий после аварии, задаваемыми формулами (10), (11) и величиной параметра γ , определяемого из решения уравнения (12). При этом

принимается, что стоимость ущерба от каждого события заранее известна и не связана с его вероятностью.

Здесь мы неявно предполагаем, что с помощью техно-бюрократических документов, норм, правил техники безопасности, должностных инструкций и т. п. можно влиять на вероятность

возможных после аварии событий и тем самым управлять риском.

Например, ограничивать время пребывания и ранжировать расстояние и число людей вблизи опасного объекта, использовать системы защиты и другие технологические решения, уменьшая вероятность ранений и гибели людей и т. п.

Литература

1. Луман Н. Понятие риска // THESIS. — 1994. — №5. — С. 135–160.
2. Федеральные руководящие документы ГНТП «Безопасность». — М., 1996.
3. Найт Ф. Понятие риска и неопределенности // THESIS. — 1994. — №5. — С. 12–28.
4. Шредингер Э. Статистическая термодинамика. М.: Гос. изд-во иностранной литературы, 1948. — 87 с.

Правила представления материалов для публикации в журнале «ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА»

Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах:

1. Файл в формате Microsoft Word for Windows.
2. Текст на листах формата А4, распечатанный на принтере, заверенный подписью автора.

Объем материала не должен превышать 15 страниц, включая рисунки. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий) и должна быть включена в документ Microsoft Word или представлена в файле формата TIFF. Графики и рисунки могут быть также выполнены на белой бумаге с приложением подрисовочных подписей. Простые формулы рекомендуется выполнять в Microsoft Word (шрифт — Times New Roman, курсив, размер — 12 пунктов), а более сложные — в Microsoft Equation Editor или MathType.

Порядок оформления материалов:

- УДК
- название
- авторы (фамилии, инициалы)
- полное название организации, город
- текст публикации (рекомендуется: размер шрифта — 12 пунктов, межстрочный интервал — полуторный, абзацный отступ — 0.7 см, левый и правый отступы — 0 см, интервалы перед и после абзаца — 0 см, поля: левое — 3 см; правое — 1.5 см; верхнее и нижнее — 2.5 см)
- автореферат

К материалам публикации должна прилагаться карточка следующего вида:

РЕГИСТРАЦИОННАЯ КАРТА АВТОРА

Фамилия, имя, отчество _____
 Место работы _____
 Должность _____
 Полный адрес (с индексом) _____
 Адрес e-mail _____
 Тел./факс _____

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2007 ГОДУ

Статья	№ журн.	С.	Статья	№ журн.	С.
АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР					
В. В. Елгин, В. В. Пенкин Зарубежный опыт регулирования газовой промышленности (на примере США)	2	7	Н. А. Плешакова, В. А. Тыщенко, Л. Г. Шайдуллина, А. Б. Голубев, В. Н. Селезнев Испытание катализатора НКЮ430 ООО «НЗК» в процессе гидроочистки рафинатов ООО «НЗМП»	2	19
В. В. Елгин, В. В. Пенкин Роль нефтегазового комплекса Ямало-ненецкого автономного округа в экономике России	3	3	В. Н. Фомин, Н. И. Суздальцев, В. А. Тыщенко, С. В. Тюмкин, Д. Б. Кадыров Комплексная модернизация установки депарафинизации ООО «НЗМП» с применением колонного пульсационного кристаллизатора	3	11
И. А. Козлов, В. П. Твердохлебов Современные тенденции применения инициаторов пиролиза и ингибиторов полимеризации в процессе пиролиза	6	3	О. А. Дружинин, С. В. Хандархаев, В. П. Твердохлебов, В. М. Пичугин, В. А. Хавкин, Л. А. Гуляева, Н. Я. Виноградова О деструктивных методах гидрогенизационного облагораживания средних нефтяных дистиллятов с получением низкосаistyающих дизельных топлив	4	10
ПОДГОТОВКА НЕФТИ И ГАЗА					
Т. Ф. Космачёва, Ф. Р. Губайдулин, Р. З. Сахабутдинов, О. А. Гумовский Тенденции в применении дезмульгаторов при сборе и подготовке нефти	1	3	В. В. Василенко, В. М. Капустин, Т. Г. Гюльмисарян К вопросу обоснования выбора схемы переработки карбоновых нефтей Татарстана	4	20
Р. Г. Гарифуллин, А. М. Мазгаров, И. К. Хрущева, Н. Р. Аюпова, И. Р. Аслямов, А. Ф. Вильданов Очистка нефти от сероводорода в промысловых условиях	1	11	В. В. Василенко, В. М. Капустин, Т. Г. Гюльмисарян К переработке тяжелых нефтей Татарстана	5	3
Р. З. Сахабутдинов, А. Н. Шаталов, Р. М. Гарифуллин, Д. Д. Шипилов, А. В. Большаков, Р. Р. Мухаметгалеев, Р. Г. Гарифуллин Решение проблемы удаления сероводорода из товарной нефти в ОАО «Татнефть»	2	13	М. Р. Суншалиев, О. Н. Каратун Перспективы использования цинксодержащих катализаторов для облагораживания фракции н.к.-350°С	6	19
А. Л. Катков, Е. И. Малов, В. Б. Коптенармусов, А. М. Мазгаров, А. Ф. Вильданов, Н. Г. Бажирова, В. Полоник Природный сорбент на основе железо-марганцевых комплексов для очистки газов от сернистых соединений	3	8	С. Н. Овчаров, А. В. Журбин, И. С. Пикалов, Г. П. Пикалов Сопоставительная оценка переработки нефтегазоконденсатных смесей низко- и высокотемпературными способами	6	21
Р. З. Сахабутдинов, Д. Д. Шипилов, А. Н. Шаталов, Р. М. Гарифуллин Условия применимости технологии очистки нефти от сероводорода методом отдувки	4	3	ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ		
ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА					
Н. Бентахар, Г. Отманин, Т. Г. Гюльмисарян Изомеризация легких фракций конденсата месторождения Hassi R'mel	1	19	Е. А. Лукашев, Н. П. Коптев, Ю. А. Юркин Математические модели внешнего трения	1	65
ИССЛЕДОВАНИЯ					
			В. М. Ульянов, А. Д. Гуткович, В. В. Шебырев, А. А. Миронов Применение полимерных адсорбентов для очистки газовых выбросов от органических соединений	1	24

В. В. Сумарокова Полибутеновые масла как основа полужидких смазок для тяжело нагруженных узлов трения	1	31	Р. А. Кемалов Физико-механические исследования седиментационно устойчивых пигментированных битумных лакокрасочных материалов	3	41
Б. П. Туманян, А. Ю. Игонина, Г. И. Шор Использование показателей динамической вязкости для оценки степени старения моторных масел	1	35	Д. А. Халикова, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, И. Н. Дияров Изучение эффективности узких бензиновых фракций нефти по удалению асфальтсмолопарафиновых отложений	4	33
А. М. Киямова, Г. П. Каюкова, В. И. Морозов, И. И. Вандюкова, Д. А. Ксенофонтов, Р. Х. Храмченкова, Ш. М. Рахманкулов Трансформация асфальтовых компонентов нефти и природных битумов при гидротермальной обработке в открытой системе	1	40	И. Н. Гришина, И. М. Колесников, С. Т. Башкатова Зависимость дипольных моментов молекул алкиламинов итаконовой кислоты от числа атомов углерода, содержащихся в алкильном радикале	4	37
С. А. Гуткович, А. А. Миронов Расчет коэффициента извилистости пор	2	36	Г. Н. Шайдуллина, А. Ю. Копылов, И. Ш. Хуснутдинов Изучение влияния добавок ПАВ на процесс деасфальтизации мазута тяжелой нефти	4	41
Д. Н. Снежко, С. Д. Барсук, А. В. Мамаев Исследование физико-химических свойств газового моторного топлива нового состава	2	38	А. В. Шарифуллин Механизм удаления нефтяных отложений с применением композиционных составов	4	45
Е. В. Андрусевич, О. П. Лыков, Р. С. Магадов, Н. М. Николаева, М. Д. Пахомов Ингибирующие композиционные составы для нефтегазового оборудования на основе аминоксодержащих ПАВ	3	13	И. Б. Туманян, С. А. Синицин Возможности регулирования параметров процесса окислительного термолитического разложения нефтяного остаточного сырья	4	51
В. Л. Заворотный, О. И. Бенцианов, Т. С. Лященко, К. Д. Коренев Стабилизирующая способность органоглины «Орбент-91» в углеводородных жидкостях — дисперсионной среде эмульсионных буровых растворов	3	17	О. П. Лыков, В. Б. Штраухман Синтез и исследование свойств многофункциональных химических реагентов для нефтегазовой отрасли	5	7
А. Ю. Игонина, Б. П. Туманян Изучение термических превращений нефтяного сырья в присутствии активирующих добавок	3	21	Р. А. Кемалов, С. М. Петров, А. Ф. Кемалов Изучение превращений компонентов модификатора для битумных материалов	5	11
Р. Е. Шестерикова Коррозионные испытания абсорбента для промышленной очистки газа от сероводорода	3	28	Л. В. Иванова, Е. В. Овчар, С. Н. Челинцев Взаимосвязь температуры начала массовой кристаллизации парафина и низкотемпературных свойств парафинистой нефти в присутствии полимерных присадок	5	17
Р. В. Бартко, В. Л. Лашхи, Г. И. Шор Щелочное число как энергетическая характеристика состояния моторного масла	3	31	И. Н. Гришина, С. Т. Башкатова, В. Н. Борщ, И. М. Колесников Механизм действия сукцинимидных диспергирующих присадок в топливной дисперсной системе	5	23
Т. А. Лаврентьева, О. Н. Каратун Применение хромсодержащих катализаторов для получения низших олефинов	3	33	В. И. Малыхин, И. К. Русанова Гидродинамика процесса фильтрации жидкости в поле центробежных сил	6	35
И. В. Стрижков, В. Т. Федоров, Ф. Г. Жафаров, А. Л. Лapidус Разработка метода определения реологических свойств нефти и выбор модели течения	3	37	С. А. Синицин Межфазно-каталитическое воздействие на термолитические модельные соединения нефти в условиях первичной переработки	6	41

Ю. Л. Шишкин Микродистиллятор для фракционирования углеводородных смесей	6	46	З. С. Алиев, А. А. Ребриков Изменение пластового давления по длине горизонтального ствола, вскрывшего наклонный пласт, при исследовании скважин на стационарных режимах фильтрации	5	55
В. В. Кадет, П. С. Корюзов Расчет течения жидкостей в тонких щелях под действием внешнего электрического поля	6	55	В. Н. Маслов Проблемы добычи сеноманского газа на современном этапе	5	60
ИЗВЕСТИЯ РАЕН					
Н. М. Дмитриев, В. В. Кадет, Н. Н. Михайлов, А. А. Семенов Эффект асимметрии при фильтрации в анизотропных пористых средах	1	52	ЭКОЛОГИЯ		
И. А. Гарагаш, А. Е. Шлезингер Модель формирования осадочного бассейна в упругопластической литосфере при подъеме аномальной мантии	1	56	С. И. Колесников, А. В. Яблонский, А. А. Колесников, Р. В. Мелехов Особенности применения полиоксихлорида алюминия для интенсификации процесса импеллерной флотации	1	62
В. Х. Шаймарданов, Е. П. Масленников, Л. В. Лоскутова Некоторые особенности обработки нефти реагентами-деэмульгаторами и их влияние на качество сточной воды	2	44	В. В. Горбачук, А. В. Герасимов, И. П. Бреус Сорбционное связывание углеводородов органомодифицированной цеолитсодержащей породой	2	24
В. В. Кадет, А. С. Корюзов Расчет эффективной вязкости при течении электролита в пористой среде	2	52	Р. В. Бартко, В. Л. Лашхи, Г. И. Шор Пути обеспечения экологической безопасности применения моторных масел	2	33
К. М. Каримов, Э. Ф. Тимошенко, В. А. Екименко, Е. В. Еронина Изучение сложнопостроенных ловушек углеводородов геофизическими методами в терригенных отложениях Палеозоя	3	54	А. П. Денисова, А. Ф. Хайруллина, Н. С. Архипова, И. П. Бреус Биологическая активность почвы, загрязненной углеводородами	4	25
ГЕОЛОГИЯ					
А. М. Миннегалиева, Г. П. Каюкова, И. И. Вандюкова, В. И. Морозов, Н. М. Хасанова Геохимические особенности нефтей по разрезу продуктивных комплексов Березовской площади Ромашкинского месторождения	2	66	А. А. Пашаян, А. В. Нестеров Проблемы очистки акваторий от нефтяного загрязнения и перспективы применения сорбционных методов	5	25
С. А. Серкерев, А. Ю. Ляндрес Об учете поправки за высоту пунктов наблюдений при высокоточных гравиметрических работах	3	68	С. А. Неклюдов, А. П. Денисова, И. П. Бреус Мониторинг и восстановление почв, загрязненных нефтяными углеводородами (обзор). Часть 1. Экологическая ситуация в Европейских странах и организация деятельности в области охраны и восстановления почв и грунтовых вод	6	26
Б. С. Серкерев, Т. Н. Саркаров, М. Р. Шакиров Определение формы и параметров тел по значениям вертикальной производной гравитационного поля	4	68	ТЕХНОЛОГИИ		
РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА					
Р. Е. Шестерикова К вопросу использования бисульфата натрия для интенсификации дебита газовых скважин	4	71	С. А. Анисимов Рекуперация тепла аэрозоля при производстве технического углерода	3	62
В. Н. Маслов Опыт управления разработкой крупных газовых месторождений	4	75	Д. П. Федотов Технология очистки жидкой серы от сероводорода	4	56
			А. А. Жанзаков, Р. Г. Мелконян, А. П. Яковлев Технология струйной очистки внутренней поверхности различных резервуаров или емкостей от нефтешламов и асфальтосмолопарафиновых отложений	5	30

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА

И. Н. Гришина, Амер Марван, С. Т. Башкатова,
И. М. Колесникова

Уравнение, связывающее цетановое число
дизельного топлива с концентрацией
содержащейся в нем присадки,
промотора воспламенения 3 58

М. Л. Эфендиев

Использование нефтяных углеводородных
сжиженных газов в качестве
моторного топлива 5 35

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Е. Е. Барская,
Д. А. Халикова, Т. Р. Фосс, Г. В. Романов

Изучение состава твердых углеводородов
в асфальто-смоло-парафиновых отложениях
методом дифференциальной сканирующей
калориметрии 1 72

А. П. Варламов, Л. В. Илясов, М. А. Стрекалова

Диффузионно-мембранный анализатор
молекулярной массы жидких сред 5 71

С. Н. Овчаров, И. С. Пикалов, А. В. Журбин,
А. С. Овчарова

Расчетные методы оценки детонационной
стойкости прямогонных бензиновых
фракций 5 75

А. В. Потапов

Определение содержания смолисто-
асфальтеновых веществ в нефти с помощью
абсорбционной спектроскопии в ближнем
ультрафиолетовом диапазоне 6 62

В. А. Бузановский, А. М. Овсепян

Информационно-измерительные системы
физико-химических свойств
природного газа 6 67

ТРАНСПОРТ И ХРАНЕНИЕ НЕФТИ И ГАЗА

Г. Х. Мурзаханов, В. В. Небабин,
И. А. Шевченко

Оценка остаточного ресурса нефтепроводов
по моделям механики разрушения 3 73

Ю. Г. Кузьминский, В. И. Вьюн

Прогноз энергопотребления участка
магистрального нефтепровода 5 62

ОБОРУДОВАНИЕ

В. А. Повагин

Автоматическая идентификация дефектов
при диагностике газопроводов
магнитными методами 4 59

Ф. А. Слободкина, А. В. Малинин, В. В. Малинин,
Д. Ю. Шигапова

Исследование режимов течения в ступени
центробежного насоса методами
математического моделирования 5 40

А. А. Адельшин, А. Б. Адельшин, И. Г. Шешегова,
Л. Р. Хисамеева

К основным положениям разработки
блочных установок очистки нефтепромысловых
сточных вод с использованием закрученных
потоков 5 48

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ИНЖИНИРИНГ

С. Н. Овчаров, И. М. Колесников,
В. М. Виноградов, В. А. Любименко

Креативный подход к подбору комплекса
малогабаритных установок 3 48

ЭКОНОМИКА

Ю. И. Черный

Проблемы эффективного функционирования
вертикально-интегрированных нефтяных
компаний 2 58

В. В. Елгин, Т. И. Зинаидова, Т. Е. Середа,
Б. Л. Лавровский

Стабилизации добычи газа — стратегический
резерв экономии издержек 4 77

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

В. Г. Старушкин

Программный комплекс построения
моделей геофизических сред
«Seismic Model Manager» 6 74

МАТЕРИАЛЫ VI ВСЕРОССИЙСКОЙ НЕДЕЛИ НЕФТИ И ГАЗА

А. Л. Гаврина

Международное научно-техническое
сотрудничество — обеспечение глобальной
энергобезопасности 1 48

НОВОСТИ ХИМИИ

Разработка нового химического
законодательства в ЕС завершена 2 77

О заседании Комиссии по химии и нефтехимии
Совета РСПП по конкурентоспособности
и отраслевым стратегиями 2 80

ИНФОРМАЦИЯ

Решение III Всероссийской конференции
по проблемам производства и применения
дорожных битумных материалов 6 79

90 лет ФГУП «ИРЕА» 2 3