ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА
научно-технологический журнал

№4(57) 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

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В. Г. Михневич, К.В.Скиткин

КОНЦЕПЦИЯ ПЕРЕХОДА НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ НА ИННОВАЦИОННЫЙ ПУТЬ РАЗВИТИЯ 3

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

О. В. Дуров, В. Г. Рассадин, О. Ю. Шлыгин, И. Г. Накипова, Н. В. Гаврилов, Г. Г. Васильев, Н. М. Лихтерова, С. А. Шилов, А. Ю. Богданов, Д. В. Зинин

ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ 7

И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе, А. Г. Разумцев, Л. И. Ружинская, Н. В. Шафаренко

МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕСТАБИЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ 14

ЭКОЛОГИЯ

Г. Н. Лукашева, Д. М. Буткевич

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ 16

ИССЛЕДОВАНИЯ

Т. Н. Шабалина, В. А. Тыщенко, Н. А. Плешакова, С. Е. Сенчило, Н. А. Шейкина, И. И. Занозина, Т. В. Тюрина

РЕСУРСЫ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАЛОВЯЗКИХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ 21

В. И. Вигдорович, В. Д. Прохоренков, Л. Г. Князева

ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ 24

ИЗВЕСТИЯ РАЕН

Р. С. Яремийчук, Я. Н. Фемяк, В. Р. Возный

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ПУЛЬСИРУЮЩИХ ПОТОКОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ БУРЕНИИ СКВАЖИН 32

А. Э. Конторович, А. Г. Коржубаев

НЕФТЕГАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС РОССИИ В ГЛОБАЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ, РЕАЛИЗАЦИЯ НАЦИОНАЛЬНЫХ ИНТЕРЕСОВ 36

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. А. Арыстанбекова, А. Е. Скрябина, А. Б. Волынский

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 46

Н. К. Зайцев, И. А. Востров, И. С. Казарец

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НОНИЛФЕНОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 53

ДИСКУССИЯ

З. С. Алиев

ОБ ОШИБОЧНОСТИ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФИЛЬТРАЦИИ ГАЗА К СКВАЖИНЕ НА СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ 60

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

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

Интернет: http://www.nitu.ru

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

№4(57) 2008

Журнал зарегистрирован в Министерстве РФ по делам печати, телерадиовещания и средствам массовой коммуникации
Свидетельство о регистрации ПИ № 77-16415 от 22.09.2003 г.

ISSN 1815-2600

Подписной индекс в каталоге агентства «Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

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

Материалы авторов не возвращаются

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

Концепция перехода нефтегазовой отрасли на инновационный путь развития

В. Г. Михневич, К. В. Скиткин
ООО «Нефтьсервисхолдинг»

Впервые за последнее десятилетие объем добычи нефти и газового конденсата в РФ в 1-м полугодии снизился на 0,4% по сравнению с тем же периодом прошлого года (по данным ЦДУ ТЭК), и ожидается, что спад добычи к концу 2008 г. составит 0,7–1%.

В течение последних 15 лет нефтяными компаниями для поддержания уровней добычи в основном использовались методы выборочной интенсификации добычи нефти из активных запасов, даже если это приводило к снижению проектной нефтеотдачи. В нарушение закона «О недрах», для снижения себестоимости добычи нефти и реализации экономических целей акционеров и инвесторов нефтяных компаний, из эксплуатации выводились тысячи малодебитных скважин, доля которых в РФ в настоящее время составляет около 20% от эксплуатационного фонда.

В результате выработка активных запасов сегодня превышает 70%, а доля трудноизвлекаемых в структуре запасов — более 60%. К настоящему времени, утвержденная проектная величина нефтеотдачи в РФ снизилась до уровня 27–28%, что является одним из самых низких уровней использования запасов нефти в мире! Неэффективное управление отраслью привело к снижению в РФ извлекаемых запасов в размере 5–6 млрд т, что эквивалентно потере 50–70 млрд долл. США и потенциала добычи нефти в размере около 200 млн т в год.

В то же время мировые доказанные извлекаемые запасы нефти только за счет развития и расширяющегося применения современных методов и технологий повышения нефтеотдачи увеличены в 1,4 раза, или на 65 млрд т. Масштабное применение тепловых, газовых, химических, микробиологических методов позволит к 2020 г. увеличить нефтеотдачу в мире с 35 до 50%.

Снижение нефтеотдачи в РФ на фоне тенденции роста ее в мире никак не объясняется состоянием сырьевой базы отрасли — во всем мире структура запасов ухудшается. Это закономерный результат потери государством контроля за разработкой, в части рационального использования недр, стимулирования применения инновационных технологий добычи и методов увеличения нефтеотдачи.

Главная причина — отсутствие современной государственной системы управления рациональным использованием запасов нефти, призванной эффективно противостоять ухудшению структуры сырьевой базы нефтедобычи за счет инновационного развития отрасли и, как следствие, — отсутствие спроса на услуги российских высокотехнологичных инновационных нефтесервисных и машиностроительных компаний.

Такие отечественные разработки и технологии, как горизонтальное бурение, термошахтный метод, энергосберегающие тепловые методы, термогазовый метод, полимерное воздействие и др., возвращаются на наши промыслы, но уже как «передовые западные технологии». Иностранные компании занимают более 50% независимого российского сервисного рынка, причем около 90% сегмента высокотехнологичных услуг, а их интересы лоббируют соответствующие правительства, прежде всего администрация США. При этом иностранный капитал стоит за большинством формирующихся в России центров отраслевой консолидации — БК «Евразия», группой «Интегра» и российскими подразделениями крупнейших мировых сервисных компаний — Schlumberger, Halliburton, Baker Hughes и др. Идет интенсивная скупка иностранцами российских инновационных компаний, производящих высокотехнологичное оборудование для добычи нефти и сервиса добычи. Основной вопрос заключается в том, будет ли создаваемая в результате их деятельности добавленная стоимость работать на отечественную экономику, так как повсюду в мире именно сервис нефтедобычи является платформой для направления финансовых ресурсов нефтегазового комплекса в развитие других высокотехнологичных отраслей экономики.

В случае сохранения «статус-кво» существует реальная угроза перехода контроля над отечественным технологичным сервисным рынком к западным компаниям и уже через 5–6 лет мы потеряем весь инновационный потенциал отрасли. Примером служит корпоративный конфликт между акционерами ТНК-ВР, когда западный акционер препятствует развитию российской компании на глобальном рынке.

Переход контроля над сервисным рынком к зарубежным компаниям представляет угрозу для

национальной безопасности страны не только из-за возможности «привязки» отечественной нефтедобычи к зарубежному оборудованию и технологиям, запчастям, ремонтной базе, кадрам, стандартам, программному обеспечению и т. д., но и из-за утечки стратегической информации за рубеж.

Технологическое развитие отечественной сервисной отрасли важно и в связи со вступлением России в ВТО, после чего на отечественные компании ляжет дополнительное бремя расходов на патенты и технологии. Возрастающая зависимость российских добывающих компаний от иностранных подрядчиков вкупе с отсутствием отечественных патентов и технологий приведет к уязвимости России в глобальной конкуренции стран на энергетическом рынке.

Российский нефтегазовый рынок — один из крупнейших в мире. При этом российские нефтесервисные компании занимают ничтожную долю мирового рынка сервиса, а в России по уровню технологического развития уступают западным компаниям. Однако российские сервисные компании могут и должны ставить амбициозную цель собственного развития — стать игроками мирового класса. И в этом им должно помочь государство, как и происходит во всем мире. Энергетическая конъюнктура такова, что даже крупнейший и консервативный рынок США активно развивается в силу новой доктрины – диверсификации и открытости. Кроме того, рынки Азии, Южной Америки и Африки уже знакомы с российскими сервисными технологиями и оборудованием, уникальными по простоте решений и конкурентоспособными по балансу цены и качества. Подтверждением этому является тот факт, что все иностранные компании, работающие в России, привлекают российские сервисные технологии и используют наше оборудование.

По причинам, указанным выше, структура спроса на сервисные услуги по уровню технологичности изменяется. Конечно, еще долгое время будут доминировать «массовые» технологии, однако их удельный вес неуклонно снижается, вместе с ухудшением структуры запасов во всем мире. Спрос на «высокотехнологичный», «уникальный», т. е. привязанный к конкретным условиям добычи, сервис, прежде всего в области повышения нефтеотдачи, по некоторым оценкам, может составлять 20% мирового рынка.

Именно в этом сегменте высоких технологий Российскому государству необходимо поддерживать отечественные специализированные сервисные предприятия, стимулируя внутренний спрос на применение добывающими компаниями инноваций для эффективной и рациональной разработки запасов нефти.

Ни одна западная сервисная компания сегодня даже не помышляет о выходе на российский рынок технологий рационального использования запасов, во многом из-за отсутствия спроса в РФ. Основные игроки сосредоточились на конкурентной борьбе за выводимые сервисные активы российских нефтяных компаний. Поэтому, если будет принято решение о реализации предлагаемой концепции перехода отрасли на инновационный путь развития, диверсификация российских компаний в высокотехнологичный инновационный сервис нефтедобычи имеет все шансы в перспективе занять свою нишу на мировом рынке.

Сложность задачи построения эффективной, высокотехнологичной формы сервисного нефтегазового рынка РФ заключается в том, что инновационное развитие отрасли возможно только тогда, когда будут гармонизированы интересы трех его основных участников — сервисных предприятий, нефтегазовых компаний и государства, которые в настоящее время антагонистичны.

Основные элементы такой системы, в соответствии с мировым опытом, в общем виде следующие.

1. *Обеспечение инновационного пути развития отрасли на основе частно-государственного партнерства. Для этого необходимо:*

• задействовать инфраструктуру частно-государственного венчурного инвестирования инноваций через отраслевой венчурный фонд или инвестиционный фонд высоких технологий, учредителем которого станут все субъекта рынка — сервисные, машиностроительные, нефтегазовые компании и государство. Преимущества венчурного инвестирования инноваций перед прямым финансированием:

– прозрачность затрат;

– возвратность средств Фонда через коммерческую эффективность инноваций;

– финансовая ответственность менеджмента управляющей компании Фонда перед инвесторами;

– наличие «организационного зонтика» и интеллектуальной поддержки всех финансируемых инновационных проектов;

– возможность выхода из проекта на стадии пика коммерческой реализации новой техники/технологии путем продажи акций стратегическому инвестору;

– возможность контролировать процесс затрат и получения прибыли на протяжении всего жизненного цикла инновации. В отличие от прямого финансирования, операции через вен-

чурный фонд позволяют осуществлять контроль над заемщиком-носителем ноу-хау на уровне прав акционера;

• функционирование управляющей компании (УК) Фонда в качестве научного интегратора интеллектуальных технологий повышения эффективности разработки месторождений и нефтеотдачи. Главное преимущество в этом случае — возможность интегрировать разрозненные технологии в готовое решение или продукт, создавать новые элементы технико-технологического развития — в том числе организационные, контрактные, финансовые. Компания — системный интегратор — выступает как девелопер решения или продукта, разрабатывает недостающие элементы и выводит его на рынок;

• создание современного межотраслевого научного лабораторного комплекса для концентрации интеллектуального продукта в области рационального использования запасов нефти. Необходимо создать площадку, где любая российская компания, имеющая «ноу-хау», сможет проводить исследования в области нефти и газа, использовать лабораторию, которая быстро, путем перенастройки оборудования, может становиться площадкой для исследований — от ядерных до микробиологических. Здесь и будет происходить неизбежный обмен знаниями и трансферт технологий.

2. *Формирование спроса на инновации, качественные сервисные услуги и оборудование через актуализацию нормативно-правового регулирования рационального использования недр.*

Необходимо актуализировать отраслевую нормативно-законодательную базу с целью повышения эффективности использования нефтегазовых ресурсов и развития конкуренции (национальные стандарты учета добычи, технологических потерь, новые правила разработки, регламент по составлению проектных документов, мониторинг разработки, использование попутного нефтяного газа и т. п.). Все технологические регламенты должны стимулировать применение современного отечественного оборудования, материалов и сервисных технологий, а в области мониторинга разработки и актуализации моделей месторождений предусматривать адекватные экономические стимулы для соблюдения технологических регламентов и рационального использования недр.

3. *Создание гибкой налоговой системы, учитывающей объективный уровень издержек производства, связанных с работой малодебитного и высокообводненного фонда скважин, разработкой трудноизвлекаемых запасов, применением методов увеличения нефтеотдачи, разведки и освоения новых месторождений, и стимулирующей развитие конкурентного рынка нефти в РФ.*

Объектом налогообложения должны стать скважина, залежь или объект разработки на основании поскважинного учета дебитов и прямых затрат на извлечение нефти. Налоговая нагрузка должна быть увязана с различными показателями, например с ускоренным вводом новых месторождений в эксплуатацию, повышением коэффициента нефтеотдачи, уменьшением фонда бездействующих скважин, увеличением добычи нефти на выработанных месторождениях и т. п. и стимулировать инвестиции нефтяных компаний в инновации. Помимо этого, нефтяные компании должны платить за сверхобеспеченность запасами, т. е. за те запасы, которые не разрабатываются по каким-либо причинам, включая бездействующий фонд скважин. Кратко: налоговая система РФ – скважина работает, пока прямые затраты на добычу и транспортировку не превышают стоимость добытой нефти, инвестировать в новые технологии — выгодно!

Все аргументы о проблемах с администрированием такой налоговой системы несостоятельны при цене нефти более 100 долл./т и фактических потерях 50–70 млрд долл. от снижения извлекаемых запасов в РФ и стремительном росте цен на нефтепродукты на внутреннем рынке РФ. Проблема фискального контроля за разработкой решается с помощью внедрения информационных технологий. Источник финансирования внедрения ИТ для добывающих компаний — дополнительная добыча нефти, полученная за счет внедрения МУН, ГТМ и оптимизации разработки, свободная от налогов до момента возмещения затрат. Инвестиции в информационную систему освобождаются от НДС. Такие стимулы достаточны, чтобы рентабельно добывать нефть из трудноизвлекаемых запасов. В течение 2–3 лет систему можно отстроить на небольшом количестве выработанных месторождений и трудноизвлекаемых запасах, а затем масштабировать на всю отрасль.

В рамках стратегии перехода экономики России на инновационный путь развития, перед отраслью стоит задача реинжиниринга, кардинального изменения системы государственного управления. Сдвинуть с места весь груз накопившихся проблем, по нашему мнению, сможет эффективный инструмент институтов развития РФ — создание государственной корпорации (ГК) «Сервис добычи»* с постановкой конкретной задачи — к 2020 г. обеспечить проектную нефтеотдачу российских запасов нефти — 50%.

Управление инновационным развитием отрасли через госкорпорацию объясняется не-

*Название условное.

обходимостью привлечения долгосрочных инвестиций в проекты с низкой рентабельностью (например, для промысловых испытаний и освоения современных МУН требуется 7–10 лет) и высоким риском, присущим всем проектам НИОКР в отрасли. Госкорпорация институционально обладает необходимым и достаточным набором инструментов и механизмов стимулирования развития высоких технологий: привлечение частных и гос. инвестиций; организация проведения прикладных исследований по перспективным направлениям науки и техники; оказание помощи российским компаниям в производстве и продвижении на внутренний и внешний рынки высокотехнологичной продукции и результатов интеллектуальной деятельности и т. д.

Создание в России государственных корпораций отражает политику государственного контроля над стратегическими секторами экономики. Кроме того, по мысли законодателя, государственная корпорация более управляема и подконтрольна органам власти, чем любые другие организационно-правовые формы реализации государственных интересов.

Можно с определенностью говорить об оптимальном характере организационно-правовой формы государственной корпорации и ее эффективности при развитии инновационной инфраструктуры в сфере нефтегазодобычи.

По аналогии с уже действующими Российскими корпорациями, например, нанотехнологий, целями деятельности Корпорации «Сервис добычи» должно быть содействие реализации государственной политики в сфере рационального использования недр, развитие инновационной инфраструктуры нефтегазодобычи, реализация проектов создания перспективных технологий и методов повышения нефтеотдачи.

Для достижения указанных целей Корпорация наделяется функциями:

• по рассмотрению проектов в сфере новых технологий и последующего предоставления финансовой поддержки за счет средств Корпорации;

• по осуществлению организационной и финансовой поддержки научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок в сфере новых технологий;

• по осуществлению финансирования проектов, предусматривающих внедрение новых технологий и методов повышения нефтеотдачи;

• по осуществлению финансирования проектов по подготовке специалистов в сфере инновационных технологий добычи нефти и сервиса;

• по осуществлению мониторинга реализации проектов, финансируемых за счет средств корпорации.

Первоочередные задачи госкорпорации: техническое регулирование, составление технических регламентов, мониторинг технологий, которые уже появились на рынке, формирование целевых программ инновационного развития отрасли. При таком масштабе задач потребуются значительные финансовые и организационные ресурсы. Организацией финансирования и привлечением частных инвестиций, настройкой бизнес-процессов создания и коммерциализацией новых технологий и займется госкорпорация. В первую очередь, на условиях частно-государственного партнерства, должны финансироваться инновационные проекты, уже имеющие задел и проекты Start-Up. Среди перспективных проектов госкорпорации, безусловно, — программа внедрения современных МУН, информационное обеспечение мониторинга добычи и фискальной системы, организация современного центра трансферта технологий, прежде всего двойного назначения.

Другим нормативным документом, направленным на реализацию, в том числе и президентской инициативы «Стратегия развития экономики России до 2020 г. » в части нефтегазовой отрасли, может стать Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры инноваций в нефтегазовой промышленности Российской Федерации на 2009–2011 годы». В аналогичной программе по развитию наноиндустрии формирование инфраструктуры инноваций объявлено важнейшим стратегическим направлением, определяющим новые подходы к развитию отечественной высокотехнологичной промышленности.

Параллельно с ГК необходимо создать паевой венчурный инвестиционный фонд с целью максимально возможного расширения портфеля инновационных проектов и продвижения новых технологий в России и за рубежом.

Литература

1. Концепция программы преодоления падения нефтеотдачи. Государственная дума Российской Федерации, Комитет по природным ресурсам и природопользованию, Подкомитет по углеводородному сырью, ОАО «Газпром нефть», ОАО «Зарубежнефть», ОАО «РИТЭК», 2006 г. / Под ред. А. А. Боксермана. — 144 с.
2. Федеральный закон «О Российской корпорации нанотехнологий» от 19 июля 2007 г. № 139-ФЗ.
3. Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2010 годы», утвержденная постановлением Правительства РФ от 2 августа 2007 г. № 498.

Опыт производства высококачественных твердых парафинов

О. В. Дуров, В. Г. Рассадин, О. Ю. Шлыгин, И. Г. Накипова,
Н. В. Гаврилов, Г. Г. Васильев, Н. М. Лихтерова, С. А. Шилов,
А. Ю. Богданов, Д. В. Зинин
ОАО «Лукойл — Нижегороднефтеоргсинтез»,
Московская государственная академия
тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Начиная с 2000 г. ведущие нефтяные компании России резко изменили свою техническую и экономическую политику в части инвестиций в модернизацию и развитие нефтеперерабатывающих предприятий.

Для безостановочной глубокой переработки нефти, производства высококачественных экологически чистых нефтепродуктов необходимо устранить материальный и технический износ основных фондов и коренным образом обновить инфраструктуру производства. Высокие цены на нефть и все возрастающая потребность в углеводородном сырье на мировом нефтяном рынке способствуют диверсификации отечественного нефтяного бизнеса.

По сравнению с экспортом сырой нефти смеси URALS, на каждой тонне проданного нефтепродукта отечественные компании получают дополнительно в среднем, как минимум, 80 долл. США.

Одним из продуктов глубокой переработки нефти, который может быть конкурентоспособным на нефтяных рынках дальнего и ближнего зарубежья, являются твердые нефтяные парафины.

Твердые нефтяные парафины и восковые составы на их основе находят широкое применение во многих отраслях российской экономики. Однако их объемы, потребляемые каждым из потребительских сегментов отечественного рынка, варьируются в широких пределах. В табл. 1 представлена структура российского рынка твердых нефтяных парафинов и восковых составов на их основе, оценка которой была проведена на основе данных о состоянии парафинопотребляющих отраслей и об объемах потребления. Сведения получены из открытых источников и на основе опроса руководителей предприятий-потребителей. В России нефтяные парафины в основном производятся в ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез», ОАО «ЛУКОЙЛ — Пермьнефтеоргсинтез», Ярославнефтеоргсинтез, Киришинефтеоргсинтез, Волгограднефтеоргсинтез, Башнефтехим (рис. 1). Отечественные твердые парафины производят в соответствии с требованиями ГОСТ 23683. По степени очистки парафины подразделяют на высокоочищенные (марки П и В) и очищенные (марки Т и С), табл. 2 [2].

В зависимости от степени очистки и области применения установлены следующие марки твердых парафинов:

$П_1$ — высокоочищенный парафин, применяют при изготовлении тары и упаковочных материалов жесткой конструкции, клеев и расплавов, имеющих соприкосновение с пищевыми продуктами и применяемых при повышенных температурах, космических препаратов и в фармацевтической промышленности;

$П_2$ — высокоочищенный парафин, применяют для пропитки и покрытия гибкой упаковки пищевых продуктов, сохраняющей эластич-

Табл. 1. **Области применения твердых парафинов [1]**

Электротехническая промышленность (кабели, батарейки)	Пищевая промышленность: упаковка для продуктов, сыры, фрукты	Смазочные материалы: смазки, вазелины, модификаторы асфальта
Производство гофрокартона и многих сортов бумаги	Защитные покрытия для металла	Бытовая химия (полироли, обувной крем и др.), текстиль
Свечи, клеи, эмульсии	Лыжные мази, кожевенная, обувная промышленность	Спички, герметики
Химическая промышленность (хлорпарафины)	Производство восковых мастик различного назначения	Пастель, цветные карандаши
Косметика, стоматология, физиотерапия		

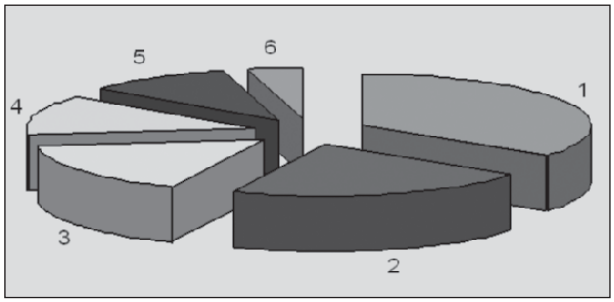


Рис. 1. **Соотношение объемов производства парафинов на НПЗ России: 1 — ЛУКОЙЛ — Пермьнефтеоргсинтез (35%); 2 — Ярославльнефтеоргсинтез (22%); 3 — Киришинефтеоргсинтез (16%); 4 — ЛУКОЙЛ — Волгоград (13%); 5 — ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез (10%); 6 — Башнефтехим (4%)**

ность при пониженных температурах, а также в качестве компонентов сплавов для покрытия деревянных, бетонных, металлических емкостей, предназначенных для хранения пищевых продуктов, в производстве различных восковых составов, изделий медицинской техники, косметических препаратов;

B_2, B_3, B_4, B_5 — высокоочищенные, глубокообезмасленные парафины, применяют в различных отраслях промышленности, где предъявляются особые требования к чистоте изделий;

T_1, T_2, T_3, С — очищенные парафины технического назначения, применяют в качестве сырьевых материалов в различных отраслях промышленности:

T_1 — для изготовления товаров бытовой химии, в частности свечей, и в других отраслях народного хозяйства;

T_2 — в химической, нефтехимической промышленности и в других отраслях народного хозяйства;

T_3 — для пропитки и покрытия технических сортов бумаги, картона, текстиля; деревянных и металлических поверхностей и др. ;

С — в нефтехимической промышленности для производства синтетических жирных кислот [2, 3].

Сбыт парафинов С и T_1 на территории России характеризуется своими особенностями: большая часть (до 60%) производимых заводами парафинов экспортируется (свыше 90% экспорт у Киришинефтеоргсинтеза, Ярославльнефтеоргсинтеза, ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтеза). Парафины марок С и T_1 являются малоликвидным нефтепродуктом. В связи с этим, некоторые заводы (Башнефтехим, Ярославльнефтеоргсинтез) производят парафины данных марок лишь в пределах объемов, заявленных потребителями на предстоящий период. ЛУКОЙЛ — Пермьнефтеоргсинтез является крупнейшим производителем парафинов С и T_1 на территории России. Парафины производства ЛУКОЙЛ — Пермьнефтеоргсинтеза поставляются во многие регионы России, что связано также с экспортной направленностью других предприятий в части поставок парафинов. Потребление парафинов марок С и T_1 распределено по территории России с преобладанием в европейской части в соответствии с уровнем развития промышленности и плотностью населения. Наиболее крупными потребительскими сегментами российского рынка парафинов и восковых составов являются: химический комплекс, шинная, резинотехническая и кабельная промышленность, деревообрабатывающая промышленность, бытовая химия и свечное производство. Традиционно наиболее емким потребительским сегментом российского рынка является химический комплекс. В 90-х годах доля твердых парафинов, потребляемых предприятиями, осуществляющими их хими-

Табл. 2. **Требования к качеству твердых парафинов**

Показатель	Марка									
	T_1	T_2	T_3	С	$П_1$	$П_2$	B_2	B_3	B_4	B_5
Температура плавления, °С	52–58	52–56	50–56	45–52	Не ниже 54	Не ниже 52	52–54	54–56	56–58	58–62
Содержание масла, % мас., не более	1,8	2,3	3,0	2,2	0,45	0,8	0,45	0,45	0,45	0,45
Пенетрация иглой при 25°С, единицы, не более	–	–	–	–	–	–	16	14	13	12
Цвет в условных марках, не более	11	12	12	12	3	4	3	3	3	3
Содержание серы, % мас.	–	–	–	0,5	Отсутствие		–	–	–	–
Содержание воды, % мас.	–	–	0,2	0,2	Отсутствие					
Содержание бенз(а)пирена	–	–	–	–	Отсутствие		–	–	–	–

ческую переработку с целью получения целой гаммы синтетических продуктов, прежде всего синтетических жирных кислот, альфа-олефинов и хлорпарафинов, составляла порядка 70–75% от общего объема потребления. В настоящее время удельный вес химического комплекса в общем объеме потребления твердых парафинов и восков существенно сократился и в 1998 г. составил порядка 55%. Основной причиной является глубокий кризис в нефтеперерабатывающей и химической промышленности в 1986–1998 гг.

Чуть менее 13% от общего объема российского потребления твердых парафинов и восковых составов в 1998 г. приходилось на долю предприятий шинной, резинотехнической (и смежных с ней) отраслей и кабельной промышленности. Эти отрасли, особенно шинная промышленность, являются наиболее крупными российскими потребителями защитных восковых составов на основе парафинов, сообщающих резиновому изделию способность противостоять воздействию неблагоприятных факторов окружающей среды.

Твердые парафины, благодаря способности давать хорошее пламя, не образуя пепла, являются основным сырьем для производства свечей, традиционно относящихся в России к товарам бытовой химии. Кроме того, твердые парафины, как правило технического назначения, находят применение в производстве кремов для обуви и прочих полирующих составов. Суммарная доля потребления в этих производствах в общероссийском объеме потребления твердых парафинов и восковых составов в 1998 г. составила чуть более 12%.

Широкое применение твердые парафины находят в деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной отраслях, суммарная доля которых в общем объеме российского рынка в 1998 г. составила около 12%.

Твердые нефтяные парафины марки С широко применяются в качестве связующего при производстве древесноволокнистых плит, а также, благодаря легкой возгораемости и способности придавать древесине гидрофобные свойства, для изготовления спичек.

Таким образом, на долю четырех основных потребительских сегментов российского рынка твердых нефтяных парафинов в 1998 г. приходилось порядка 92% суммарного объема потребления этой продукции.

В пищевой промышленности 4% твердых парафинов использовались как защитные гидро- и воздухоизолирующие восковые составы высокой степени очистки при изготовлении упаковок и производстве сыров и кондитерских изделий.

Несмотря на то что объем потребления твердых парафинов российской косметической промышленностью был относительно невысок, он, безусловно, обладает высоким потенциалом роста, благодаря положительному импульсу, полученному отраслью в условиях резкого увеличения цен на импортную продукцию. Твердые высокоочищенные парафины используются в косметической промышленности при производстве кремов и декоративной косметики.

Суммарная доля прочих потребительских сегментов, таких как машиностроение, медицина, текстильная промышленность и пр., в 1998 г. составляла всего около 4% от общероссийского объема потребления твердых парафинов и восковых составов на их основе. Значительное превышение производства парафинов над их реализацией на территории России требует от производителей постоянной работы по поддержанию отношений с существующими и по поиску новых потребителей.

Согласно данным об объемах российского производства, импорта и экспорта твердых парафинов, объем рынка твердых нефтяных парафинов 1998 г. увеличился на 6,1% и составил 43,4 тыс. т против 40,9 тыс. т в 1997 г.

Для оценки суммарного объема российского рынка твердых нефтяных парафинов на перспективу до 2013 г. была проведена корректировка потребления парафинов с учетом объемов отечественного производства восковой продукции, главным образом защитных микровосков для шинной, резинотехнической промышленности и производства сыров. Прогнозные оценки перспективы роста потребления твердых парафинов для рынков дальнего зарубежья до 2010 г. основаны на данных 1990–2002 гг. Основными факторами, определяющими рост потребления парафинов, являются экономический рост и эффективность использования энергоресурсов. Ожидаемый рост потребления до 2010 г. для Евросоюза составит 4% в год. Согласно исследованиям группы Freedonia, спрос на американском рынке на естественные и синтетические воски будет расти на 4,4% в год и достигнет 1,7 млрд долл. США. Опережающими темпами будет расти спрос на синтетические типы восков, с проектируемым ежегодным увеличением на 5,3% в год. Как следует из приведенных данных (рис. 1), нефтеперерабатывающие заводы группы ОАО «ЛУКОЙЛ» являются крупнейшими отечественными производителями парафина и парафинсодержащих продуктов, а ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез» является монополистом по производству высокоочищенного пищевого парафина.

В связи со снижением в 2001 г. объема переработки нефти в ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез» до 6,76 млн т и неудовлетворительным техническим состоянием комплекса по производству парафинов объем производства парафинов составил всего 33% от установленной мощности. Уменьшение объемов производства пищевого парафина в ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез» способствовало потери части отечественного рынка ближнего зарубежья за счет поступления на них парафинов китайского, немецкого и иранского производства.

В рамках целевой комплексной среднесрочной программы перевооружения и развития ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез» 2002–2005 гг. реконструкция комплекса по производству парафинов позволила вырабатывать пищевой парафин, соответствующий требованиям не только отечественных, но и европейских стандартов. При этом ожидаются замещение импорта и вытеснение иностранных компаний с отечественного рынка сбыта; снижение потери нефтяного сырья; сокращение вредных выбросов в окружающую среду; увеличение глубины переработки нефти на 0,1% и повышение пожаровзрывобезопасности в соответствии с действующими нормами промышленной и экологической безопасности.

Установка 40/3 вакуумной разгонки и обезмасливания гача входит в состав комплекса по производству парафинов ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» и предназначена для выделения парафинов из гачей, полученных при депарафинизации дистиллятного сырья. Процесс обезмасливания гача проводят с помощью селективных растворителей в три ступени [1, 3, 4].

В составе установки имеются (рис. 2) блок подготовки сырья, отделения: кристаллизации, фильтровальное, регенерации растворителя, системы инертного газа, холодильное. Перед разработкой проекта реконструкции было проведено обследование состояния производства. Результаты обследования приведены ниже. Установка введена в эксплуатацию в 1963 г. Срок эксплуатации установки с момента пуска достигает 40 лет. За такой период службы большая часть оборудования устарела как физически, так и морально. Ресурс выработан полностью, что резко ухудшает безопасность эксплуатации. Обследование установки показало нарушение правил промышленной безопасности практически на всех участках. Парк машинного оборудования представлен устаревшими насосами, в том числе марок СП с паровым приводом, насосами с сальниковыми уплотнениями, аммиачными компрессорами АУ-300. Перечисленное оборудование практически не ремонтопригодно, так как эти насосы и компрессоры давно сняты с производства, запасные части отсутствуют, очень высоки затраты на поддержание насосов и компрессоров в рабочем состоянии. Оборудование не выдерживает нормативного межремонтного пробега и требует ремонта по техническому со-

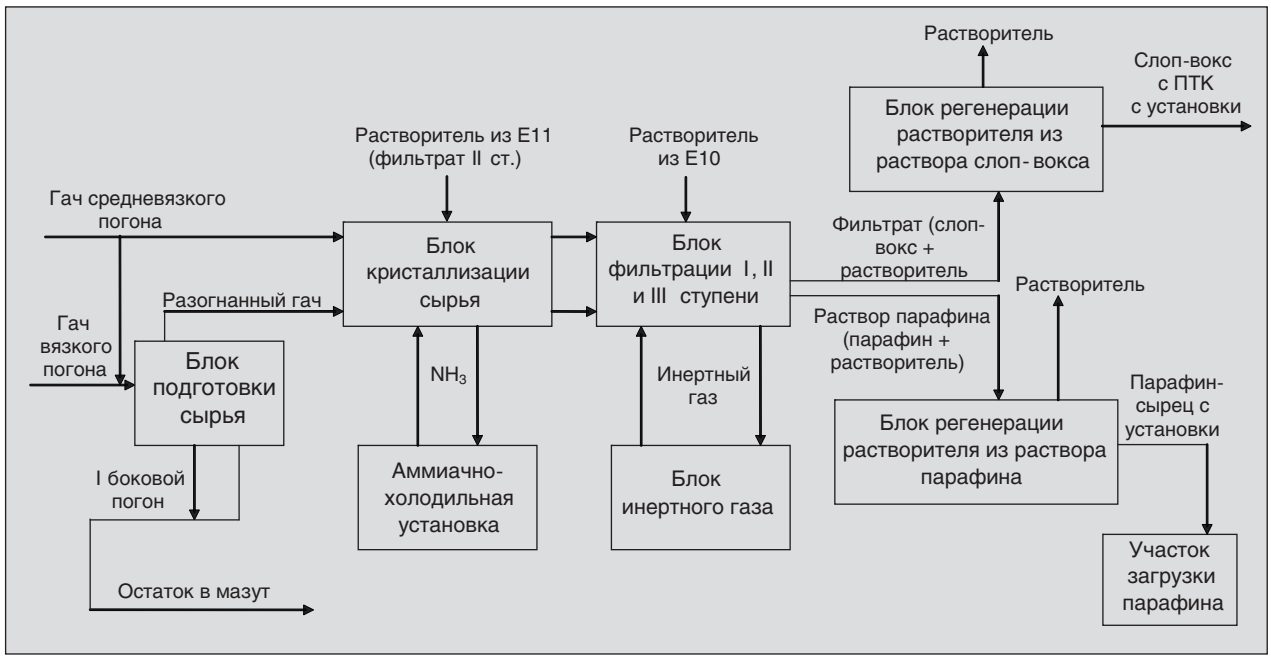


Рис. 2. **Технологические объекты комплекса по производству парафинов**

стоянию. Насосы с сальниковыми уплотнениями допускают серьезные протечки, то есть потери сырья, продуктов и реагентов. Аналогичная картина наблюдается для теплообменной аппаратуры. Пропуски и течи вызывают значительные потери продуктов и растворителей, снижают экологичность производства. При этом требуется большой объем ремонта теплообменников, холодильников и конденсаторов. Использование большого количества оборотной воды, загрязнение ее в результате утечек растворителя также требуют более экологичных и экономичных технических решений в системе охлаждения. Колонное оборудование, вакуумные компрессоры, кристаллизаторы, вакуум-фильтры, межцеховые сети — в удовлетворительном состоянии и могут эксплуатироваться далее. Система КИП и автоматики в целом устарела морально и физически. Следовательно, она не обеспечивает поддержание необходимых режимов технологического процесса. В целом вышеописанные недостатки отрицательно влияют на качество и объем получаемого твердого парафина. Строительные конструкции частично разрушены и требуют замены или серьезного капитального ремонта: бетонные стойки и перемычки необходимо заменить на новые и при этом усилить постаменты.

На основании анализа рынков сбыта и состояния производственной базы в ОАО «ЛУКОЙЛ — Нижегороднефтеоргсинтез» разработан проект реконструкции, в результате реализации которого на установке был проведен ряд мероприятий, устраняющих вышеперечисленные недостатки.

На блоке подготовки сырья произведена замена трубчатой печи на цилиндрическую печь с неработающей установки «Парекс». Эта печь эксплуатируется на углеводородном газе из топливной сети завода. Выполнен капитальный ремонт вакуум-фильтров, фильтр Ф-1 марки БГН заменен на новый фильтр марки БГУ. На вакуум-фильтрах Ф-1,3,4,6 заменена фильтровальная ткань фильтр-диагональ на полипропиленовую ткань фирмы «DOROLIVER», гарантийный срок службы которой 4 года. Произведена замена морально и физически устаревших аммиачных компрессоров марки 26А 410–7-3–01 и компрессора марки А350–7-0. Использование отдельных маслосборников для аппаратов высокого и низкого давления исключает опасность одновременного соединения сторон высокого и низкого давления. С целью экономии водяного пара произведена замена парового подогрева на огневой. На блоке регенерации растворителя установлена печь беспламенного горения П-102, демонтированная с установки АГФУ. Для увеличения КПД печи и снятия тепла отходящих дымовых газов в печи П-102 предусмотрены два пароперегревателя для перегрева водяного пара, поступающего в колонны К-101, К-2 и К-6. Из схемы исключены семь паровых подогревателей. Выполнен монтаж открытых насосных в главном корпусе установки обезмасливания и под постаментом блока регенерации, фильтровального отделения, кристаллизационного отделения, аммиачной компрессорной. Расположение оборудования, в том числе и компрессорного, на наружных площадках снижает уровень взрывоопасности и капитальные затраты на здания. С целью сокращения расхода оборотной воды водяные конденсаторы-холодильники в схеме конденсации паров растворителя из колонн отделения регенерации заменены на аппараты воздушного охлаждения (АВО) — 1,2,3,4. Смонтированы АВО в схеме охлаждения инертного газа после вакуумных компрессоров взамен водяных холодильников. Для сокращения выбросов вредных веществ в окружающую среду и экономии водяного пара все паровые поршневые насосы заменены на насосы с электроприводом. Для перекачки легковоспламеняющихся жидкостей использованы герметичные насосы. Охлаждение подшипников насосов выполнено по замкнутой схеме подачи охлаждающей жидкости. Выполнен монтаж закрытой системы сброса с колонн блока регенерации растворителя взамен существующего ранее сброса в атмосферу. Произведены ремонт и замена тарелок в кетоновой колонне К-7. Установлены уловители растворителя из инертного газа, сбрасываемого на свечу. Внедрена микропроцессорная система управления технологическим процессом с выводом на нее системы СБ и ПАЗ установки. Использованы новые схемы управления блоками кристаллизаторов и вакуум-фильтров. Для сокращения потерь растворителя организована схема автоматической промывки вакуум-фильтров на шаровых пневмоотсекателях. В соответствии с общими правилами взрывобезопасности (ПБ09–170–97) установка разделена на блоки, между которыми установлены отсекающие устройства с временем срабатывания согласно категориям блоков.

Процесс обезмасливания гача осуществляется перекристаллизацией парафина в среде парного растворителя. В качестве растворителя на установке используется смесь кетона (ацетон, метилэтилкетон (МЭК)) и толуола. Применение МЭК имеет ряд преимуществ перед вариантом применения ацетона. Целевым продуктом процесса обезмасливания является парафин-сырец. Парафин-сырец служит сырьем установки Г-24/1

Табл. 3. **Материальные балансы комплекса производства парафинов до и после реконструкции**

Наименование	До реконструкции	После реконструкции
Блок подготовки сырья		
Взято, % мас.:		
гач вязкий	100	55,00
гач средневязкий	–	45,00
Итого	100	100
Получено:		
гач разогнанный	59	70
остаточный гач	40,9	29,9
потери	0,1	0,1
Итого	100	100
Блок обезмасливания гача		
Взято:		
гач средневязкий	55,36	63
гач разогнанный	44,64	37
Итого	100	100
Получено:		
парафин-сырец	39	40
фильтрат	60,9	59,9
потери	0,1	0,1
Итого	100	100

для получения пищевых и технических парафинов различных марок. В качестве побочных продуктов на установке вырабатываются слоп- вокс и отгоны вакуумной колонны, которые используются в качестве компонента топочного мазута. Слоп-вокс может использоваться также в качестве товарного продукта (гидрофобизатор). Материальный баланс комплекса производства парафинов до и после реконструкции приведен в табл. 3.

После завершения реконструкции на установке 40/3 был проведен опытно-промышленный пробег в течение 40 суток для оценки эффективности реконструкции и установления норм на энергоресурсы и вспомогательные материалы. В качестве сырья производства парафинов использовали средневязкий гач и смесь средневязкого и вязкого гача (табл. 4).

В ходе проведения опытно-промышленного пробега исследовали работу комплекса при трех разных режимах: режим 1 — переработка смеси средневязкого гача при загрузке установки по сырью 7,5–8,5 м^3/ч в течение 5 суток; режим 2 — переработка смеси средневязкого и вязкого гачей в соотношении 55% к 45%, соответственно в течение 5 суток при той же производительности, что в режиме 1; режим 3 — переработка в течение 3 суток смеси средневязкого и вязкого гачей при производительности установки 9–10 м^3/ч, а также в течение суток проведено исследование по влиянию максимальной производительности установки на качество целевого продукта и надежную работу оборудования и аппаратов. Полученный в ходе опытно-промышленного пробега парафин-сырец дочищали на установке гидроочистки Г-24/1, паспортизовали и затаривали на автоматизированной линии расфасовки и упаковки парафинов.

Данные табл. 5 и 6 показывают, что в ходе опытно-промышленного пробега на всех исследованных режимах все аппараты работали стабильно. Кроме того, в конце пробега была достигнута максимальная производительность установки 40/3 — 12 м^3/ч, что соответствует 26 тыс. т в год по парафину-сырцу. Однако при максимальной мощности установки 40/3 возможно производить товарные твердые парафины марки $Т_1$ по ГОСТ23683. Снижение загрузки установки по сырью способствует повышению качества товарного парафина по содержанию остаточного масла (0,2–0,35 — режим 2) и получению в итоге парафина марки $П_1$ (см. табл. 5–6). Обобщение данных опытно-промышленного пробега и сравнение их с данными, полученными до реконструкции установки 40/3, указывает на эффективность проведенной реконструкции. При этом отбор парафина-сырца увеличился на 5% мас., содержание масла в товарном парафине снизилось с 0,8 до 0,2% мас. В ходе опытно-промышленного пробега были выработаны твердые парафины $П_1$, $П_2$, $В_4$, $Т_1$.

Реконструкция позволила сократить расход растворителя метилэтилкетона с 28 до 14–16 кг на 1 т. Нормы расхода растворителей на процесс перекристаллизации парафина по-

Табл. 4. **Физико-химические характеристики сырья для производства твердых парафинов**

Показатель	Средневязкий гач	Смесь средневязкого и вязкого гачей
Фракционный состав, °С:		
н.к.	371–374	373–377
5%	388–394	392–394
95%	430–452	452–470
к.к.	440–470	468–482
Содержание масла, % мас.	4,55–13,7	6,24–8,90
Температура плавления, °С	51,6–53,2	53,4–55,6
Температура вспышки, °С	200–219	210–222

Табл. 5. **Технологические параметры процесса получения парафина-сырца и слоп-вокса**

Показатель	Режимы		
	1	2	3
Температура в кристаллизаторах, °С:			
Кр-1	36	36	36
Кр-2	33	33	34
Кр-3	30	30	30
Кр-4	26	26	26
Кр-6	20	21	20
Кр-7	11	11	11
Кр-8	6,6	7	8
Температура фильтрации, °С:			
I ступень	12	11	11
II ступень	10	10	9
III ступень	10	10	-
Температура в колоннах,°С:			
К-1	121	118	141
К-2	164	164	171
К-3	91	90	91
К-4	200	202	209
К-5	171	181	180
К-6	152	134	140
Давление в колоннах, кГс/м^2:			
К-1	0,8	0,9	1,5
К-2	0	0	0
К-3	0,1	0,1	0,2
К-4	1,5	1,5	1,4
К-5,6	0	0	0
Расход сырья, м^3/ч	8,0	7,5	10
Расход растворителя, % об.:			
в тройник смешения	10	12	11
на начало разбавления	11,5	12	12
на конечное разбавление	21,6	24,5	26
на промывку и в шнек вакуумного фильтра	900	900	375
Отбор парафина, % мас.	51,7	48,6–51,8	48,8–57,8

Табл. 6. **Физико-химические характеристики парафина-сырца и слоп-вокса**

Показатель	Режим		
	1	2	3
Парафин – сырец			
Содержание масла, % мас.	0,24–0,44	0,2–0,35	0,2–0,7
Температура плавления парафина, °С	55,4–57,2	57,6–58,6	56,6–58,4
Температура вспышки, °С	206–216	206–220	204–224
Слоп-вокс			
Температура застывания, °С	38–44	41–42	39–44
Температура вспышки, °С	206–212	212–226	208–212

сле реконструкции составили: метилэтилкетон — 14кг/т; толуол — 15 кг/т. Сокращен расход электроэнергии, а установленная после реконструкции норма потребления составляла 284,4 кВт/ч на 1 т перерабатываемого сырья. Аналогичные результаты получены по расходу пара, условного топлива и технической воды. Так, замена водяных конденсаторов-холодильников на аппараты воздушного охлаждения при охлаждении паров в блоке регенерации растворителя привела к снижению расхода оборотной воды с 165 до 53 м^3 на 1 т сырья. Установленная норма расхода технической воды составила 73 м^3/т. сырья. Замена парового подогрева в блоке регенерации растворителя на огневой привела к снижению потребления водяного пара с 12,6 до 4,6 т/ч при установленной новой норме расхода — 0,770 Гкал/т сырья.

В ходе пробега была отмечена стабильная работа насосно-компрессорного оборудования и новых винтовых аммиачных компрессоров. На блоке фильтрования в период исследований отсутствовали какие-либо отклонения при изменении режимов в ходе пробега. Себестоимость товарной продукции после реконструкции снизилась с 9502 до 7299 руб./т, а рентабельность составила 98,9 — 105,5%. Проведена оценка экономической эффективности реконструкции уст. 40/3, при этом чистый дисконтированный срок окупаемости инвестиции не превышал 2,5 года.

Мониторинг вредных выбросов с установки свидетельствовал об уменьшении выбросов в окружающую среду.

Литература

1. *Переверзев А. Н., Богданов Н. Ф., Рощин Ю. Н.* Производство парафинов. — М.: Химия, 1973. — 224 с.
2. Горючие смазочные материалы. Энциклопедический толковый словарь – справочник / Под ред. В. М. Школьникова. — М.: Изд. центр «Техинформ», 2007. — 736 с.
3. *Рудин М. Г., Сомов В. Е., Фомин А. С.* Краткий справочник нефтепереработчика. — М.: «ЦНИИТЭнефтехим», 2004. — 336 с.
4. *Ахметов С. А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Изд. «Гилем», 2002. — 672 с.

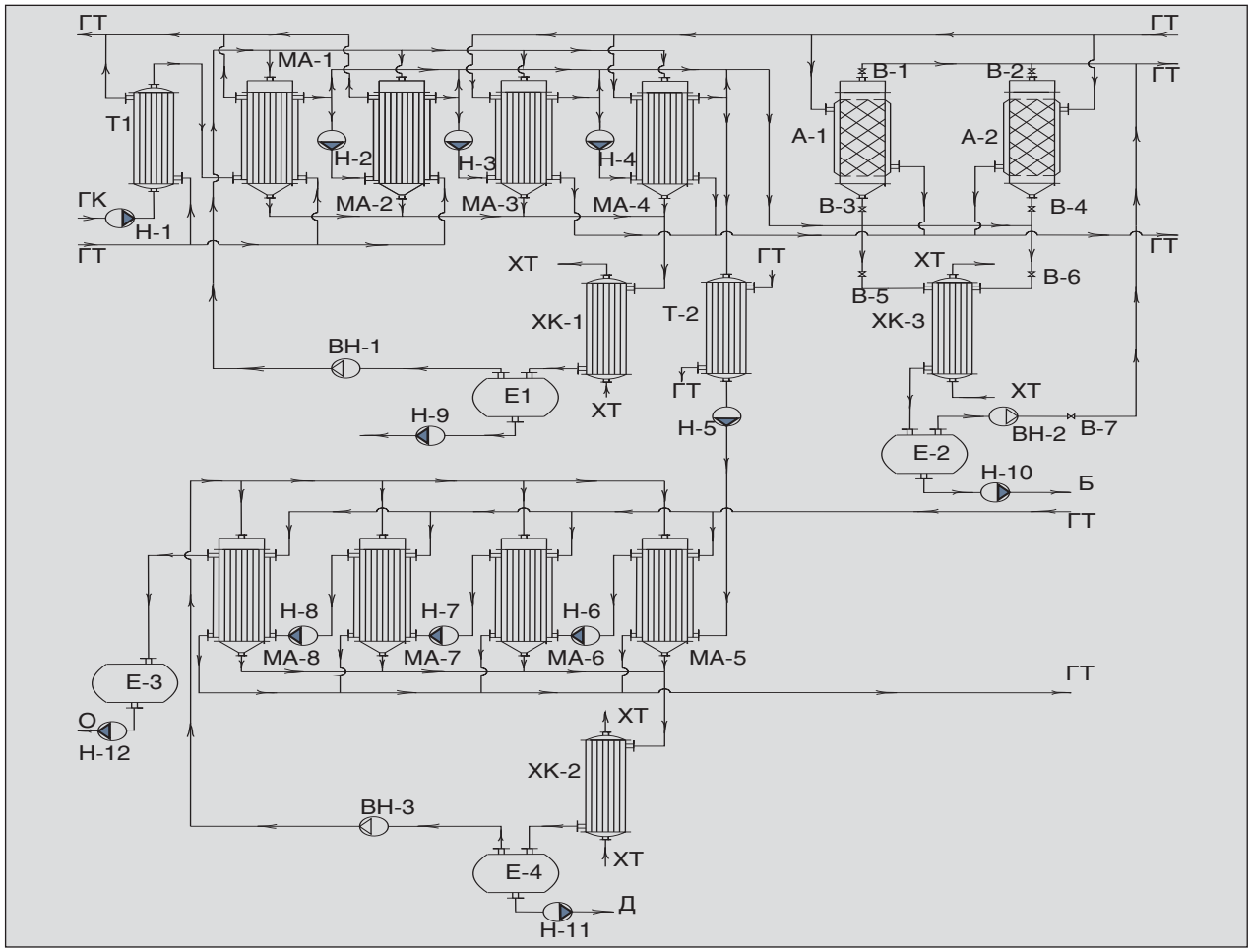
Мембранная технология переработки нестабильных газовых конденсатов

И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе, А. Г. Разумцев,
Л. И. Ружинская, Н. В. Шафаренко
Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»,
Институт проблем информатики (Украина)

Технологический прогресс требует все более широкого использования жидкого топлива для нужд энергетики и транспорта. Основным источником этого топлива остается нефть, хотя в последнее время в качестве сырья все шире используются газовые конденсаты. Традиционные технологии разделения и очищения жидких смесей (дистилляция, ректификация, адсорбция и т. д.) для обеспечения нужного качества готового продукта и подготовки сырья к переработке требуют сложного аппаратурного обеспечения, а нестабильные газовые конденсаты — дополнительной очистки от газовой компоненты, что не всегда получается при использовании существующих схем стабилизации. Все производства, использующие перечисленные технологии, загрязняют окружающую среду и весьма опасны для обслуживающего персонала.

В последние годы нам удалось разработать альтернативную мембранную технологию, которая позволяет перерабатывать и нестабильные газовые конденсаты. Схема разделения нестабильного газового конденсата приведена на рисунке.

Нестабильный газовый конденсат ГК насосом Н-1 подается в теплообменник Т-1, в котором нагревается до необходимой температуры и посту-



Принципиальная схема разделения нестабильного газового конденсата

Определение фракционного состава бензиновой и дизельной фракций, выделенных из газового конденсата ГАТ «Черноморнефтегаз», по ГОСТ 2177

Фракционный состав, % об.	Температура выкипания фракции, °С		
	Исходный газовый конденсат	Бензиновая фракция	Дизельная фракция
н.к.	79	77	199
10	104	90	228
20	112	99	236
30	120	104	238
40	139	110	245
50	149	117	230
60	160	129	256
70	179	135	265
80	210	148	276
90	290	171	300
к.к.	350	214	(96%) 330
Остаток + потери	3,0%	2,5%	
Остаток в колбе	1,0%	1,2%	

пает в мембранные первапорационные аппараты МА-1–МА-4. В мембранных аппаратах протекают два процесса: выделение из нестабильного газового конденсата газовой фазы и выделение паров бензиновой фракции. Выделившаяся в мембранных аппаратах газовая фаза Г, проходит через мембранные адсорберы А-1 или А-2, где газ очищается от бензиновой фракции и затем поступает в накопитель. Мембранные адсорберы работают параллельно: один адсорбер очищает газ от бензиновой фракции; во втором адсорбере происходит регенерация мембранных элементов. Регенерация осуществляется путем нагрева мембранных элементов (подача в рубашку адсорбера горячего теплоносителя) и отсосом с помощью вакуум-насоса ВН-2 паров бензиновой фракции Б, которые, охлаждаясь и конденсируясь в холодильнике-конденсаторе ХК-3, поступают в емкость Е-2, из которой периодически откачиваются насосом Н-10. Пары бензиновой фракции проходят через мембраны, отсасываются из мембранных аппаратов МА-1–МА-4 вакуум-насосом ВН-1 и подаются в холодильник-конденсатор ХК-1, из которого конденсат поступает в емкость Е-1. Из емкости Е-1 бензиновая фракция Б периодически откачивается насосом Н-9.

Стабильный и обезбензиненный газовый конденсат из мембранного аппарата МА-4 поступает в теплообменник Т-2, где нагревается до необходимой температуры. Затем насосами Н-5–Н-8 последовательно прокачивается через первапорационные мембранные аппараты МА-5–МА-8. В мембранных аппаратах происходит выделение паров дизельной фракции, которые отсасываются вакуум-насосом ВН-3 и поступают в холодильник-конденсатор ХК-2. Из холодильника-конденсатора конденсат сливается в емкость Е-4, из которой дизельная фракция Д периодически откачивается насосом Н-11. Остаток, полученный после выделения бензиновой и дизельной компонент О (чаще всего это масленая фракция), из мембранного аппарата МА-8 поступает в емкость Е-3, из которой периодически откачивается насосом Н-12.

Теплообменник Т-1 и мембранные аппараты МА-1, МА-2 обогреваются горячей водой или отработанным водным конденсатом. Теплообменник Т-2 и мембранные аппараты МА-3–МА-8, А-1, А-2 обогреваются насыщенным водяным паром или высокотемпературным теплоносителем. Холодильники-конденсаторы ХК-1–ХК-3 охлаждаются оборотной холодной водой, которая поступает из мини-градирни.

Сущность процесса разделения нестабильного газового конденсата методом первапорации заключается в том, что по мере выделения бензиновой фракции через мембрану освобождаются растворенные в ней газы, которые отводятся из мембранного аппарата в накопитель.

На разработанной и изготовленной экспериментальной установке было осуществлено разделение нестабильного газового конденсата месторождения УКПГК «Глебовка» ГАТ «Черноморнефтегаз». Исходный фракционный состав и результаты разделения приведены в таблице.

Литература

1. Патент № 39067 (Украина).
2. Патент № 42666 (Украина).

Анализ результатов сравнительных испытаний коагулянтов при очистке воды

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

Реагентная обработка природных вод с целью их очистки для нужд коммунального и промышленного водоснабжения, а также сточных вод различного состава перед сбросом их в водоемы-водоприемники, широко применяется во многих отраслях промышленности: химической, нефтехимической, пищевой, металлургической и т. д. В связи с этим интерес представляют общие теоретические вопросы, ответы на которые позволяют технологам ориентироваться в конкретных ситуациях того или иного производства. Для разработки обобщающего теоретического подхода к процессам очистки воды коагулянтами и флокулянтами необходимо прежде всего проанализировать материал технологических экспериментов, накопленный в коммунальном водоснабжении.

При реагентной очистке природных вод выбор коагулянта и флокулянта является непростой задачей и, как правило, основывается на результатах пробного коагулирования. Если качество воды источника водоснабжения сильно изменяется от сезона к сезону, то рекомендуется использовать два коагулянта: на основе сульфата алюминия (СА), когда вода характеризуется высокими значениями мутности и цветности, и на основе оксихлоридов алюминия (ОХА), когда значения этих показателей невысоки [1]. Поскольку число параметров, влияющих на коагуляцию, велико (это — параметры обрабатываемой воды, коагулянта и флокулянта, а также конструкции и режима работы очистных сооружений), то вопросы рациональной организации процесса остаются не в полной мере решенными и актуальными.

Первая попытка проанализировать и систематизировать технологическое поведение различных коагулянтов при очистке воды источников с низким и высоким уровнями загрязнения позволила прийти к следующим заключениям [2]. При анализе результатов технологических экспериментов необходимо учитывать, что малая адсорбция природных органических соединений на частицах взвеси (которые, как правило, относятся к минералам — алюмосиликатам) может приводить к сенсибилизации. Это означает, что в этом случае дисперсная система природной воды становится более чувствительной к добавлению электролитов, особенно содержащих многозарядные ионы, т. е. уменьшается ее агрегативная устойчивость. При содержании в природной воде большого количества органических соединений, которые, как правило, являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), может присутствовать эффект коллоидной защиты или дисперсная система будет относиться к таким, для которых определяющим является структурно-механический фактор агрегативной устойчивости. Такие системы обладают небольшой чувствительностью к введению посторонних электролитов (коагулянтов), что объясняет результаты экспериментов, в которых наблюдается низкая эффективность коагулянта по мутности и высокая по цветности и перманганатной окисляемости (ПО). В этом случае две составляющие дисперсной системы: природные и искусственные примеси (последние в виде гидролизованных форм коагулянта), ведут себя независимо, т. е. между ними отсутствуют коллоидно-химические взаимодействия. Исправить ситуацию, т. е. заставить эти две дисперсные системы взаимодействовать друг с другом, может только введение флокулянта. Этот реагент должен быть способен к адсорбции как на частицах взвеси, защищенных адсорбированными ПАВ, так и на частицах, образовавшихся при гидролизе коагулянта. Отсюда следует, что флокулянт должен принадлежать к классу бифильных соединений. Флокулянты именно такими соединениями и являются. Но, кроме того, отсюда же следует и то, что флокулянт должен вводиться тогда, когда вторая дисперсная система — гидролизованные формы коагулянта — уже сформировалась, но в то же время еще недостаточно «состарилась». Это подтверждают данные многочисленных технологических экспериментов, показывающие, что точка ввода флокулянта часто весьма существенно влияет на ход последующей коагуляции. Это же подтверждают результаты экспериментов с реагентом, который содержит и коагулянт, и флокулянт (КФ) [1], действие которого и других коагулянтов рассмотрено в [2].

Анализ, проведенный в [2], позволяет предположить, что в особо сложных случаях определенный эффект может дать введение двух флокулянтов различных классов, причем в

разное время (или в разных точках ввода). Однако это предположение требует проверки и обоснования, поэтому на данном этапе следует продолжить анализ результатов технологических экспериментов, поскольку первая попытка, по нашему мнению, позволила проследить определенную логику в поведении сложной коллоидно-химической системы.

Сравнительные исследования коагулянтов СА и ОХА проведены на невской воде [3], которая относится к маломутным цветным водам с низким щелочным резервом (р. Нева — источник водоснабжения г. Санкт-Петербурга). При проведении исследований по улучшению процесса коагуляции использовали модели контактных осветлителей и широкий спектр минеральных коагулянтов и органических флокулянтов. Отмечается, что положительным качеством ОХА, особенно высокоосновных, а также полиалюминий-хлоридов является их способность незначительно снижать щелочность и pH обрабатываемой воды. Результаты испытаний ОХА, производимых ОАО «Сорбент», показали, что по степени снижения ПО коагулянты располагают в ряд: высокоосновный гидроксохлорид алюминия, низкоосновный гидроксохлорид алюминия, СА (эффективность СА в 1,5–2 раза выше при дозах от 4 до 6 мгAl_2O_3/л). Испытания в разные периоды года железных (хлорного железа, сульфата железа) и железоалюминиевых коагулянтов показали, что они не дают существенных преимуществ по сравнению с СА. Как правило, доза коагулянта на основе железа должна быть выше, чем доза СА, соответственно, 10–12 мг Fe_2O_3/л и 5–6 мг Al_2O_3/л. Исследования показали, что при очистке невской воды на контактных осветлителях наиболее эффективно применение алюминиевых коагулянтов дозой 3–4 мг Al_2O_3/л в сочетании с катионными флокулянтами, вводимыми дозами 0,5–1,5 мг/л. На сооружениях с отстойниками и фильтрами наиболее эффективным считается использование коагулянтов на основе алюминия, железа, смешанных железоалюминиевых в оптимальных дозах в сочетании с анионными или катионными флокулянтами, вводимыми в микродозах 0,05–0,10 мг/л при условии последующего подщелачивания воды.

Результаты этих технологических экспериментов могут быть интерпретированы следующим образом: поскольку при использовании контактных осветлителей коагуляция проходит на зернах загрузки, то преимущество, связанное с тем, что ОХА имеет зародыши коагуляции, не должно проявляться. Это и подтвердил эксперимент. С другой стороны, СА при гидролизе дает большую адсорбционную емкость по органическим соединениям на единицу дозы коагулянта по сравнению с ОХА. Это обстоятельство объясняет тот факт, что коагулянты по росту эффективности расположились в ряд: высокоосновный гидроксохлорид алюминия, низкоосновный гидроксохлорид алюминия, СА.

Преимущества полиалюмохлорида (РАС) марки Ekoflock-91, содержащего 9,2% Al_2O_3, рассмотрены в работе [4]. Анализ результатов экспериментов в лабораторных и промышленных условиях (Скандинавия) позволил прийти к следующим выводам: при использования РАС расход щелочи меньше; эффективность очистки при использовании РАС выше, чем при использовании СА; РАС дает меньшее содержание остаточного алюминия по сравнению с СА.

Коагулянт Ekoflock-91 испытывался на Рублевской водопроводной станции (г. Москва). Качество воды р. Москвы было следующим: мутность — 4,1–5,5 мг/л; цветность — 28–33 град; pH = 8,14–8,30; щелочность — 3,25–3,3 мэкв/л; ПО — 5,4–5,9 мг O_2/л. Сравнение результатов испытаний Ekoflock-91 и СА выявило определенные закономерности. Коагулянт Ekoflock-91 показал более высокую эффективность по мутности, цветности и остаточному алюминию, а СА — по ПО. Оптимальная доза Ekoflock-91 составляла 5 мг Al_2O_3/л, а СА — 7 мг Al_2O_3/л. Однако использование коагулянта Ekoflock-91 приводит к необходимости увеличивать дозу серной кислоты для обеспечения оптимального значения pH, что характерно для данного типа вод. Кроме того, отмечается, что использование коагулянта Ekoflock-91 обеспечивает большую длительность фильтроцикла. Это связано с тем, что меньшая доля хлопьев выносится на фильтры после отстаивания. Это, в свою очередь, связано с лучшей осаждаемостью хлопьев, образующихся при обработке воды коагулянтом Ekoflock-91, что может быть следствием большей гидравлической крупности хлопьев (больших размеров и большей плотности). Однако о результатах измерения этих показателей не сообщается.

Эти результаты также подтверждают ранее отмеченные закономерности [2]: гидролизованные формы СА имеют высокую адсорбционную емкость по органическим соединениям, что и дало высокую эффективность этого коагулянта по ПО. Однако то, что коагулянт Ekoflock-91 относится к классу полиалюмохлоридов, которые имеют собственные зародыши роста новой фазы в виде неорганических олигомеров, говорит о том, что такого типа коагулянты являются эффективными реагентами для снижения мутности

и цветности, обеспечивая при этом невысокую концентрацию остаточного алюминия, особенно для случаев, когда исходная мутность низка или частицы взвеси стабилизированы адсорбированными органическими соединениями по типу коллоидной защиты.

Сравнительные исследования ряда коагулянтов были проведены на водопроводной станции г. Сарапула (Удмуртия) [5]. Основные проблемы, связанные с применением СА, особенно в периоды, когда вода имеет низкую температуру и низкую щелочность, были следующие: необходимость частой и тщательной регулировки дозаторов коагулянта и щелочных реагентов, дополнительная операция — стабилизационная обработка воды. Процессы гидролиза и коагуляции протекают медленно, несмотря на подщелачивание, что не позволяло обеспечивать требуемое качество воды по цветности, ПО и остаточному алюминию. Лабораторные исследования дали следующие результаты: коагулянты ГОХА-Б (гидроксохлорид алюминия) и «Аква-Аурат-30» в дозах 3–4 мг Al_2O_3 /л обеспечивали более высокое качество воды по цветности, ПО и остаточному алюминию по сравнению с СА, вводимого дозами 8–10 мг Al_2O_3 /л; смешанный железо-алюминиевый коагулянт, уступал по эффективности ГОХСА (гидроксохлорсульфат алюминия), но превосходил СА; коагулянт «Касофт» практически не отличался от СА по оптимальным дозам и показателям качества очищенной воды. Отмечается также эффективность новых коагулянтов в отношении удаления поверхностно-активных веществ (ПАВ), нефтепродуктов и других органических примесей. Кроме того, отмечается, что испытанные коагулянты по-разному влияют на изменение pH и щелочности. Наименьшей углекислотной агрессивностью обладает вода, обработанная ГОХА-Б. Использование этого коагулянта требует меньшего количества щелочных реагентов для стабилизационной обработки воды.

Для этих экспериментальных результатов может быть дана следующая интерпретация. Коагулянты на основе ОХА имеют меньшую кислотность и поэтому в меньшей степени снижают щелочность обрабатываемой воды. То, что коагулянты на основе ОХА могут быть введены меньшей дозой по сравнению с коагулянтами на основе СА, объясняется наличием в структуре ОХА потенциальных зародышей новой фазы. По этой же причине смешанный железо-алюминиевый коагулянт занимает промежуточное положение, т. е. в его структуре имеются потенциальные зародыши новой фазы или гидролизованные формы солей железа (III) в меньшей степени подвержены блокированию органическими соединениями по сравнению с гидролизованными формами солей алюминия, но этих зародышей меньше, чем у ОХА.

Результаты исследований по очистке донской воды в производственных условиях при использовании ПОХА марки «Аква-Аурат-30» (полиоксихлорид алюминия)) показали, что в паводковый период дозы изменялись в интервале 2–15 мг Al_2O_3 /л, что в среднем в 6–10 раз меньше доз СА. При этом коагулирующая способность ПОХА мало зависела от колебаний мутности, температуры и pH исходной воды. Этот коагулянт успешно работал в интервале изменения мутности от 10 до 200 мг/л. Аналогичные результаты получены при испытаниях ПОХА марки «Аква-Аурат-30» на воде р. Аксай [6], р. Кубань и р. Казачий Ерик [7], р. Дона и р. Северского Донца [8].

В этих экспериментах можно отметить то, что коагулирующая способность ПОХА мало зависела от колебаний мутности, температуры и pH исходной воды. Это можно объяснить, как и ранее, наличием потенциальных зародышей новой фазы в исходном реагенте. Более того, вода этих рек имеет малую цветность, поэтому концентрация органических веществ была недостаточной для блокирования коагулирующей способности ОХА на поздних стадиях коагуляции. Это объясняет полученные результаты.

Эффективность ОХА показана на воде р. Томь [9, 10], которая является водоисточником для г. Новокузнецка. Кроме того, авторами показано, что для томской воды наиболее предпочтительными являются ОХА с высоким модулем основности — 5/6, атомным соотношением Al/Cl — не менее 2,1, pH раствора — не менее 4,2. Показано, что эти характеристики являются основными, поскольку характеризуют качественный и количественный состав гидроксокомплексов алюминия и, соответственно, определяют скорость и эффективность хлопьеобразования при гидролизе. Результаты этих работ важны в теоретическом отношении, так как при выборе коагулянта необходимо учитывать не только состав исходной воды, но и особенности самого коагулянта в связи с тем, что в настоящее время на рынке имеется большое число коагулянтов класса ОХА. Авторами рекомендовано использование ОХА производства ЗАО «Сибресурс» и катионного флокулянта «Праестол-650-TR».

Для анализа закономерностей процесса коагуляции при использовании различных коагулянтов большое значение имеют сравнитель-

ные исследования СА и ОХА, проведенные на Восточной водопроводной станции г. Москвы. Сообщается [1], что Е. И. Апельциной по результатам анализов, выполняемых в течение года, построены корреляционные зависимости для доз коагулянтов СА или ОХА, которые позволяют снизить ПО исходной воды до уровня ПДК (5 мг O_2/л). Было показано, что эта доза для обоих сравниваемых коагулянтов растет линейно с ростом ПО исходной воды, причем эти линейные зависимости пересекаются в точке, соответствующей ПО исходной воды 12 мг O_2/л. Для ПО исходной воды выше 12 мг O_2/л доза СА меньше, чем доза ОХА, а для ПО исходной воды ниже 12 мг O_2/л, наоборот, доза СА больше, чем доза ОХА. Обнаруженная закономерность объяснена тем, что при взаимодействии продуктов гидролиза коагулянта с фульвокислотами соблюдаются некоторые стехиометрические соотношения, т. е. ведущая роль отводится химическим взаимодействиям активных групп продуктов гидролиза коагулянта и карбоксильных групп гумусовых веществ.

Однако результаты Е. И. Апельциной могут быть интерпретированы несколько по-иному. Будем полагать, что хлопья гидролизованных форм коагулянта сорбируют органические соединения, снижая при этом ПО. Для предварительного анализа предположим, что адсорбция подчиняется уравнению Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{K_{ads} b}{1 + K_{ads} b}, \qquad (1)$$

где Г — адсорбция; Γ_∞ — максимальная адсорбция; K_{ads} — константа равновесия адсорбции; b — равновесная концентрация адсорбата в растворе. Тогда можно положить, что максимальная адсорбционная емкость адсорбента пропорциональна введенной дозе коагулянта (αk) (точнее пропорциональна его поверхности, но здесь можно предположить, что доза коагулянта и адсорбционная поверхность являются коррелирующими величинами). Приведем ход рассуждений, позволяющий данные в форме зависимости дозы коагулянта (снижающей ПО до 5 мг O_2/л) от ПО исходной воды представить в форме, которая будет подобна уравнению Ленгмюра, но с поправкой. Если из концентрации органических веществ в исходной воде ($ПО_{нач}$) вычесть концентрацию органических веществ, оставшихся в обработанной воде ($ПО_{кон}$), получим концентрацию органических веществ, которые были поглощены адсорбентом (Г). При этом $ПО_{кон}$ есть равновесная концентрация органических веществ в растворе b. В таком случае уравнение адсорбции Ленгмюра можем переписать в виде

$$\Gamma_\infty = \frac{1 + K_{ads} b}{K_{ads} b} \Gamma. \qquad (2)$$

Поскольку по предположению $\alpha_k = \beta\Gamma$, где β — коэффициент пропорциональности, уравнение (2) можем представить в виде

$$\alpha_k = \frac{1}{\beta} \frac{1 + K_{ads} b}{K_{ads} b} \Gamma. \qquad (3)$$

Так как β, K_{ads} — константы, а b — постоянная величина по условию эксперимента, то уравнение (3) получим в виде

$$\alpha_k = K_\Gamma \Gamma, \qquad (4)$$

где K_Γ — константа:

$$K_\Gamma = \frac{1}{\beta} \frac{1 + K_{ads} b}{K_{ads} b}.$$

Таким образом, в рамках сделанных предположений экспериментальные зависимости могут быть приняты линейными. Однако зависимости вида (4) должны выходить из начала координат, что не соответствует экспериментальным данным. Для того чтобы зависимости (4) удовлетворяли экспериментальным данным, введем поправку так, что уравнение (4) примет вид

$$\alpha_k - \tilde{\alpha}_k = K_\Gamma \Gamma. \qquad (5)$$

По своему физическому смыслу поправка $\tilde{\alpha}_k$ представляет ту часть поверхности, которая не участвует в адсорбции, или ту часть дозы коагулянта, которая не приняла участие в формировании адсорбционной поверхности.

Заметим, что согласно экспериментальным данным величина $\tilde{\alpha}_k$ для СА больше, чем для ОХА ($\tilde{\alpha}_{k,CA} > \tilde{\alpha}_{k,OXA}$). Здесь можно предположить, что если бы была информация о концентрации остаточного алюминия и концентрация остаточного алюминия в случае СА была бы больше, то это бы означало, что просто часть СА остается в воде в форме комплексных соединений с органическими веществами. В этом случае можно говорить, что некоторая часть коагулянта теряется безвозвратно для адсорбции. Для ОХА в таком случае концентрация остаточного алюминия должна быть меньше.

Далее сравним углы наклона зависимостей (5). Из экспериментальных данных видно, что K_Γ для СА меньше, чем для ОХА ($K_{\Gamma,CA} < K_{\Gamma,OXA}$). Из этого неравенства следует:

$$\frac{1}{\beta} \frac{1 + K_{ads,CA} b}{K_{ads,CA} b} < \frac{1}{\beta} \frac{1 + K_{ads,OXA} b}{K_{ads,OXA} b},$$

$$\frac{1 + K_{ads,CA} b}{K_{ads,CA} b} < \frac{1 + K_{ads,OXA} b}{K_{ads,OXA} b}, \quad \frac{1}{K_{ads,CA} b} + 1 < \frac{1}{K_{ads,OXA} b} + 1,$$

$$\frac{1}{K_{ads,CA}b} < \frac{1}{K_{ads,OXA}b}, \quad \frac{1}{K_{ads,CA}} < \frac{1}{K_{ads,OXA}},$$

в итоге получаем неравенство

$$K_{ads,CA} > K_{ads,OXA}. \qquad (6)$$

Известно, что чем больше константа равновесия адсорбции, тем больше равновесие сдвинуто в сторону занятых мест на адсорбенте, т. е. исходя из экспериментальных данных можно констатировать, что СА более активен в адсорбционном отношении к органическим соединениям, присутствующим в обрабатываемой воде.

Подобные закономерности зафиксированы и в других экспериментах. Так, при повышении концентрации фульвокислот в воде ОХА показывает меньшую эффективность по сравнению с СА. В работе [1] приводятся зависимости, составленные по данным американских исследователей, на которых фиксируется концентрация остаточного алюминия (lg[Al], [Al] моль/л) в зависимости от pH воды после коагуляции при использовании СА и ОХА. Обе зависимости имеют вид парабол с минимумом при pH = 6; минимум для СА более глубокий, а ветви параболы более крутые, соответственно, для ОХА наоборот. Параболы пересекаются при pH = 4,5 и pH = 7,5. Из этих зависимостей следует, что при pH < 7,2–7,4 исчезают преимущества ОХА перед СА с точки зрения уменьшения дозы коагулянта, необходимой для снижения цветности воды. При pH > 7,5 концентрация остаточного алюминия в очищенной воде меньше при применении ОХА.

В заключение следует отметить, что рассматриваемые нами системы являются сложными, по определению системного анализа, поскольку порождают новое качество: в нашем случае коллоидно-химическое взаимодействие двух дисперсных подсистем. Модельные («чистые») эксперименты, когда прослеживается влияние одного из факторов на поведение системы при нивелировании действия других, в данном случае могут быть лишь относительно полезны. Однако такие эксперименты не будут отражать именно тех свойств системы, которые присущи ей из-за большого числа взаимозависимых параметров, определяющих ее поведение, т. е. придающих ей свойство «сложности» именно в рамках концепций системного анализа. В силу этого технологические эксперименты и их анализ не могут быть заменены классическими коллоидно-химическими и физико-химическими лабораторными экспериментами.

Литература

1. *Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В.* Коагуляция в технологии очистки природных вод. — М.: Научное издание, 2005. — 576 с.
2. *Лукашева Г. Н., Буткевич Д. М.* К систематизации результатов сравнительных испытаний коагулянтов при очистке природных вод.
3. *Гумен С. Г., Дариенко И. Н., Евельсон Е. А., Русанова Л. П.* Применение современных химических реагентов для обработки маломутных цветных вод // Водоснабжение и санитарная техника. — 2001. — № 3.
4. *Сорениссон О.* Полиалюмохлорид — современный флокулянт для водоочистки// Водоснабжение и санитарная техника. — 2001. — № 3.
5. *Константинов Д. В., Помосова Н. Б., Татура А. Е., Снигирев С. В.* Изучение эффективности новых отечественных реагентов на водопроводной станции г. Сарапула // Водоснабжение и санитарная техника. — 2003. — № 9.
6. *Линевич С. Н., Нарочная В. М., Гетманцев С. В.* Улучшение водоподготовки на водопроводе. Новочеркасская ГРЭС — пос. Донской // Водоснабжение и санитарная техника. — 2004. — № 9.
7. *Гетманцев С. В., Линевич С. Н., Казанов Л. С.* Коагуляционная водообработка на Таманском групповом водопроводе // Водоснабжение и санитарная техника. — 2004. — № 9.
8. *Бутко А. В., Кургаев Е. Ф., Михайлов В. А., Лысов В. А.* Исследование пневматического перемешивания коагулированной воды с целью хлопьеобразования // Химия и технология воды. — 1991. — Т. 13. — № 4.
9. *Ланге Л. Р., Вагина М. П., Михеева Г. Ф.* Подбор высокоэффективных реагентов для очистки питьевой воды г. Новокузнецка // Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. Кемерово, 1999.
10. *Гридасов В. В., Вагина М. П., Ланге Л. Р.* Реагенты, применяемые на водоочистных сооружениях г. Новокузнецка для очистки питьевой воды // Труды VI Научно-практической конференции «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность». Кемерово, 2004.

Ресурсы сырья для производства маловязких смазочно-охлаждающих жидкостей

Т. Н. Шабалина, В. А. Тыщенко, Н. А. Плешакова, С. Е. Сенчило,
Н. А. Шейкина, И. И. Занозина, Т. В. Тюрина
ОАО «Средневолжский институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск

Смазочно-охлаждающие технологические составы (СОТС) или смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) широко применяются в машиностроении при обработке металлов и предназначены для отвода тепла, удаления стружки и шлама из зоны обработки, уменьшения износа режущего инструмента, штампов, валков, обеспечения требуемого качества обработанной поверхности.

К эксплуатационным свойствам СОЖ предъявляются следующие основные требования:

1) технологические свойства: стойкость режущего инструмента, производительность процесса обработки, качество обработанной поверхности деталей и др. ;

2) экономическая эффективность применения в сравнении с ранее применявшимися СОЖ: стоимость, срок службы, затраты на транспорт, хранение, приготовление, регенерацию и утилизацию;

3) соответствие экологическим требованиям.

В настоящее время потребность промышленных предприятий в экологически чистых маловязких СОЖ велика, в частности, в таких отраслях промышленности, как машиностроение, металлургия, авиационная и др.

Сферы эффективного использования маловязких масел (СОЖ, СОТС) обширны. Наибольшая потребность связана с процессами:

• смазки и охлаждения различных узлов металлорежущих станков;

• передачи усилий в гидравлических системах;

• обеспечения финишных операций при металлообработке: шлифовании, хонинговании, полировании, мойке и др.

Однако фактические объемы выпуска и использования маловязких СОЖ пока ограниченны по двум причинам:

• недостаток финансовых ресурсов предприятий (или их неудовлетворительное использование), в результате чего широко применяются заменители СОЖ — продукты низкого качества, неэффективные, неэкологичные и пожароопасные типа керосина, дизельного топлива и их смесей с индустриальными маслами;

• недостаточная информация о достоинствах маловязких СОЖ: безопасности, эффективности использования, хороших смазочных и охлаждающих свойствах.

При создании масляных СОЖ необходим рациональный выбор основы, так как ее вязкость и групповой углеводородный состав оказывают существенное влияние на эксплуатационные свойства жидкости и процесс обработки металлов.

Для основы маловязких масляных СОЖ требуются:

• вязкость кинематическая при 20°С в пределах 2,5–16 мм^2/с;

• высокая глубина очистки от смол, полициклических аренов и сернистых соединений;

• низкая летучесть и повышенная температура вспышки, обеспечивающие взрыво- и пожаробезопасность продуктов.

В настоящее время предприятиями России выпускаются следующие виды маловязких СОЖ:

• рабочие жидкости для обработки металлов РЖ-3 и РЖ-8;

• масла индустриальные И-Л-С-3, И-Л-С-5 и И-Л-С-10.

Маловязкие масла и технологические жидкости по своему фракционному составу являются промежуточными продуктами между концевыми фракциями дизельных топлив и начальными нефтяных базовых масел.

Исследования топливных фракций, проведенные в конце 70-х и начале 80-х годов XX столетия КФ ВНИИ НП (ОАО «СвНИИ НП»), показали, что наиболее насыщенными циклоалкановыми углеводородами являются топливо Т-6 и остатки от его производства. Была изучена возможность использования данных продуктов в качестве основ маловязких масел и рабочих жидкостей и экспериментальным путем установлен оптимальный углеводородный состав рабочих жидкостей для электроэрозионной обработки деталей:

• соотношение алканов и циклоалканов (1:1);

• содержание аренов — до 5,5% мас.

Результаты исследований влияния углеводородных групп различной молекулярной массы на основные технологические показатели процесса электроэрозионной обработки и определение их оптимальной концентрации легли в основу разработки двух новых рабочих жидкостей (РЖ-3 и РЖ-8) для электроэрозионных станков малой, средней и большой мощности.

В период 1983–1988 гг. для холодного проката алюминиевого листа широко применялась жидкость РЖ-3 производства Салаватского НХК, обеспечивая необходимое качество проката. Начиная с 1989 г. Салаватский НХК данную жидкость не вырабатывает, а производство жидкости РЖ-2,5»А» («Лукойл-ВНП», по технологии Шеврон) очень ограниченно из-за периодичности процесса и неудовлетворительной работы блоков ректификации.

В последнее время рабочую жидкость РЖ-3 в ОАО «АНХК» получали из гидрогенизата процесса гидрокрекинга вакуумного дистиллята по технологии, утвержденной в 2001 г. (I вариант).

Работами, проведенными в НИЛ ЦТИК ОАО «АНХК» (сентябрь 2004 г. — февраль 2005 г.) была показана возможность получения РЖ-3 по ТУ 38.101964–83 с изм. 1,2 из гидрогенизата смесевого сырья (II вариант) (табл 1).

Исследования показали, что рабочие жидкости РЖ-3, полученные а ОАО «АНХК», отличаются от основ СОЖ Волгоградского НПЗ и фирмы Shell по суммарному содержанию алканов: 30,5–28,0 против 41,5 и 59,9% мас., циклоалканов: 67,7–68,9 против 35,4 и 38,9% мас., соответственно.

Установлено также, что рабочие жидкости РЖ-3, полученные в ОАО «АНХК» по I и II

Табл. 1. **Физико-химические показатели некоторых продуктов ОАО «АНХК» и маловязких СОЖ**

Показатель	Экологически чистое дизельное топливо	Оттон трансформаторного масла	Фракция из остатка гидрогенизата	Жидкость РЖ-3 по ТУ 38.101964-83 с изм. 1-5	Жидкость РЖ-8 по ТУ 0253-041-00151911-2007	Масло И-Л-С-3	Масло И-Л-С-5
						ТУ 38.401196-99	ТУ 38.1011191-97
Внешний вид	Бесцветные прозрачные жидкости	Бесцветная прозрачная жидкость	Светлая прозрачная жидкость	Бесцветная прозрачная жидкость	Светлая прозрачная жидкость	Однородная прозрачная жидкость	Однородная прозрачная жидкость
Вязкость кинематическая, мм²/с:							
при 20°С	2,94	3,12	6,92	Не более 3,0	6,0-7,5	–	–
при 40°С	–	–	–	–	Не нормируется, определение обязательно	Не более 3,5	4,1-5,1
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	82	82	132	Не ниже 80	Не ниже 120	Не ниже 90	Не ниже 110 (в откр. тигле)
Температура застывания, °С	–50 дв.	–30 дв.	–12	Не выше –20	Не выше –10	Не выше –15	Не выше –15
Массовая доля серы, %	0,002	0,005	0,0006	Не более 0,03	Не более 0,001	Не более 0,4	Не более 0,9
Массовая доля ароматических углеводородов, %	3,72	1,04	–	Не более 5,5	5,5	–	–
Кислотное число, мг КОН/г жидкости (масла)	0,002	Отсутствие	–	Не более 0,005	Не более 0,03	0,5-1,5	Не более 1,0
Йодное число, г йода на 100 г масла	Отсутствие	Отсутствие	0,03	Не более 0,5	–	–	–
Коксуемость, %, мас.	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Не более 0,05	–	Не нормируется, определение обязательно
Содержание механических примесей и воды, % мас.	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
Испытание на медной пластинке, 100°С, 3 ч	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.

Табл. 2. **Групповой углеводородный состав продуктов ОАО «АНХК» и маловязких СОЖ**

Углеводороды	Экологически чистое дизельное топливо	Отгон трансформаторного масла	Фракция из остатка гидрогенизата	Жидкость РЖ-3 по ТУ 38.101964-83 с изм. 1-5	Жидкость РЖ-8 по ТУ 0253-041-00151911–2007
Содержание углеводородов, % мас.:					
н-алканы	11,3	5,1	31,7	5,1	13,0
изоалканы	16,7	25,4		25,4	25,3
циклоалканы	68,9	67,7	66,0	66,7	59,5
арены	3,2	1,8	2,3	2,8	2,2

вариантам, содержат в несколько раз меньше ареновых углеводородов, чем основа СОЖ Волгоградского НПЗ: 1,8 и 3,2% против 20,0% мас., соответственно.

На основе рабочей жидкости РЖ-3, полученной с установки 209 (по варианту III), была приготовлена технологическая смазка СТАЛ-2,5 «А» для холодной прокатки алюминиевой ленты в ОАО «Самарский металлургический завод».

Жидкость РЖ-3 производства ОАО «АНХК» наиболее подходит как компонент основы для холодного проката алюминиевого листа, в том числе баночной ленты толщиной 0,28 мм, используемой в пищевой промышленности.

Технология получения основы рабочей жидкости РЖ-8 ОАО «АНХК» включает следующие стадии:

• гидрирование смеси газойля вторичных процессов и прямогонных дизельных фракций на блоках высокого давления;

• отдувку от сероводорода, защелачивание и водную отмывку полученного гидрогенизата;

• атмосферно-вакуумную ректификацию с выделением основы рабочей жидкости РЖ-8.

С целью расширения сырьевой базы производства СОЖ была проведена работа по исследованию различных продуктов ОАО «АНХК», которые ранее использовались в качестве компонентов топлив, а также экологически чистого дизельного топлива.

В качестве перспективных компонентов маловязких СОЖ исследовались следующие образцы рабочих жидкостей различного назначения и качества, выпускаемые в промышленном масштабе, которые могут быть заказаны, получены и использованы в конкретных процессах металлообработки: экологически чистое дизельное топливо, отгон производства трансформаторного масла, фракция остатка гидрогенизата. Физико-химические показатели данных продуктов приведены в табл. 1.

Данные по групповому углеводородному составу приведены в табл. 2.

Из приведенных данных следует, что образцы экологически чистых дизельных топлив соответствуют большинству требований ТУ 38.101964–83 и могут быть использованы в качестве основного компонента жидкости РЖ-3, применяемой для операций механообработки (шлифование, хонингование и др.) жидкого диэлектрика в процессе электроэрозионной обработки металлов, а также в качестве основы смазок СТАЛ-3; СТАЛ-3М, предназначенных для холодного проката алюминиевой ленты.

Следует отметить возможность применения отгона производства трансформаторного масла в качестве СОЖ на операциях хонингования, механообработки и как основы для маловязкого масла И-Л-С-3.

Показано, что фракция остатка гидрогенизата по своим физико-химическим показателям полностью соответствует рабочей жидкости РЖ-8 ОАО «АНХК» и может применяться в качестве компонента при производстве данной жидкости, а также компонента основы масла И-Л-С-5.

Таким образом, проведенные исследования позволяют существенно расширить ресурсы сырья и улучшить качество СОЖ, применяемых в машиностроении, металлургии и механосборочных производствах, ориентированных на экспорт отраслей.

Защитная эффективность продуктов очистки отработавших масел в условиях электрохимической коррозии стали

В. И. Вигдорович, В. Д. Прохоренков, Л. Г. Князева
Тамбовский государственный технический университет,
ГНУ «ВИИТиН»

Разработка антикоррозионных составов на масляной основе развивается в нескольких направлениях:

• создание материалов с малым числом функциональных присадок, когда добавки способны одновременно выполнять функции ингибитора коррозии, загустителя, антиоксиданта, пластификатора и т. д. В идеале такие составы содержат два технологических компонента — масло как связующее и полифункциональную присадку [1]. Исследования последних 5–10 лет показали, что подобный подход вполне реален [1–3] и экономически целесообразен [4];

• разработка защитных составов с использованием в качестве связующих [5, 6] или полифункциональных присадок [7] побочных продуктов различных производств. Такой подход, как правило, позволяет решить комплекс региональных экологических проблем, связанных, в частности, с нецелесообразностью утилизации отработавших продуктов. Подобным решением вопроса, например, является замена товарных масел как связующих в антикоррозионных материалах на отработавшие, обогащенное в процессе эксплуатации продуктами окисления углеводородов (нормальных и циклопарафинов) и характеризующиеся повышенной ингибирующей способностью в условиях атмосферной коррозии металлов [5, 6]. Не менее важной задачей является и разработка теоретических основ защитной способности таких составов, как правило, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью, препятствующей ионизации потенциальных электролитов, более эффективных смачивателей, нежели вода (по отношению к гидрофильным металлам типа углеродистой стали). Такая ситуация ставит под сомнение наличие двойного электрического слоя на границе металл / жидкая (углеводородная) фаза и вообще возможность протекания электрохимической коррозии металлических конструкционных материалов в подобных условиях. Если это так, то необходимо пересматривать возможные механизмы атмосферной коррозии металлов, протекающей в присутствии масляных пленок.

• защитные, наполненные функциональными присадками масляные композиции, как правило, представляют собой дисперсные системы (мицеллярные или псевдомицеллярные, либо эмульсионные типа вода в масле в присутствии заметных количеств воды). В таких условиях необходимо понять, как ведет себя дисперсная фаза, в частности, способная выступать в качестве адсорбента. Иначе говоря, выполняют ли функции замедлителей коррозии адсорбированные мицеллы либо капли эмульсии (обогащенные ПАВ — стабилизатором) или происходит их разрушение в процессе адсорбции, например, за счет выделения энергии в экзотермической реакции взаимодействия вещества с поверхностью. Тогда ингибиторы коррозии (как правило, ПАВ) должны перераспределяться между металлической поверхностью (адсорбция) и углеводородной, а если все же есть прослойка воды, то и водной фазами (абсорбция).

Целью настоящей работы явилось рассмотрение ряда поднимаемых выше вопросов, в том числе исследование ингибирующих свойств остаточных продуктов очистки и отработавших масел (ПООМ) и интерпретация возможных особенностей протекания электродных процессов как обязательных составляющих атмосферной коррозии металлов по электрохимическому механизму.

Дополнительно отметим, что создание антикоррозионных материалов на базе отработавших моторных масел (ММО) и ПООМ перспективно для обеспечения, в частности, сельского товаропроизводителя любой формы собственности доступными составами. Это представляет собой важную самостоятельную задачу, тесно связанную с реализацией малоотходных технологий получения и применения нефтепродуктов.

Особенности методики эксперимента следующие. Согласно работе [8], из ММО выделены асфальтогеновые кислоты, асфальтены, нейтральные смолы и масла. Содержание воды в ПООМ оценивали по Дину — Старку (ГОСТ 2477–65), механических примесей и зольности, соответственно, по ГОСТ 6370–83 и 1461–59,

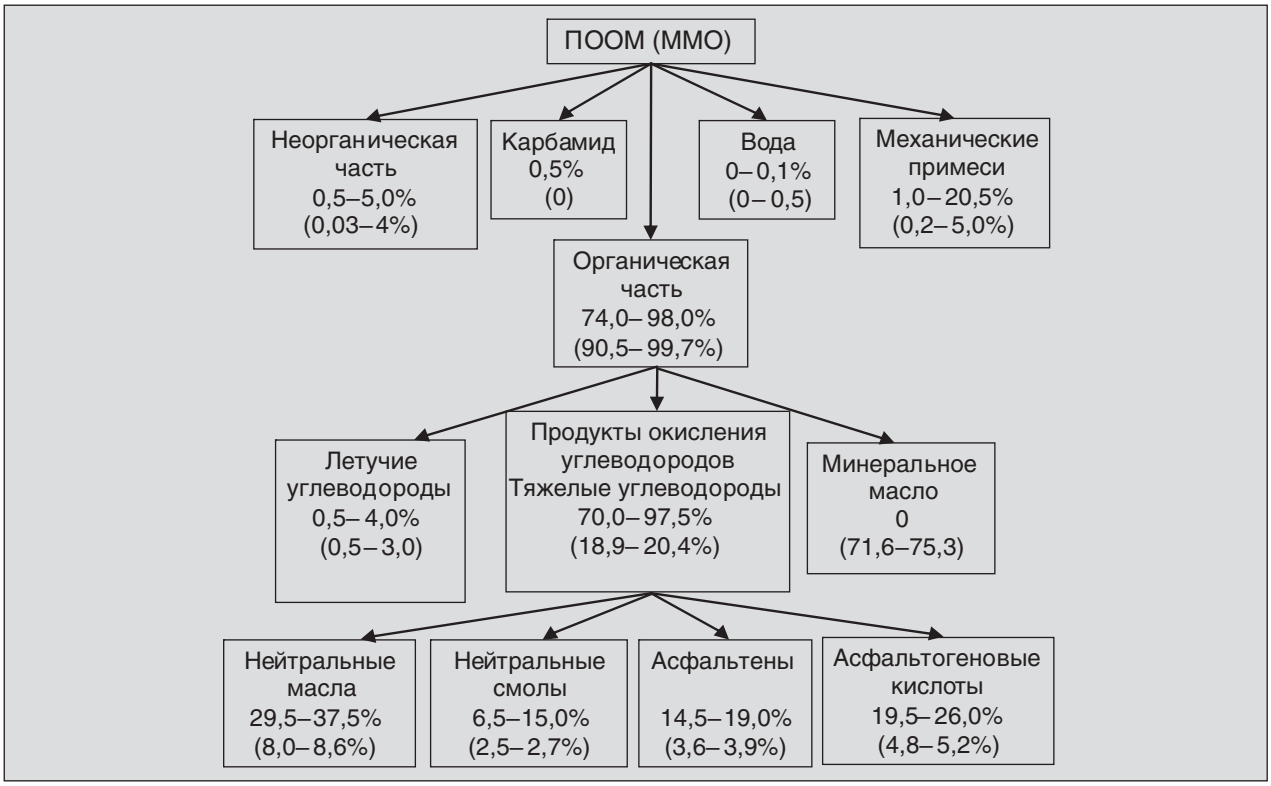


Рис. 1. **Фракционный состав ПООМ, получаемых из ММО (в скобках приведены данные для ММО)**

карбамида — по пересчету находящегося в маслах общего азота [8].

Как и следовало ожидать, основную фракцию ПООМ и исходного ММО составляют тяжелые углеводороды (70–97,8% мас.), асфальтогеновые кислоты (20–26% мас.), асфальтены (15–16% мас.) (рис. 1).

Для выяснения влияния физико–химических свойств защитных пленок на особенности протекания парциальных электродных реакций измеряли вязкость композиции — кинематическую посредством визкозиметра типа Оствальда по ГОСТ 33–82 (100°С) или условную при пониженных температурах с использованием ВЗ-4. Работу адгезии к стальной поверхности оценивали посредством измерения импульса силы отрыва стального диска (ϕ = 16 см, h = 4 мм, масса 0,54 кг), краевые углы смачивания — по работе [9].

Защитную эффективность ПООМ характеризовали, используя метод внешней электрохимической поляризации рабочего стального (Ст3) электрода площадью 1 см^2, армированного в оправку из отвержденной эпоксидной смолы. Измерения проведены в 0,5 М NaCl с использованием потенциостата П5827м. Вспомогательный электрод — гладкая платина, сравнения — хлоридсеребряный насыщенный. Потенциалы (E), наблюдаемые в потенциостатическом режиме, пересчитаны на стандартную водную водородную шкалу. Шаг изменения потенциала (Е) — 20–40 мВ, выдержка на каждой точке 2–5 мин (до установления постоянства Е или малой скорости его изменения). Пересчет с электрохимических на весовые единицы скорости коррозии проведен по формуле $K = \gamma\, i_{кор}$, где K — скорость в г/(м^{2}ч), $i_{кор}$ — плотность тока коррозии, получаемая экстраполяцией поляризационных кривых на $E_{кор}$, γ — электрохимический эквивалент Fe (II), равный 1,04 г/(А-ч).

Поляризационные измерения проведены в двух вариантах: под пленкой исследуемой композиции фиксируемой толщины (16–18 мкм, гравиметрическая оценка) и после нанесения защитной пленки и ее последующего смыва (для выяснения наличия эффекта последействия).

Физико-химические параметры составов на основе отработавшего ~500 мото-часов моторного масла М-10 $Г_2$(к) как функция концентрации ПООМ приведены в табл. 1.

При $t \geq 100$°С вязкость ПООМ соизмерима с таковой ММО, что обеспечивает их хорошую проникающую способность в узлы трения втулочно-роликовых цепей, проходящих ванну консервации, и поропроникновение при нанесении на окисленную поверхность. При снижении температуры составы формируют на металлической поверхности защитную пленку. Согласно экспериментам на четырехшариковой машине

Табл. 1. **Физико-химическая характеристика составов**

$C_{ПООМ}$ в ММО	Плотность материала, г/см³	Кинематическая вязкость, мм²/с (100°С)	Условная вязкость ВЗ-4 при 20°С, $с^{-1}$	Кислотное число, мг КОН/г	Щелочное число, КОН/г
0	0,85	12	30	0,8	2,2
10	0,85	20	38	0,9	3,1
30	0,85	50	77	1,4	4,1
50	0,87	80	98	6,5	6,8
70	0,90	180	165	8,4	8,7
90	0,92	> 200	300	10,4	10,0
100	0,95	> 200	500	11,6	12,1

трения КТ-2 [9] смазывающие свойства ПООМ соизмеримы с таковыми масел. В частности, диаметры пятна износа (2-часовые исследования) следующие, мм: ПООМ — 0,23, ММО — 0,26, свежее товарное М-10 $Г_2$(к) – 0,20.

Неполярные составы гораздо лучше смачивают поверхность углеродистой стали (Ст3), чем водные растворы (табл. 2).

Для чистых предельных углеводородов характерен краевой угол смачивания, вообще равный 0 (полное смачивание). По окисленной поверхности смачивание улучшается.

Углеводороды, товарные и отработавшие масла, а также композиции с ПООМ гораздо лучшие смачиватели, чем вода и концентрированные водные растворы электролита (NaCl). Можно полагать, что они должны вытеснять при нанесении стационарную водную поверхностную пленку и не допускать ее формирования при погружении металла в раствор электролита или попадании его на поверхность в иных условиях (орошение). Следовательно, в первом приближении, на границе углеводородная фаза/поверхность Ст3 не должен возникать двойной электрический слой (ДЭС) и невозможно протекание электрохимических реакций, связанных с переносом заряда через границу раздела фаз.

Тогда нельзя проводить и электрохимические измерения. Лишь при переходе к системам из водных вытяжек, представляющих собой эмульсии типа масло в воде, при достаточной их электропроводности такие измерения должны становиться возможными. Экспериментально в исследуемых условиях подобные выводы оказываются неверными. Дело в том, что проведение электрохимических измерений в их хорошо изученном варианте – внешняя поляризация постоянным током, при нанесении на поверхность электрода масляной пленки, в том числе и содержащей ПООМ, с высокой кинематической вязкостью — не представляет труда. Причем выполняются и все требования электрохимической кинетики. Рассмотрим эти вопросы более подробно.

Стационарный потенциал стали Ст3 в 0,5 М NaCl составляет 0,415 В (рис. 2) и возрастает до –0,385 В при нанесении пленки товарного М-10 $Г_2$(к).

Одновременно замедляется анодная и ускоряется катодная реакции. Их скорость в кинетической области экспоненциально связана с потенциалом электрода (рис. 2). Оба эффекта вызывают рост $E_{кор}$, но так как снижается ток коррозии, то лимитирующим является второй процесс. Присутствие масляной пленки снижает величину предельного катодного тока (рис. 2, кривая), но практически не изменяет тафелевского наклона анодной поляризационной кривой.

Табл. 2. **Краевые углы смачивания поверхности углеродистой стали Ст3**

Природа жидкой фазы	$C_{ПООМ}$, % мас.	Углы смачивания поверхности, °	
		чистая	окисленная
Дистиллированная вода	–	77	–
0,5 М NaCl	–	73	–
н-Гептан	–	0	–
И-20 А	–	11	0
М-10 $Г_2$ (к)	–	12	0
ММО	Отсутствует	12	0
	10	13	0
	30	13	0
	50	14	0
	70	14	0
	80	15	0
	90	17	2
	100	20	4
Водные вытяжки ММО	–	58	–
ПООМ	–	67	–

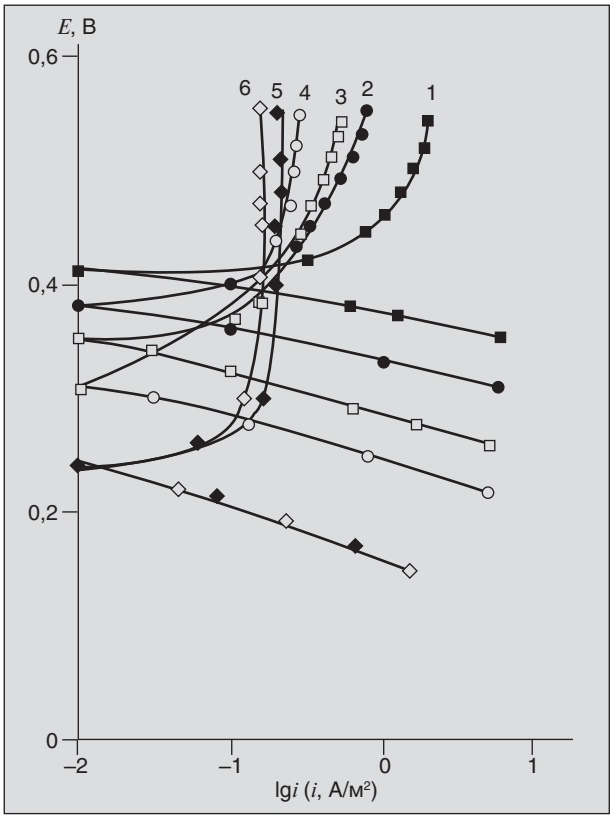


Рис. 2. **Поляризационные кривые на стали Ст3, покрытой защитными композициями, в 0,5 М NaCl: 1 — покрытие отсутствует; 2 — свежее масло М-10Г$_2$(к); 3 — масло М-10Г$_2$(к), отработавшее 300 мото-час; 4 — масло М-10Г$_2$(к), отработавшее 1000 мото-часов; 5 — ПООМ (100%); 6 — асфальто-смолистые вещества (100%) (комнатная температура, воздушная атмосфера, неподвижный электрод)**

Величина $\partial E/d\lg i_a \approx 0{,}045$–$0{,}050$ В, i_a — скорость анодной реакции. Следовательно, сталь корродирует в активном состоянии. Наличие протяженного тафелевского участка на анодной поляризационной кривой указывает на отсутствие заметной величины омической составляющей потенциала, т. е. электрическое сопротивление защитной пленки невелико и выполняются закономерности электрохимической кинетики.

Пленка М-10 Г$_2$(к), отработавшего ~300 мото-часов, еще в большей мере уменьшает величину предельного катодного тока восстановления растворенного кислорода. Другие катодные процессы в исследуемых условиях практически невозможны. Кинетические параметры анодной ионизации не меняются (табл. 3), уменьшается лишь собственно скорость реакции ионизации стали, величина $\partial E/d\lg i_a$ остается практически неизменной. Еще в большей мере эти эффекты проявляются при использовании защитной пленки на основе масла, работавшего ~1000 мото-часов (рис. 2, кривая 4). Замена ее на ПООМ (рис. 2, кривая 5) и далее на асфальто-смолистые вещества (рис. 2, кривая 6) практически не изменяет кинетических закономерностей электродных реакций, хотя кинематическая вязкость защитных составов многократно возрастает, т. е. должен уменьшаться коэффициент диффузии растворенного кислорода через углеводородную фазу.

Между тем величина предельного катодного тока, контролируемая диффузией, меняется слабо (рис. 2, кривые 4–6). Так, при замене защитной пленки из ММО на ПООМ, когда условная вязкость возрастает в 16,7 раза, плотность предельного катодного тока по кислороду (ППКТ) не только не понижается, а, напротив, возрастает в 2 раза (табл. 3). Нанесение пленки ПООМ вместо масла М-10Г$_2$(к) также приводит к странным на первый взгляд результатам: условная вязкость повышается в 22 раза, а ППКТ в 33 раза. Таким образом, отсутствует связь между эффективным коэффициентом диффузии молекулярного кислорода и динамической вязкостью, пусть и в виде ее условного значения. Анализ данных табл. 3 показывает, что подобная картина носит общий характер, по крайней мере, в случае исследованных защитных композиций. Скорость анодного процесса при переходе от ПООМ к асфальто-смолистым веществам вообще не претерпевает изменений, хотя можно было ожидать существенных затруднений отвода продуктов анодного окисления стали. Такая картина не укладывается в рамки требований уравнений Фика. Между тем, расчеты скорости коррозии стали из данных электрохимических измерений привели к следующему: К в присутствии пленки ПООМ — $2\cdot10^{-2}$ г/(м^{2}ч), ММО — 0,06 г/(м^{2}ч). Без покрытия К составляет 10^{-1} г/(м^{2}ч). Таким образом защитная эффективность покрытия Z в первом случае составила 80%, во втором — 40% (расчет по формуле Z, % = 100 ($K_0 - K_3$)/K_0, где K_0 и K_3 — соответственно скорости коррозии незащищенной и защищенной стали).

Для изучения защитной эффективности асфальтенов и асфальтеновых кислот, представляющих собой порошок черного цвета в первом случае и белые хлопья — во втором, использовали свежее товарное масло М-10 Г$_2$(к), в которое их вводили при нагревании. Присутствие 5 мас. % асфальтенов увеличивает $E_{кор}$ стали на 0,035 В, величина $i_{пред}$ катодной реакции снижается в 1,1 раза, тогда как кинематическая вязкость (ν) повышается в 1,3 раза. Добавка к М-10 Г$_2$ (к) 5% мас. асфальтогеновых кислот,

Табл. 3. **Результаты электрохимических измерений на стали, покрытой пленками исследуемых композиций в 0,5 М NaCl при комнатной температуре**

Природа защитного покрытия	Толщина пленки, мкм	$-E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м²	$K_э \cdot 10^{-3}$, г/м²·ч	$t_{пред}$, А/м²	Условная вязкость ВЗ-4 при 20°С, с⁻¹
ММО	16	0,315	0,06	0,624	0,040	30
Свежее М-10 $Г_{2(к)}$	15	0,385	0,09	0,936	0,70	25
ПООМ	10	0,255	0,02	0,208	0,021	500
Нейтральные смолы	10	0,300	0,05	0,520	0,026	500
Нейтральные масла	12	0,315	0,08	0,832	0,220	400
М-10$Г_2$(к)+5% мас. асфальтены	16	0,350	0,07	0,728	0,630	33
М-10$Г_2$(к)+5% мас. асфальтеновые кислоты	15	0,390	0,09	0,936	0,750	25
Сталь без покрытия		0,415	0,1	1,040	–	

выделенных из ММО либо ПООМ, не изменяет $E_{кор}$ и $i_{кор}$ стали (см. табл. 3), хотя ν изменяется достаточно заметно.

Нанесение защитной пленки на базе нейтральных смол увеличивает $E_{кор}$ до –0,300 В, в большей мере затормаживается анодная реакция и снижается $i_{пред}$ катодного процесса, который по прежнему стимулируется в кинетической области. Z составляет 50%. Таким образом, по торможению скорости коррозии стали наблюдается ряд:

ПООМ > нейтральные смолы > ММО.

Отметим, что карбамид, присутствующий в ПООМ, как остаточный продукт, используемый при осветлении ММО, мало влияет на кинетику изучаемых электрохимических реакций за счет, вероятно, его ограниченной растворимости в М-10 $Г_2$(к).

Отработавшее моторное масло и продукты его очистки обладают значительным эффектом последействия (рис. 3, кривые 4–8).

При использовании защитных составов, содержащих 50 и 70% мас. ПООМ в ММО, отработавшем 300 мото-часов, $E_{кор}$ возрастает на 0,09 и 0,15 В, соответственно (табл. 4), предельный катодный ток по кислороду уменьшается в 1,2 и 1,5 раза, тогда как кинематическая вязкость возрастает в 3,3 и 5,3 раза.

Вновь отсутствует однозначная связь между предельным катодным током по кислороду, с одной стороны, и кинематической вязкостью составов и коэффициентом диффузии O_2 — с другой, причем величина $\partial E/d\lg i_a$ остается в пределах 0,055 ± 0,010 В. Скорости коррозии и особенно защитное действие составов, полученные из электрохимических измерений и весовых испытаний, удовлетворительно согласуются, следовательно, коррозия протекает исключительно по электрохимическому механизму.

Важно отметить, что нанесение на стальную поверхность пленок составов с кинематической вязкостью более 200 мм²с⁻¹ даже при 100°С (в

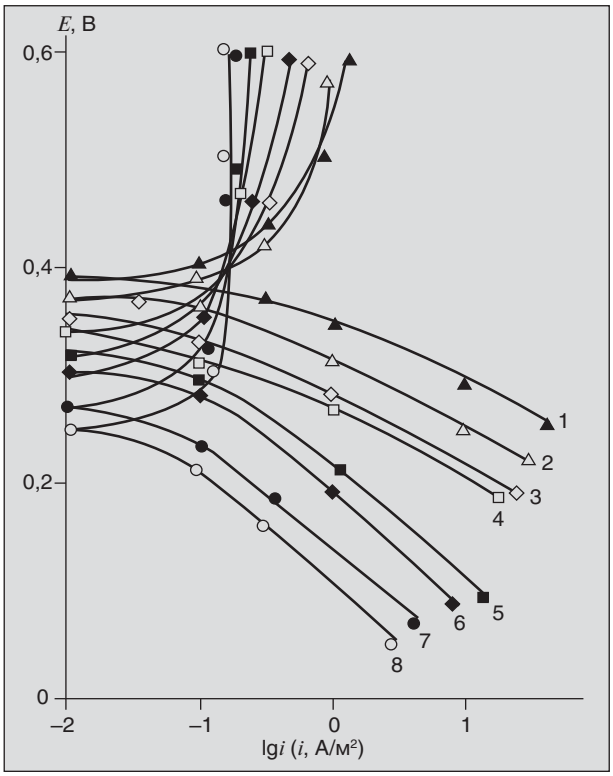


Рис. 3. **Поляризационные кривые стали Ст.3, покрытой защитными композициями, в 0,5 М NaCl: 1 – свежее масло М-10$Г_2$(к); 2 — М-10Г2(к) + карбамид; 3 — М-10$Г_2$(к) + асфальтены; 4 — нейтральные смолы; 5 — нейтральные смолы после смыва защитной композиции; 6 — нейтральные масла; 7 — ПООМ; 8 — ПООМ после смыва защитной композиции**

Табл. 4. **Влияние концентрации ПООМ в защитных пленках на основе ММО на скорость коррозии и $E_{кор}$ стали в 0,5 М NaCl при комнатной температуре**

$C_{ПООМ}$, % мас. в ММО	$K_Г$*, г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$ / Z, %	$K_Э$ **, г·м$^{-2}$ ч$^{-1}$/ Z, %	$-E_{кор}$, В	$t_{пред}$, А/м^2	ν, с$^{-1}$
–	0,0290 / 66	0,0380 / 62	0,31	0,040	30
50	0,0150 / 82	0,0170 / 83	0,32	0,033	98
70	0,0075 / 90	0,0146 / 87	0,30	0,026	160
100	0,0012 / 98	0,0041 / 96	0,26	0,021	500
Без покрытия	0,0850 / –	0,1 / –	0,41	0,212	–

* Скорость коррозии, рассчитанная из весовых испытаний (продолжительность – 336 ч).
** Скорость коррозии, рассчитанная из электрохимических испытаний.

частности, 90% мас. ПООМ в ММО и индивидуальные ПООМ) не препятствует протеканию со значительной скоростью катодной и анодной реакции.

Следует также учесть, что как катодный, так и анодный процессы при коррозии стали протекают с участием воды в качестве реагента. В случае ионизации металла это связано с переходом через границу раздела фаз его гидратированных ионов. Следовательно, не только на межфазной границе существует двойной электрический слой, но и подвод воды в зону реакции протекает беспрепятственно. Такую ситуацию невозможно интерпретировать посредством диффузии H_2O непосредственно через масло, так как истинная растворимость воды в нем ничтожна. Указанные экспериментальные факты:

• наличие ДЭС на межфазной границе и, следовательно, полимолекулярной пленки влаги на металлической поверхности в условиях значительно меньшей смачивающей способности H_2O, нежели углеводородов нефти;

• отсутствие связи между величинами $i_{пред}$ и динамической вязкостью защитных составов;

• достаточно облегченный подвод воды к корродирующей поверхности указывает, что природа наблюдаемых явлений связана с наличием несплошностей в масляной фазе.

Такой подход хорошо согласуется с представлениями, развитыми в работе [10], согласно которым внешняя целостность жидкого тела до некоторой степени является кажущейся. В самом деле, оно пронизано множеством поверхностей раздела, которые спонтанно исчезают в одних местах, одновременно возникая в других, образуя в каждый данный момент совокупность микрополостей. Их возникновение и исчезновение — результат флуктуаций плотности, связанных с тепловым движением [10]. Такие несплошности помимо трещин, дырок [10] следует представить в виде каналов сложной формы, пронизывающих защитную пленку. Одни из них проходят через нее насквозь. Другие являются тупиковыми и исчезают, не достигая металлической поверхности, либо сливаются со сквозными. Отличительной особенностью каналов является их стохастическое схлопывание и образование вновь с высокой частотой. Одновременно, суммарное сечение несплошностей остается практически постоянным, на что указывают исследования подачи воды к поверхности водопоглотителя (P_2O_5 и др.) через слой углеводородной фазы фиксированной толщины. Доказательством высказанного вывода является постоянство во времени (τ) величины $dm/d\tau$, где m — масса поглощенной воды. Такая ситуация приводит к тому, что в результате высокочастотных процессов исчезновения и возникновения каналов начинают работать практически все сечения защитной пленки и вся поверхность металлической фазы. Каналы заполняются водой или раствором электролита, чему дополнительно способствует снижение давления насыщенного пара H_2O в капиллярах по сравнению с гладкой поверхностью. Пронизывающие пленку несплошности упираются в металлическую поверхность, создавая ДЭС, который, благодаря высокочастотным процессам, видимо, распространяется на всю площадь металлической фазы. За счет подобной структуры в растворах электролитов защитные масляные пленки становятся электропроводящими, в результате чего омическая составляющая при измерении потенциала не превышает величины ошибки эксперимента и становится возможным проведение электрохимических измерений.

Высокая степень эффекта последействия обусловлена прочностью адгезионных взаимодействий на границе раздела металл / углеводородная фаза. Подвод кислорода к корродирующей поверхности также, видимо, обусловлен его растворимостью в капиллярной жидкости. Снижение интегральной площади (ΣS) сечения капилляров (каналов) с изменением состава защитной пленки, естественно, меняет и величину плотности предельного катодного тока по

кислороду. Причем в одних случаях ΣS растет с введением полифункциональных присадок, в других — падает. Соответствующим образом изменяется и величина $i_{пред}$.

Подводя итоги, следует считать, что продукты очистки отработанных моторных масел, а также их композиции с маслами являются эффективными защитными составами в условиях атмосферной коррозии. Их действие обусловлено торможением анодной реакции при протекании коррозии по электрохимическому механизму под барьерной масляной пленкой. Закономерности электрохимической кинетики выполняются благодаря структуре защитной пленки, пронизанной капиллярами, заполненными раствором электролита (коррозионной средой).

Литература

1. *Вигдорович В. И., Прохоренков В. Д.* — Техника в сельском хозяйстве. — 1995. — № 6. — С. 24–25.
2. *Вигдорович В. И., Прохоренков В. Д., Сафронова Н. В.* — Защита металлов. — 1995. — Т. 31. — № 6. — С. 39–44.
3. *Вигдорович В. И., Сафронова Н. В., Шель Н. В.* — Защита металлов. — 1996. — Т. 32. — №1. — С. 56–60.
4. *Шель А. В., Вигдорович В. И., Поздняков А. П.* — Химия и химическая технология. — 1999. — Т. 42. — № 4. — С. 128–134.
5. *Вигдорович В. И., Прохоренков В. Д., Князева Л. Г.* — Практика противокоррозионной защиты. — 2005. — №4(38). — С. 50–56.
6. *Вигдорович В. И., Таныгина Е. Д., Петрова О. С.* — Химия и химическая технология. — 2004. — Т. 47. — №2. — С. 141–146.
7. *Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В., Поздняков А. П.* Научные основы, практика создания и номенклатура антикоррозионных консервационных материалов. — Тамбов: Изд.-во ТГУ, 2001. — 193 с.
8. *Дияров И. Н., Баглуева И. Ю., Садыков А. Н., Солодова Н. Л.* Химия нефти: Учеб. пособ. для вузов. — Л.: Химия, 1990. — 240 с.
9. *Петрашев А. И., Прохоренков В. Д.* — Практика противокоррозионной защиты. — 2003. — №1. — С. 26–29.
10. *Туманян Б. П.* Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.

Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Книга посвящена применению топлив, масел, специальных жидкостей. Приводится обширный справочный материал по их характеристикам и эксплуатационным свойствам. Изложены принципы создания и эксплуатации двигателей.

Книга адресована широкому кругу читателей.

М.: Издательство «Техника», 2003. — 464 с.

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

ИЗВЕСТИЯ

Российской академии естественных наук

РАЕН

Экспериментальное исследование энергии пульсирующих потоков для повышения эффективности разрушения горных пород при бурении скважин

Р. С. Яремийчук, Я. Н. Фемяк, В. Р. Возный
Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа

При единичном акте разрушения породы на образование трещины расходуется только 8–12% подведенной энергии, для полного достижения трещины конечной глубины (и с частичным деформированием урезанного конуса) необходимо затратить еще 10–12%, а для скалывания консоли — 6–8% общей энергии. Остальные 68–76% энергии расходуются на раздавливание урезанного конуса, упругой деформации пространства и скалывающихся частиц, трение на поверхностях и т. д. Максимальную часть подведенной энергии составляет энергия упругой деформации породы, которая практически не принимает участия в образовании объема разрушения. Современный процесс разрушения породы буровым долотом с энергетической точки зрения является крайне неэффективным. Снизить энергетические затраты можно только тогда, когда будут созданы условия для одновременного разрушения ядра и разделяющей консоли, снижения модуля упругости породы в зоне разрушения, снижения упругих деформаций, а также направленного развития магистральных трещин. Известные нам сегодня технологии и технические средства разрушения горных пород при бурении исчерпали свои потенциальные возможности. Академик РАН профессор Р. Ф. Ганиев предложил использовать пульсационно-волновые технологии для воздействия на призабойную зону скважин с целью интенсификации потока флюидов из пласта. Сущность этого метода состоит в том, что с помощью специальных устройств-пульсаторов в жидкости создаются импульсы давлений различной частоты и амплитуды. Эти технологии развиты в дальнейшем в работах Л. Х. Ибрагимова. Применительно к бурению скважин в России опубликован ряд работ на эту тему [1, 2], а в последние годы в Украине опубликованы результаты исследований кавитационных явлений в работах [3–5]. Механизм формирования импульсов давления связан с высокой энергией скоростных пульсирующих турбулентных струй в каналах и насадках пульсирующего устройства. Одним из механизмов возникновения пульсации являются вихревые камеры, в которых при прохождении рабочей жидкости выделяются из нее пузырьки газа, а на выходе из камеры при прохождении жидкости через конфузор эти пузырьки под воздействием внешнего давления лопаются. Время существования каверн и газовых пустот определяется скоростным напором жидкости на выходе из вихревой камеры. Таким образом, принцип работы вихревых генераторов базируется на создании вращающегося потока жидкости. При высокой скорости вращения поток жидкости сначала закручивается, потом сужается. В процессе сужения потока значительно возрастает окружная составляющая скорости, возникают центробежные силы, которые создают в выходном канале насадки тонкую пленку кольцевой формы сечения. Эта пленка, выходя из насадки, распадается на мелкие капельки. Вдоль оси насадки создается воздушный вихрь, аналогично вихревой воронке, образующейся при вытекании закрученной жидкости из емкости через отверстие. Таким образом, выходное отверстие насадки заполнено кольцевым потоком только на периферии, а центральная (осевая) часть сечения занята воздушным вихрем с давлением меньше атмосферного. При выходе пузырьков в зону положительного давления, происходит изменение давления в потоке рабочей жидкости. В США в 1974 г. проведены исследования влияния кавитационных явлений при прокачке в потоке буровой жидкости специальных пустотелых капсул, лопающихся при контакте с разрушающейся породой. В 1977 г. опубликован на конференции в Хьюстоне доклад о результатах лабораторных исследований новых типов долот, использующих кавитационные явления. Представителями фирмы Hidronatics and National Lead Hycolog отмечалось, что при испытании долот в лабораторных условиях были получены лучшие показатели их работы, чем при бурении долотами с гидромониторными насадками. Однако конкретных сведений о конструкциях кавитационных камер, величинах амплитуд пульсации давления, их частоты, о величине срабатываемого перепада давления, а также характера пульсации в литературных источниках мы не нашли.

Нами разработан гидродинамический пульсатор [6], в котором рабочая жидкость вводится

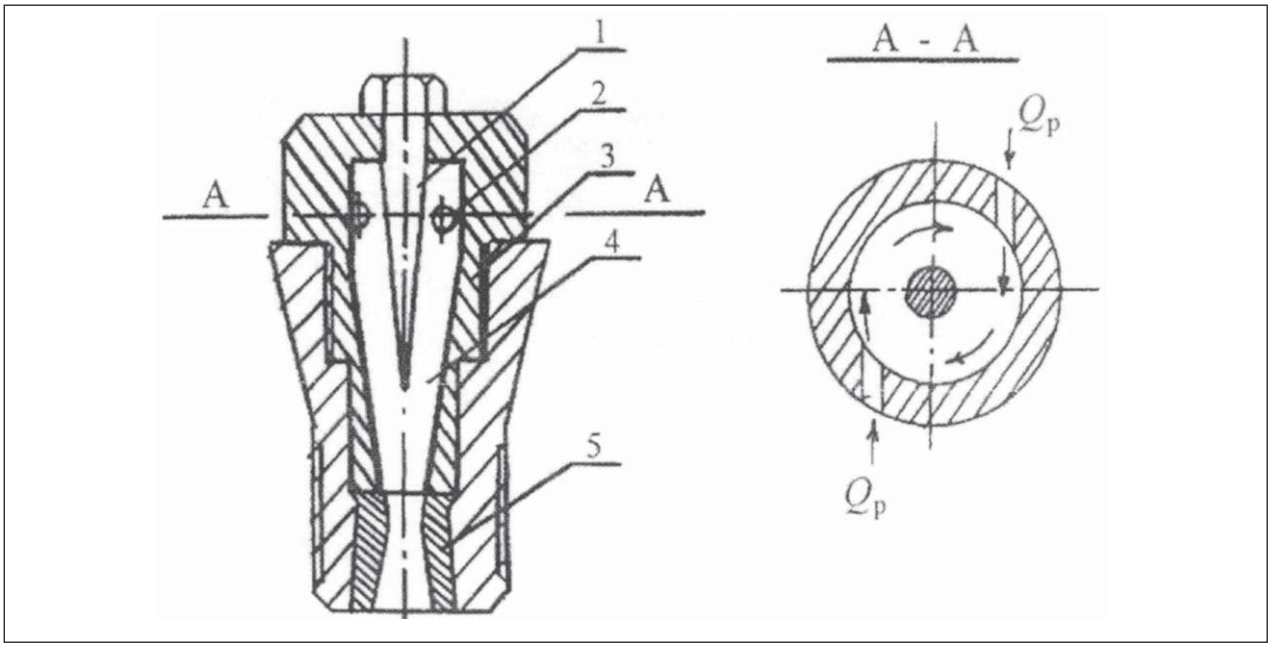


Рис. 1. **Схема гидродинамического пульсатора: 1 — шпиль-отражатель; 2 — отверстия вхождения жидкости; 3 — головка камеры завихрения; 4 — камера вихревая; 5 — насадка**

в камеру завихрения через тангенциальные отверстия, а раскрученный поток под действием центробежных сил и перепада давления непрерывно вытекает в кольцевой конфузорный канал (рис. 1). Движение потока рабочей жидкости в насадке пульсатора происходит с наращиванием скорости вплоть до отрыва потока от стенок насадки, образования пузырьков и каверн вплоть до их схлопывания. Особенностью конструкции гидродинамического пульсатора является сменная гидродинамическая насадка, профиль которой может быть расширенным, может образовываться коноидальной, конической плоскостями с различными раскрытиями и длинами.

На рис. 2 показана схема экспериментальной установки для создания пульсационного потока. На рис. 2, *а* в камере находится только пульсатор, а на рис. 2, *б* установлено после пульсационной камеры сопло Лаваля с одинаковым проходным сечением.

Экспериментальные исследования проводились с использованием насосного агрегата

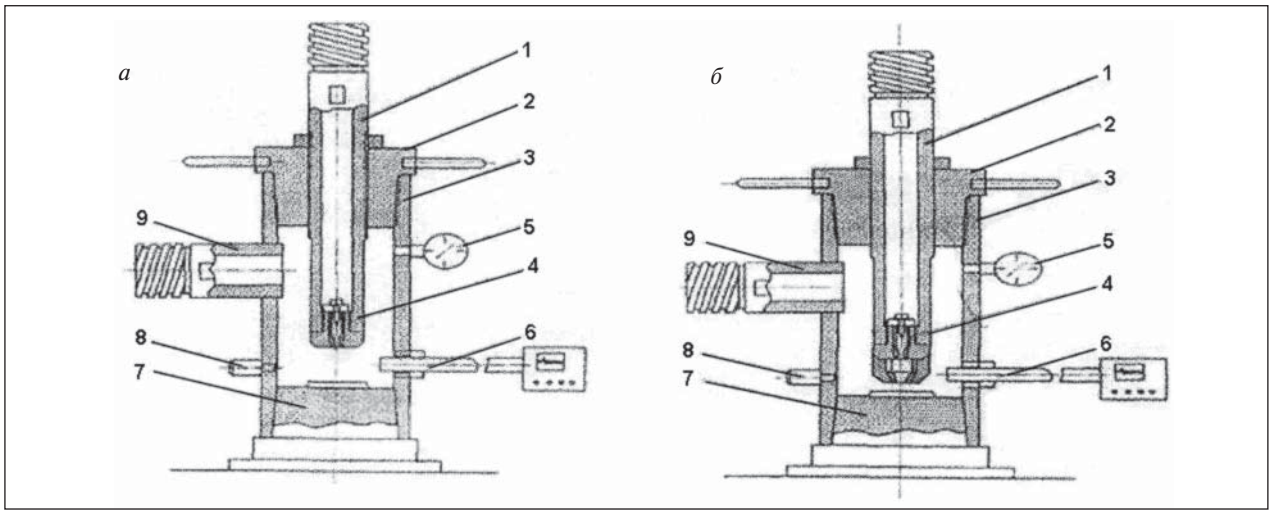


Рис. 2. **Схема установки для проведения экспериментальных исследований работы гидродинамического устройства пульсатора: 1 — шток; 2 — крышка; 3 — корпус; 4 — гидродинамический пульсатор; 5 — манометр; 6 — датчик давления; 7 — дно; 8 — предохранительный клапан; 9 — выкидная линия**

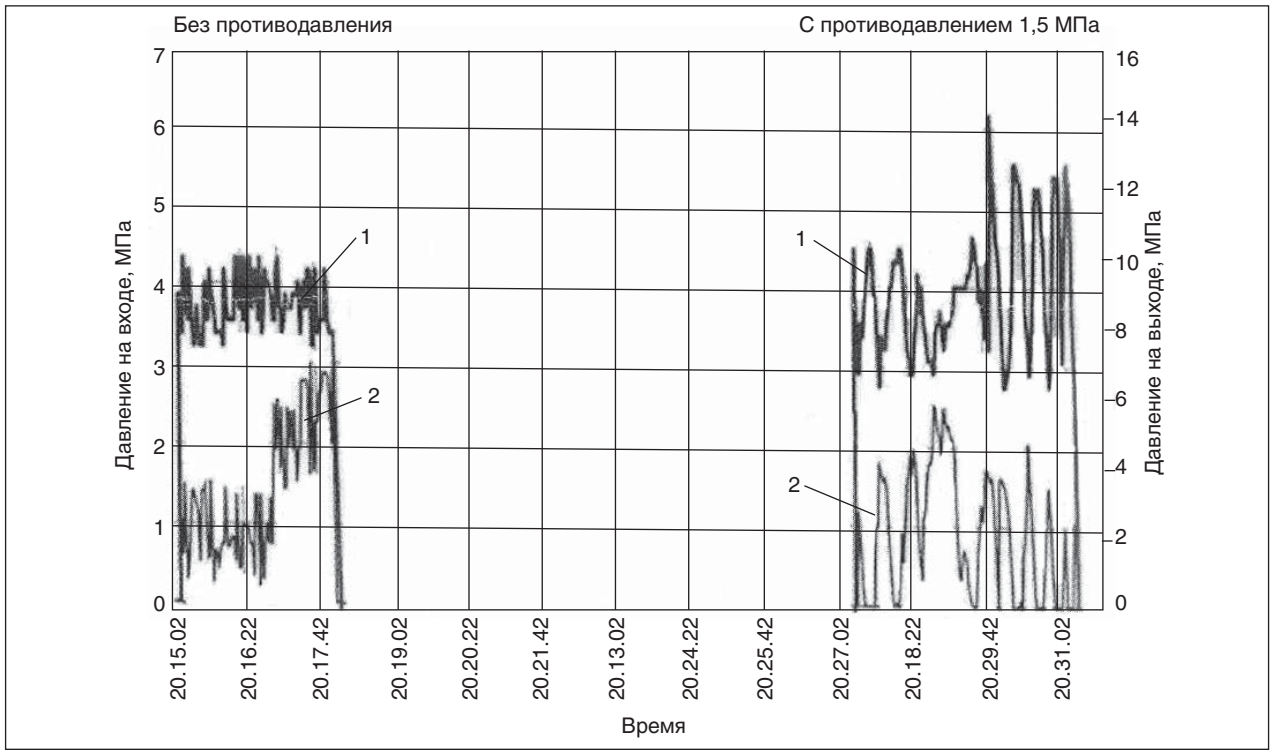


Рис. 3. **Результаты работы пульсатора с диаметром насадки 4 мм на буровом растворе: 1 — давление на входе; 2 — давление на выходе**

4АН-700 и американской станции контроля гидроразрыва пластов фирмы Kenworth. Насосный агрегат подает рабочую жидкость в камеру пульсатора, а затем возвращается на прием насоса по схеме круговой циркуляции. В процессе исследований измерялось давление на входе в пульсатор и после пульсатора в автономном режиме через датчики высоких давлений типа «Viatron Model 5093 BPG AW 200». Давление на входе пульсатора регулировалось агрегатом исходя из его рабочих способностей, а давление на выходе — дроссельным краном.

Целью исследований было: 1) установить, возникает ли пульсация давлений после прохождения потока рабочей жидкости через гидромониторную насадку; 2) определить амплитуду и частоту колебаний давления после прохождения жидкости через гидродинамический пульсатор при отсутствии давления на выходе из пульсатора и при наличии давления; 3) определить характер пульсации после прохождения рабочей жидкости через пульсатор. Экспериментально подтверждено, что пульсация жидкости после ее хождения через обычную гидромониторную насадку не происходит.

На рис. 3 представлены записанные давления на входе в пульсатор и на выходе из пульсационной камеры. На рис. 4 представлены записи тех же давлений, но после прохождения рабочей жидкости через пульсатор и установленную за ним гидромониторную насадку, как это показано на рис. 2, *б*. Для оценки характера изменения давления на дно корпуса на выходе из сопел устанавливались стеклянные пластинки толщенной 4 мм. После прохождения рабочей жидкости через гидромониторную насадку стеклянная пластинка была полностью разрушена гидромониторной струей. После прохождения рабочей жидкости через пульсационную камеру стеклянная пластинка оказалась не разрушенной, а только слегка вогнутой в сторону пульсатора.

Таким образом, исследованиями установлено, что после прохождения рабочей жидкости через пульсатор формируется пульсирующий поток с амплитудой до 6 МПа и частотой от 1 до 20 Гц. Характер пульсации состоит в уменьшении давления на величину амплитуды. Именно этот последний фактор объясняет увеличение скорости бурения при установке в долоте пульсационных устройств. С другой стороны, исследования показали, что пульсации потока сохраняются при прохождении пульсирующей жидкости через гидромониторную насадку.

С целью проверки возможности использования кавитационной пульсации нами [6] было

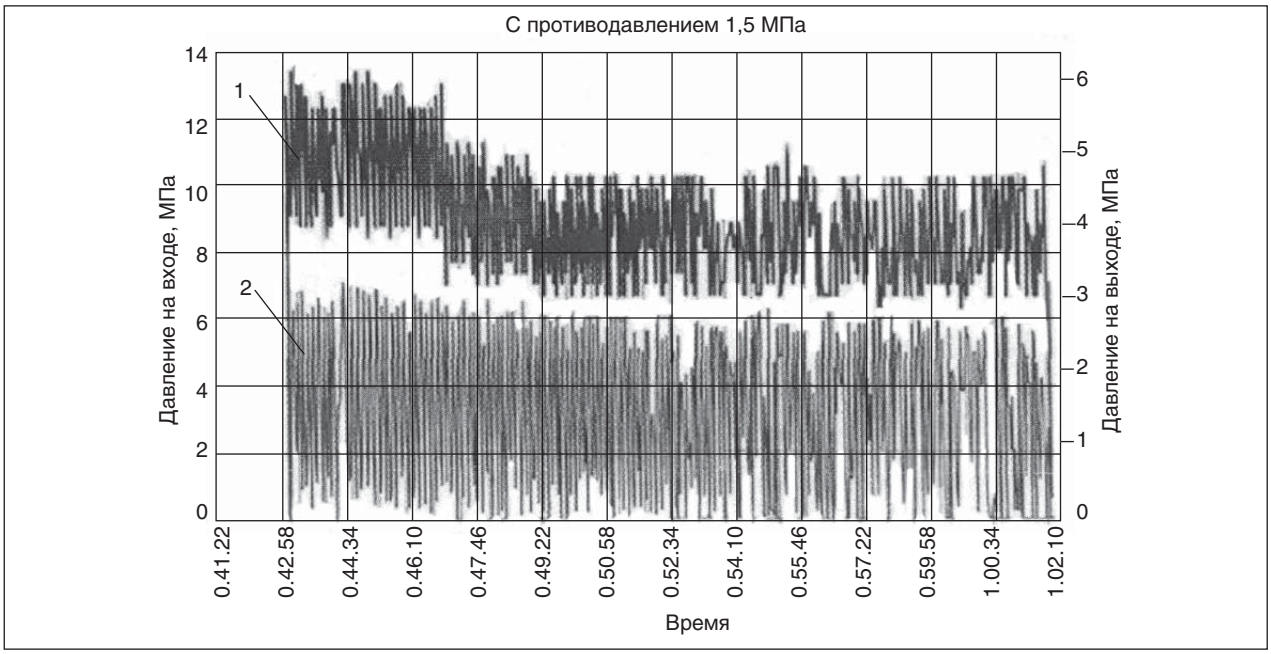


Рис. 4. **Результаты исследования работы «пульсатор + гидромониторная насадка» с диаметром насадки 14 мм на буровом растворе: 1 — давление на входе; 2 — давление на выходе**

изготовлено трехлопастное долото и проведены его испытания. Они показали увеличение проходки на долото в 3,4 раза по сравнению с шарошечным долотом и в 2,12 раза по сравнению с серийным лопастным долотом. Механическая скорость бурения увеличена в 1,15 и в 1,56 раза, соответственно. Нами начаты работы по сравнительному испытанию долот с кавитационной пульсацией в широких промышленных условиях.

Литература

1. *Ганиев Р. Ф., Блинков О. Г., Ищук А. Г., Анохин К. П.* Перспективы и применения волновых генераторов для повышения скорости проходки при бурении скважин // Проблемы бурового породоразрушающего инструмента: сборник докладов Всероссийского научно-практического симпозиума. — Самара СГТУ, 1999. — С. 27–31.
2. *Иванников В. И., Иванников И. В.* Кавитация и возможности ее применения при бурении, оснастке и эксплуатации скважин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. — 2002. — №12. — С. 5–11.
3. *Яремійчук Р. С, Фемяк Я. С.* Інтенсифікація процесу руйнування гірських порід під час буріння свердловин в наслідок дії ультразвукової кав ітації // Нафтова і газова промисловість. — 2000. — №3. — С. 15–16.
4. *Яремійчук Р. С, Фемяк Я. М., Якименко Я. Я.* Руйнування гірських порід при кавітгційному бурінні свердловин // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. Серія: буріння нафтових і газових свердловин. — Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2000. — Вид. 36. — Т. 2. — С. 33–37.
5. *Паневник О. В., Яремійчук Р. С.* Дослідження кавітаційних характеристик струминних свердловинних апарат1в // Розвідка та розробка нафтових і газових свердловин. — 1995. — Вип. 32. — С. 80–85.
6. Патент України №43637А, МКИ 21В-10/42. Бурове трьохлопатеве долото. Яремійчук Р. С, Расторгуев О. М., Фемяк Я. М., Баранецький М. В., Шандровський Т. Р. Заявл. 18. 04. 2001; опублік. 17. 12. 2001, Бюлл. №11.

Нефтегазовый комплекс России в глобальной энергетике: перспективы развития, реализация национальных интересов

А. Э. Конторович, А. Г. Коржубаев
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН

Долгосрочные процессы в глобальной системе энергообеспечения

В XX в. в мире произошло 15-кратное увеличение уровня потребления коммерческих энергетических ресурсов при росте численности населения Земли в 3,8 раза — с 1,7 млрд чел. до 6,3 млрд чел. — потребление энергии на душу населения возросло почти в 4 раза, составив почти 1,5 т н. э./чел. в год. В первые годы XXI в. (2001–2007 гг.) годовой уровень глобального потребления энергии превысил 11 млрд т н. э. За последние тридцать пять лет годовой уровень глобального потребления первичной энергии увеличился почти в 2 раза (рис. 1).

До начала 80-х годов XX века основной прирост использования энергии в значительной мере происходил за счет развитых стран (Европейский Союз, США, Япония и др.). Например, в период 1965–1979 гг. (15 лет) годовое потребление нефти в Западной Германии увеличилось в 2 раза, достигнув 163 млн т, во Франции — в 2,2 раза до 119 млн т, в Италии — в 2 раза до 103 млн т.

В последние десятилетия наиболее быстро спрос на энергетические ресурсы, прежде всего на нефть и газ, возрастал в странах Азиатско-Тихоокеанского региона (АТР), где энергопотребление возрастало под влиянием демографических (рост численности населения), экономических (в основном экстенсивный рост экономики), технологических (изменение технологической структуры промышленности и транспорта) и экологических факторов. Так, за последние 30 лет ежегодное потребление нефти в Китае и Индии увеличилось почти в пять раз и превысило, соответственно, 370 и 120 млн т, в Южной Корее — в 6,6 раза до 105 млн т, в Таиланде — более чем в 5 раз до 45 млн т. Доля АТР в глобальном использовании нефти превысила 30%, газа — 15% (рис. 2).

Суммарное потребление энергетических ресурсов в мире за 1970–2007 гг. превысило объем их использования за весь предшествующий период развития человеческой цивилизации. В период 1970–2007 гг. потребление энергетических ресурсов в мире составило 291 млрд т н. э., тогда как с 1901 по 1970 г. только 124 млрд т н. э., а начиная с конца палеолита (15 тыс. лет до нашей

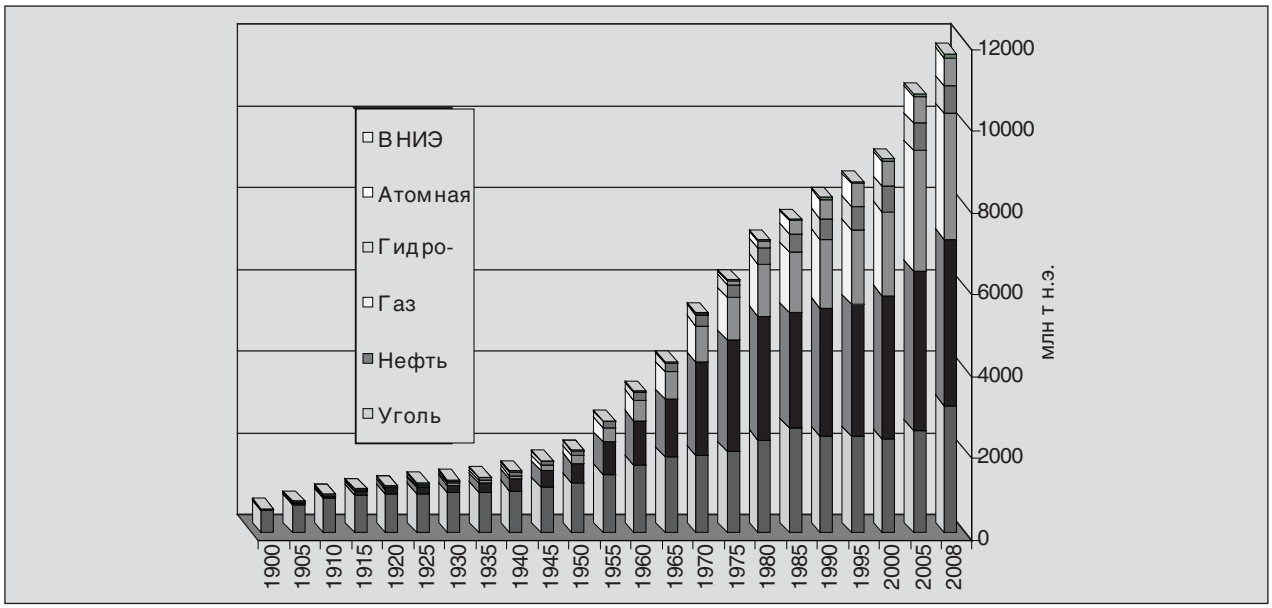


Рис. 1. **Потребление первичной энергии в мире в 1900–2008 гг.**

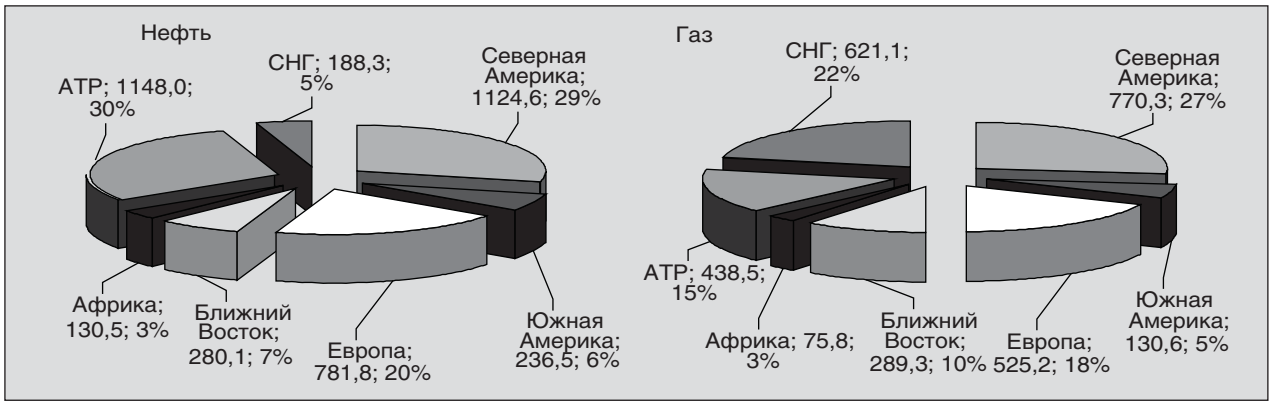


Рис. 2. **Региональная структура потребления нефти и газа в мире, %**

эры) до начала XX в. глобальное энергопотребление составило несколько более 40 млрд т н. э (рис. 3).

В этот же период сформировались устойчивые закономерности энергообеспечения, в значительной мере определяющие современное экономическое развитие. Произошли крупные сдвиги в технологиях добычи (производства), транспортировки и использования энергии, имела место интернационализация энергообеспечения.

Начиная с 1960-х гг. прирост энергопотребления в мире на 76% был обусловлен изменением численности населения и на 24% –изменением удельного энергопотребления. Имела место тенденция к выравниванию энергопотребления между крупными группами стран, ранжированных по уровню душевого потребления энергии.

В структуре современного мирового топливно-энергетического баланса стали доминировать углеводороды, доля нефти возросла с 4 до почти 40%, газа — с 1 до 23%. Большинство получивших массовое распространение технологических систем в энергетике и на транспорте основаны на использовании именно нефти и газа.

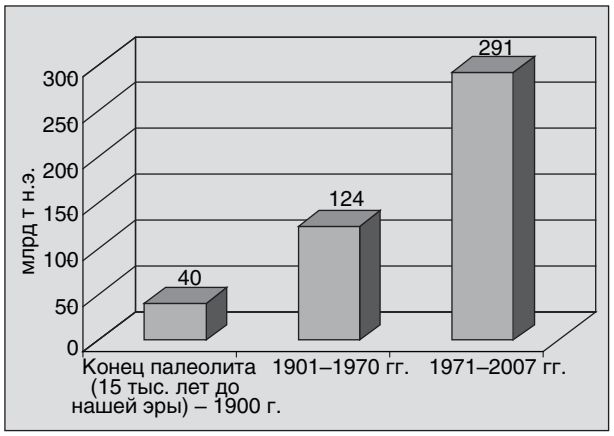


Рис. 3. **Потребление энергетических ресурсов в мире по периодам**

После некоторого снижения объема и доли нефти в энергопотреблении в 1980-е гг., вызванного реакцией развитых стран (США, Японии, ЕС) на рост цен и перебои с поставками в период энергетических кризисов 1970-х гг., в мире сохраняется тенденция к увеличению использования нефти. Основная масса нефтепродуктов используется в транспортных средствах, а также в промышленности (металлургии, химии), в электро- и теплоэнергетике, в строительстве. К началу XXI века объем годового потребления нефти в мире превысил 3,5 млрд т, а в 2007 г. — 4 млрд т (29 млрд барр.) при значительном росте международных цен на нефть и повышении стоимости нефти в структуре относительных цен (рис. 4).

Нефтегазовый комплекс России в международной системе нефтегазообеспечения

Россия, крупнейший в мире производитель и экспортер нефти и газа, занимает второе после Саудовской Аравии место по добыче нефти и экспорту нефти и нефтепродуктов и первое место по добыче и международным поставкам газа (рис. 5–8). Доля России в мировой добыче нефти составляет около 12%, газа – 22%.

В 2007 г. добыча нефти в России составила 470 млн т, переработка нефти — 229 млн т; несмотря на стагнацию в первом полугодии ожидаемая добыча в 2008 г. может превысить 500 млн т, переработка составит около 240 млн т.

Экспорт нефти из России составил в 2007 г. 240 млн т (выручка — 115 млрд долл.), нефтепродуктов – 111 млн т (51 млрд долл.). Поставки нефтепродуктов на внутренний рынок достигли 118 млн т, выручка превысила 76 млрд долл.

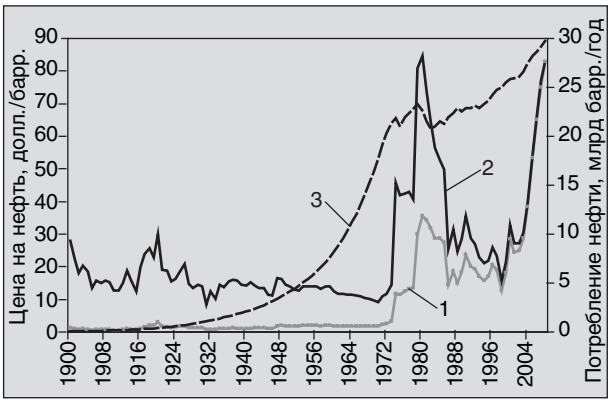


Рис. 3. **Потребление нефти в мире и международные цены на нефть в 1900–2008 гг.: 1 — номинальные цены; 2 — цены, приведенные к 2008 г.; 3 — потребление**

Средняя цена экспорта нефти из России равнялась в 2007 г. 466 долл. за 1 т, нефтепродуктов — 452 долл. (на внутренний рынок они поставлялись по 647 долл.). Более 82% в структуре экспорта нефтепродуктов занимают мазут и дизельное горючее, предназначенные для дальнейшей переработки, 8% — бензины для различных процессов переработки. Таким образом, вывоз нефтепродуктов из РФ фактически представляет собой скрытый экспорт сырья. Высокая доля производства полупродуктов отражает технологическое отставание большинства российских НПЗ от передового мирового уровня. В частности, у них слишком низкая доля вторичных процессов.

Основное направление экспорта нефти и нефтепродуктов из России – Европа (свыше 85%). Осуществляются также поставки в страны АТР (около 8%), в Северную Америку (4%) и в республики СНГ (3%).

Добыча природного и попутного газа достигла в 2007 г. 653 млрд м^3. Ожидается, что в 2008 году этот показатель превысит 674 млрд м^3. Использование газа внутри страны (включая технологические нужды) превысило 460 млрд м^3 (выручка — более 20 млрд долл.). Свыше 90% реализуемого на российском рынке газа потребляется в электроэнергетике, промышленности и сфере ЖКХ, а на нефте- и газохимические предприятия направляется менее 6%. Экспорт природного газа в 2007 г. равнялся 192 млрд м^3 (выручка — около 50 млрд долл.).

Главное направление поставок газа из России — Европейский Союз. На страны Европейского Союза приходится свыше 80% всего экспорта газа, около 20% — на страны СНГ, Сербию и Турцию.

Поставки нефти и газа в Европейский Союз осуществляются главным образом с месторождений Западной Сибири — крупнейшего нефтегазодобывающего региона страны.

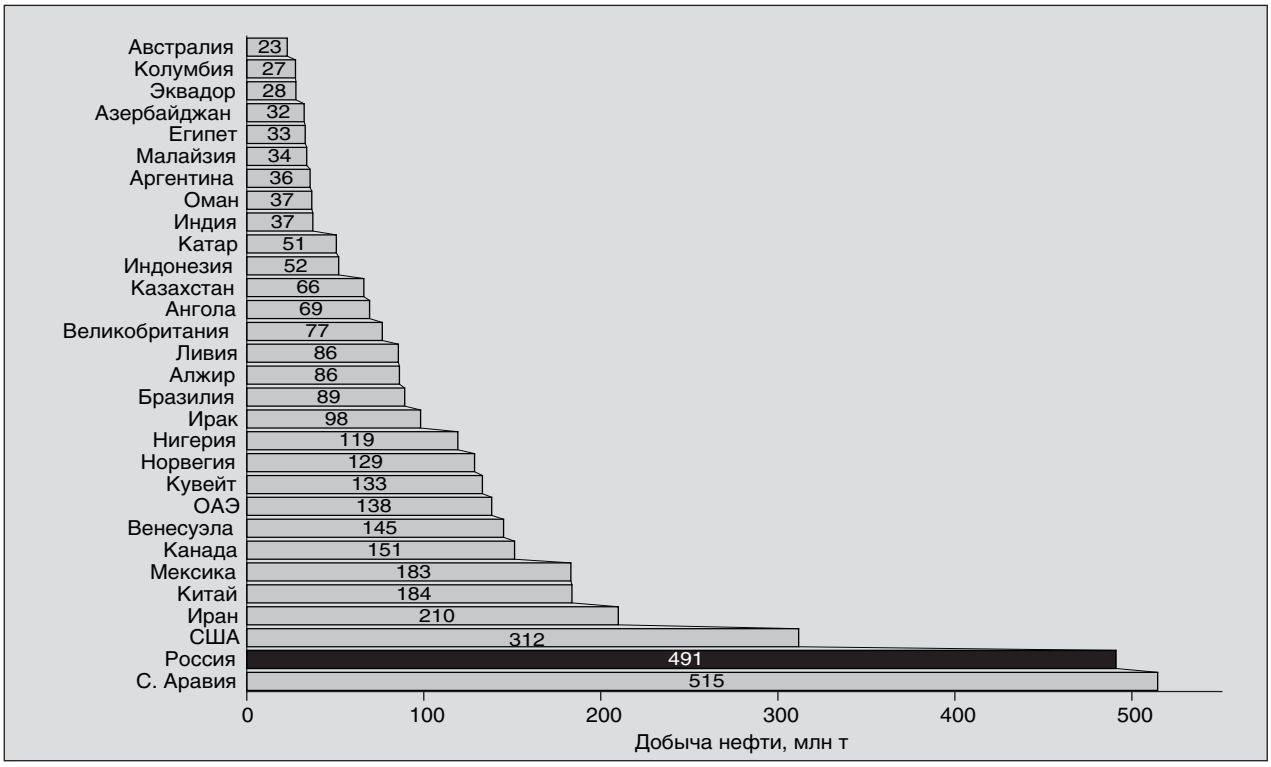


Рис. 5. **Добыча нефти в мире по странам**

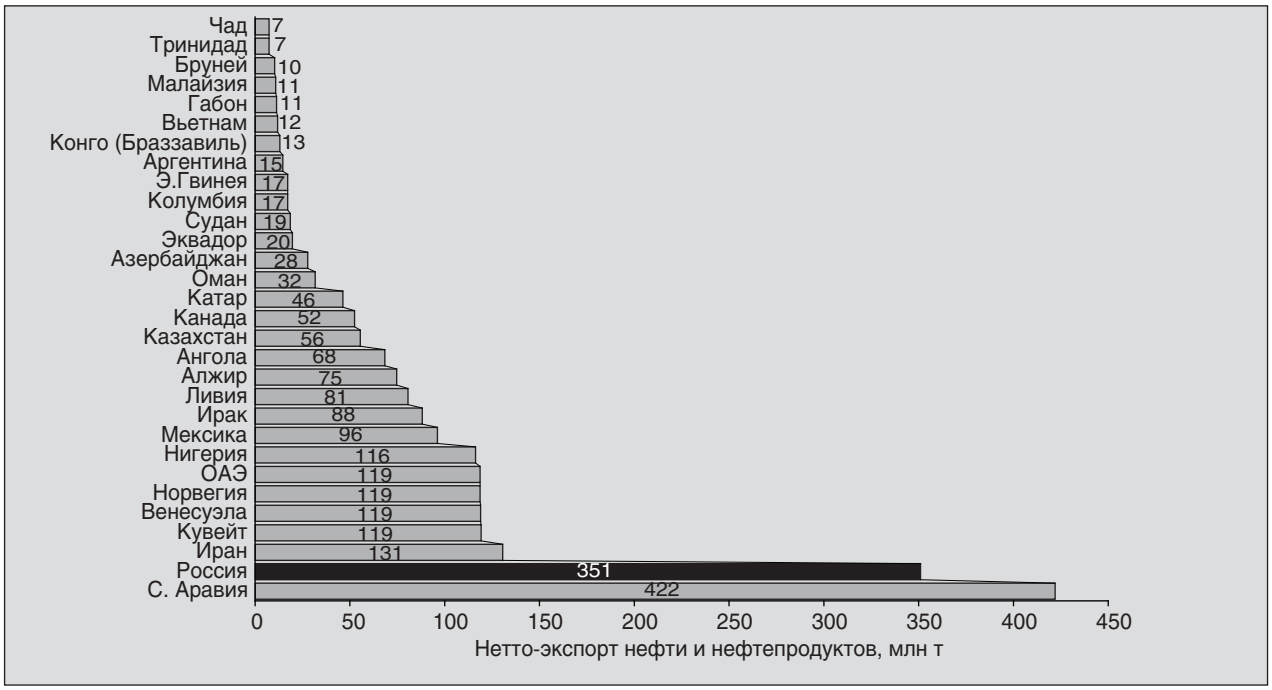


Рис. 6. **Нетто-экспорт нефти в мире по странам**

Для экспорта нефти и газа в европейском направлении создана инфраструктура сверхдальнего транспорта. Нефть экспортируется в основном по нефтепроводу «Дружба» (через территорию Украины и Беларуси) и через порты Черного и Балтийского морей, главным образом Приморск, Новороссийск, Туапсе (в России), Одессу (в Украине). Газ поставляется в Европу главным образом (через территорию Украины и Беларуси) по газопроводам «Уренгой — Помары — Ужгород», «Союз», «Сияние Севера», «Ямал — Европа».

Основные компании — производители и поставщики на внутренний и международные рынки нефти и нефтепродуктов: «Роснефть», «ЛУКОЙЛ», ТНК-ВР, «Сургутнефтегаз», «Газпром нефть» (входит в состав «Газпрома»), «Татнефть», «РуссНефть», «Башнефть» (рис. 9).

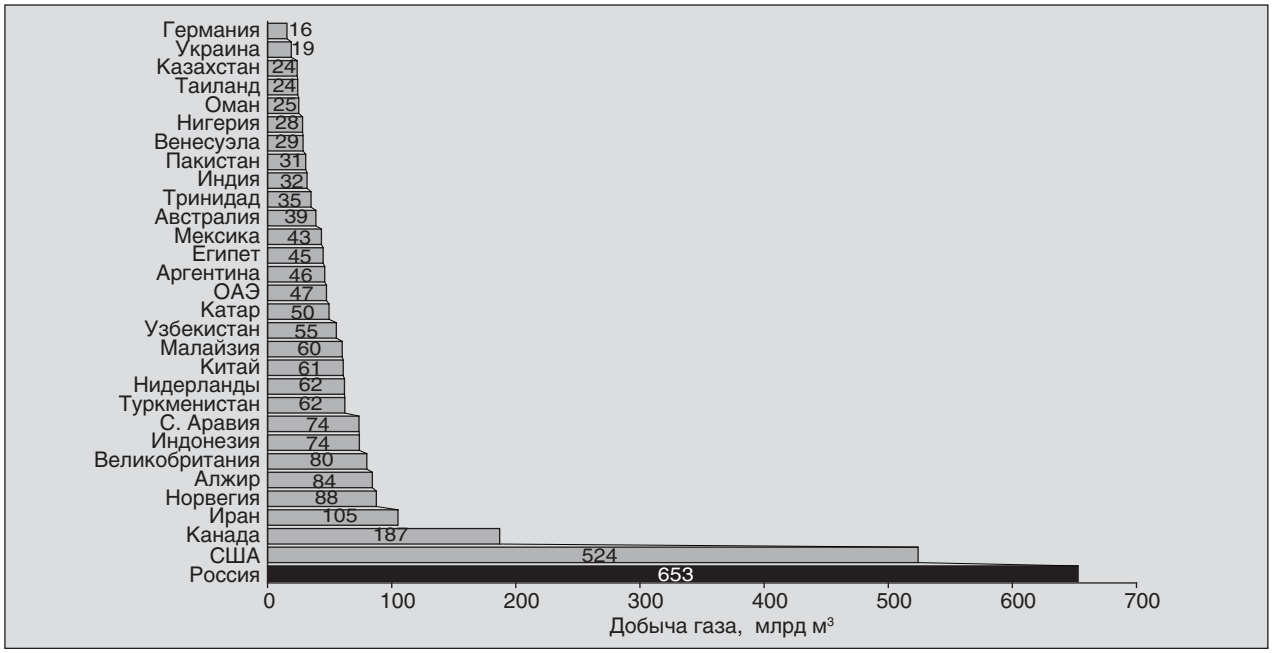


Рис. 7. **Добыча газа в мире по странам**

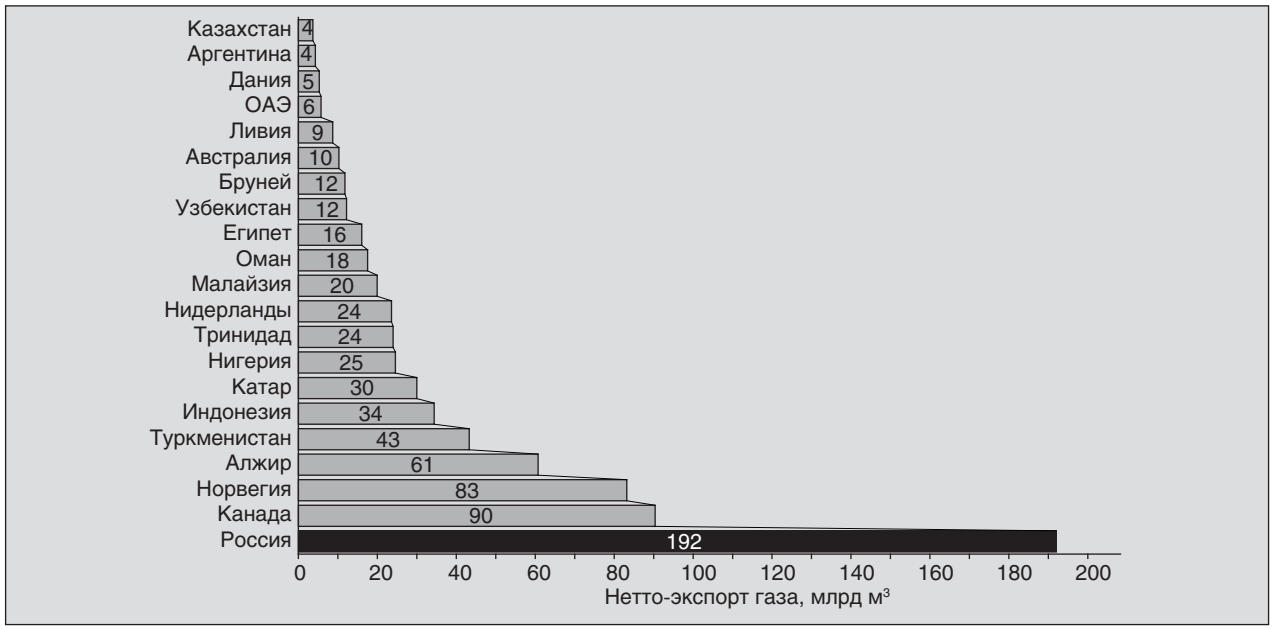


Рис. 8. **Нетто-экспорт газа в мире по странам**

Главный производитель и монопольный экспортер газа — крупнейший в мире газовый концерн «Газпром» (рис. 10).

Начиная с 2000 г. добыча нефти в России увеличилась в годовом выражении на более чем 185 млн т или 3,7 млн барр. в сутки, что превышает суммарное потребление в Германии и Нидерландах. Вместе с тем уровень добычи нефти в России пока не достиг исторического максимума 1988 гг. — 569 млн т в год или 11,4 млн барр./сут. Добыча нефти в СССР составляла в 1987–88 гг. 625–623 млн т в год или 12,5 барр./сут, что превышало 20% всей мировой добычи. Годовая добыча газа в России за период 2001–2008 гг. увеличилась почти на 100 млрд м^3, превысив в 2006 г. исторический максимум 1991 года (643 млрд м^3).

Стабилизирующая роль России в мировой системе обеспечения энергетическими ресурсами заключается в организации надежных, крупномасштабных поставок энергоносителей на мировой рынок.

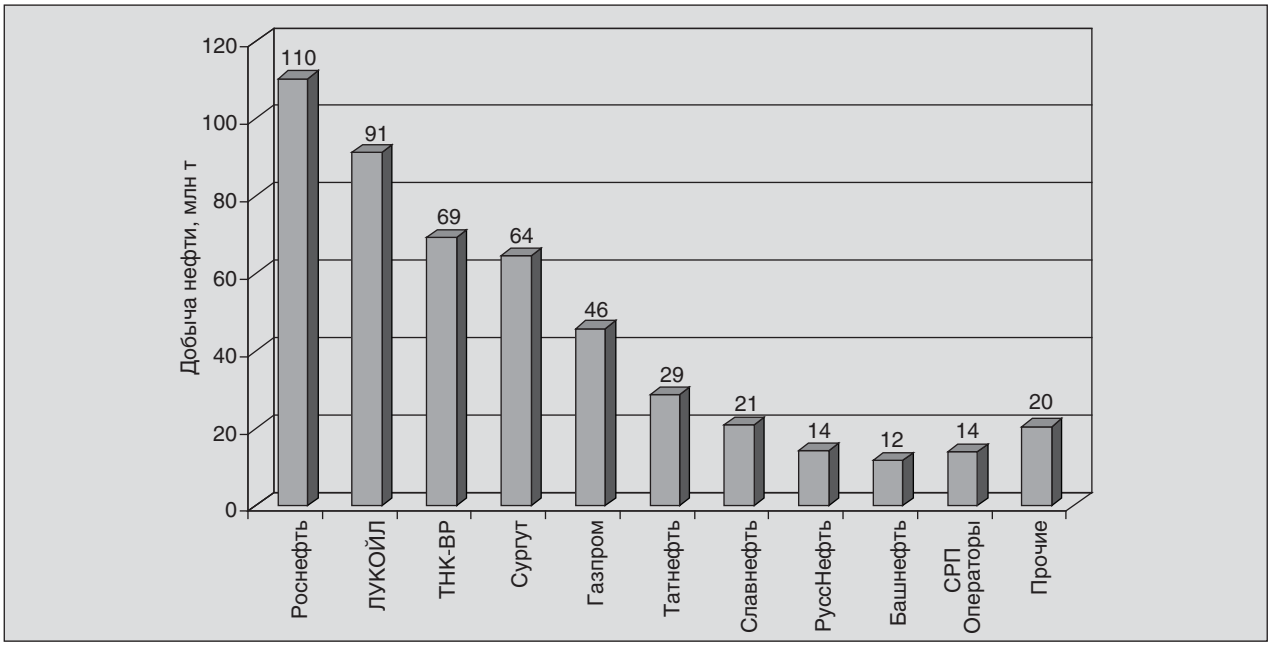


Рис. 9. **Добыча нефти в России в 2007 г. по компаниям**

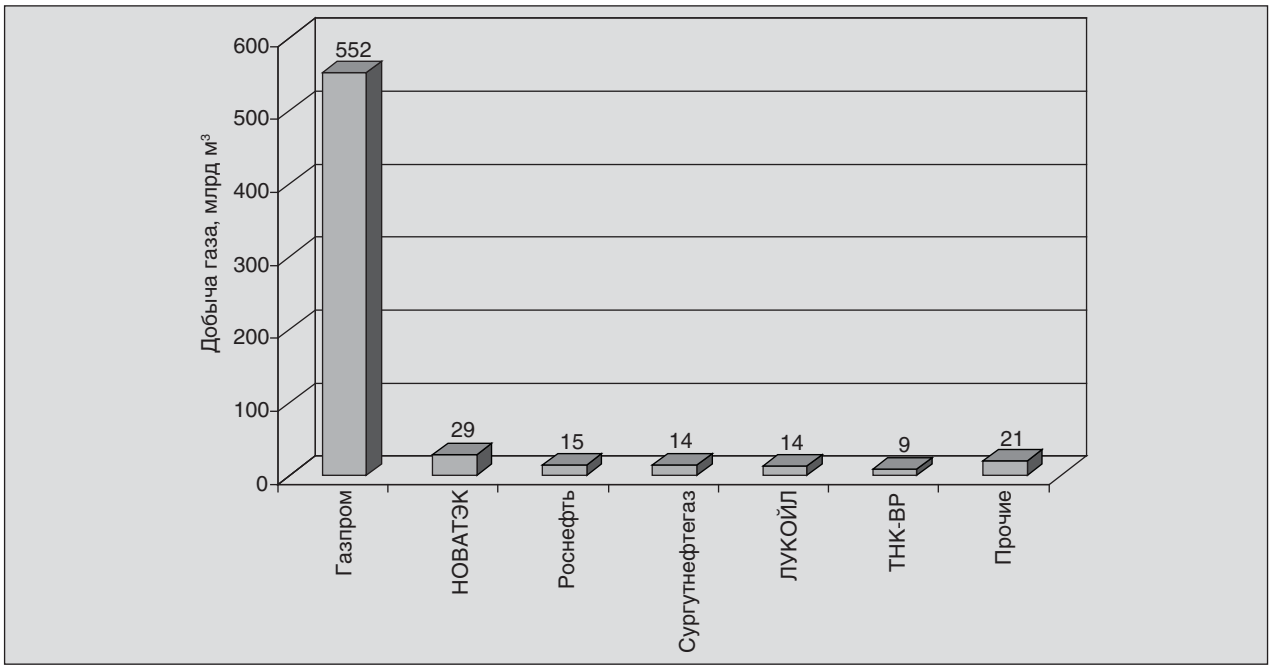


Рис. 10. **Добыча нефти в России в 2007 г. по компаниям**

Закономерности энергообеспечения и прогноз мирового спроса на энергетические ресурсы

Для того чтобы наиболее эффективно удовлетворять спрос на внутреннем рынке и усиливать международные экономические позиции страны, необходимо учитывать современные устойчивые тенденции и закономерности энергообеспечения.

Анализ всей совокупности этих факторов на основе динамических данных более чем 100 стран указывает на то, что наиболее значимыми параметрами для типизации по модели энергообеспечения являются *уровень экономического развития, обеспеченность собственными природными энергетическими ресурсами, климат*.

В конце 60-х – начале 70 гг. XX в. в мировой экономике имела место значимая линейная зависимость между валовым внутренним продуктом (ВВП) и потреблением энергии с высоким коэффициентом детерминации (R^2 для данных по 77 странам за 1968 г. превысил 0,83). На наличие этой взаимосвязи одними из первых обратили внимание специалисты Римского клуба (Д. Мидоуз и др. [Meadows et al., 1972]).

Энергетические кризисы 1973–1974 и 1979 гг., выразившиеся в ограничении поставок нефти и значительном повышении цен на нее, способствовали ухудшению экономической ситуации в странах-импортерах энергоносителей. Имело место замедление экономического роста, возрастание издержек, повышение инфляции.

К началу XX в. произошла дифференциация стран по моделям и эффективности энергопотребления. Развитые страны, прежде всего страны Европейского Союза, резко повысили эффективность использования энергии, диверсифицировали ТЭБ и географическую структуру поставок энергоносителей.

В отдельных странах эти процессы развивались по-разному, что обусловлено различиями в обеспеченности природными энергетическими ресурсами, географическом положении и государственной политике в энергетическом секторе. Однако общей закономерностью является снижение доли нефти при производстве электроэнергии.

Так, во Франции, располагающей собственными относительно крупными запасами урана, была реализована масштабная программа развития атомной энергетики. В 1980 г. при выработке электроэнергии роль отдельных энергоносителей в этой стране была следующей: уголь – 27,2%, гидроэнергия – 26,9%, ядерное топливо – 23,6% и нефтепродукты – 18,9%. К 1997 г. электроэнергетический баланс в стране изменился коренным образом: 79,3% электроэнергии производилось на атомных электростанциях и только 1,5% — из нефтепродуктов.

В Великобритании, в условиях интенсивного развития собственной газовой промышленности в 1980–1990-е гг., доля газа в электроэнергети-

ке возросла с 0,7 до 31,3%, тогда как доля нефтепродуктов сократилась с 11,7 до 2,4%. Доля атомной энергии увеличилась с 13 до 28,5%.

В Германии доля нефти при производстве электричества снизилась с 7 до1,3%, при увеличении ядерной энергии с 11,9 до 31,1%.

В Италии нефть была частично вытеснена из электроэнергетики газом, доля которого в электроэнергобалансе возросла с 5 до 25%. При этом роль нефти осталась определяющей, снизившись более чем на 10 п.п. с 57 до 46%.

В странах, располагающих значительными ископаемыми и гидроэнергетическими ресурсами и имеющих развитую добывающую промышленность, вне зависимости от уровня экономического развития, отмечается высокая энергоемкость ВВП и высокое душевое потребление энергии [Конторович, Коржубаев, Лившиц, 1999; Кононов, 2001; Бушуев, 2002; и др.].

Снижение энергоемкости ВВП происходило в результате развития энергосберегающих технологий, рационализации энергопотребления, трансформации структуры отраслей [Конторович, Добрецов, Лаверов и др., 1999; Конторович, Коржубаев, Лившиц, 1999; Беляев, Марченко, Филиппов и др., 2000; Н. Суслов, 2000; Кононов, 2001; Бушуев, 2002; и др.].

В 1980–1990-е гг. в мировом топливно-энергетическом балансе имело место некоторое сокращение доли нефти при опережающем увеличении потребления газа и атомной энергии.

В 2000–2008 гг. в мире возобновился быстрый рост спроса на все основные виды органического топлива — нефть, газ и уголь, причем начиная с 2003 г., в основном в результате роста потребления энергоносителей в Китае и США, глобальное использование нефти возрастало на 4,5% в год, а угля — на 7,3%. Мировое потребление газа увеличивалось в последние три года в среднем на 3% в год.

Свойство современной экономики – диверсификация энергоисточников и повышение общего уровня потребления энергии [Конторович, Коржубаев, Лившиц, 1999]. В большинстве стран продолжается рост энергонасыщенности экономики и домашних хозяйств.

При устойчивом повышении стоимости конкретных энергоносителей в структуре относительных цен происходит их вытеснение из коммерчески наименее эффективных технологических схем. В рамках этой закономерности в 1970-е гг. произошло сокращение использования нефти в виде котельного топлива в электроэнергетике в результате роста цен на нее, что привело к общему снижению спроса на нефть и последующему падению цен. К началу второго десятилетия XXI в. в развитых странах подобные процессы ожидаются и в сегменте моторного топлива.

В частности, в развитых странах активизировались НИОКР и производственные проекты по сокращению потребления нефти в качестве моторного топлива, развитию альтернативных видов топлива для автомобильного транспорта: газомоторное топливо, диметилэфир, биотопливо и др. Однако даже при условии успешной реализации этих программ массовое распространение альтернативных нефти видов моторного топлива может произойти не ранее 2020 г.

Прогнозируется, что высокая конъюнктура (свыше 100 долл. за баррель) сохранится примерно до 2010–2011 гг., хотя тенденция к снижению цен должна обозначиться уже в 2008–2009 гг. Это связано с инерционностью технологических систем нефтепотребления, которые сейчас используются в развитых странах и продолжают массово внедряться в развивающихся странах. Например, крупнейшие автомобильные концерны построили свои заводы в Китае, а это ведет к росту спроса на нефтепродукты в этой стране.

Вместе с тем сейчас в мире происходит повторение ситуации 1973–1981 гг., когда за восемь-девять лет нефть была в основном вытеснена газом, углем и атомной энергией из коммерчески наименее эффективного сегмента ее использования — электроэнергетики.

В начале второго десятилетия в развивающихся странах произойдет технологическое насыщение традиционным моторным транспортом, поэтому глобальный рост спроса на нефть замедлится. В развитых странах (например, в Германии и Италии) продолжится вытеснение мазута и средних дистиллятов из систем отопления домашних хозяйств. Все это приведет к замедлению темпов роста спроса и снижению цен на нефть до уровня 60–70 долларов за баррель, что с учетом инфляции доллара соответствует современным 55–60 долларам.

Большинство прогнозов спроса построены либо на основе формализации ранее имевших место процессов, либо на качественном обосновании и количественной оценке ожидаемых изменений в системе основных параметров, определяющих скорость и направление долгосрочных процессов. При глубине прогноза 50 лет и более возникает вероятность значительных неточностей, связанная с факторами, не поддающимися прогнозированию, но существенно влияющими на параметры энергообеспечения.

К этим факторам относятся: (1) принципиальные научные открытия и технологические разработки, (2) крупные техногенные и природные катастрофы, (3) кардинальные политические изменения и военные конфликты, (4) необратимые климатические сдвиги, (5) аномальные медико-биологические и экологические изменения, (6) кардинальные изменения относительных цен и др. Кроме того, устойчивые в определенный период процессы в перспективе могут несинхронно ускоряться или замедляться, а также менять направления развития.

Для прогноза энергопотребления использована методика, основанная на ковариационном анализе, предусматривающем возможность априори в формализованном виде оценивать динамику энергопотребления с учетом изменения параметров экономического развития. В методике сочетаются агрегированный и детальный подходы.

Согласно прогнозу развития мировой энергетики, глобальное потребление первичных энергетических ресурсов составит в 2010 г. 12,8 млрд т н. э, в 2015 г. – 13,6 млрд т н. э., в 2020 г. – 15 млрд т н. э., в 2025 г. – около 16,4 млрд т н. э., в 2030 г. 17,1 млрд т н. э (рис. 11).

Среднегодовой темп прироста энергопотребления в мире составит за период 2008–2030 гг. около 2%. В региональном плане наиболее быстро использование энергии будет расти в странах АТР – в среднем на 3% в год. Наиболее медленно спрос на первичную энергию будет расти в Западной Европе и Японии (0,5% в год).

Ожидается, что к 2030 г. в глобальной структуре первичного топливно-энергетического баланса по видам энергии доля газа сохранится на современном уровне 23%. Абсолютное потребление газа в мире составит 4,6 млрд м^3. Развитие газовой промышленности и возможности увеличения предложения газа на мировые рынки, в том числе в страны Европейского Союза, будет зависеть от реализации инвестиционных проектов по освоению полуострова Ямал, западной части арктического шельфа России (Штокмановское месторождение и др.), а также от возможности стабилизации политической ситуации на Ближнем Востоке и организации добычи и крупномасштабных поставок сетевого и сжиженного газа из этого региона.

При росте потребления нефти к концу рассматриваемого периода до 6 млрд т ее доля в ТЭБ несколько снизится и составит 35%. Доля угля к 2030 г. возрастет до 30%. Роль других энергоносителей (гидроэнергия, биомасса, ветровая, солнечная и др.) в структуре энергопотребления принципиально не изменится.

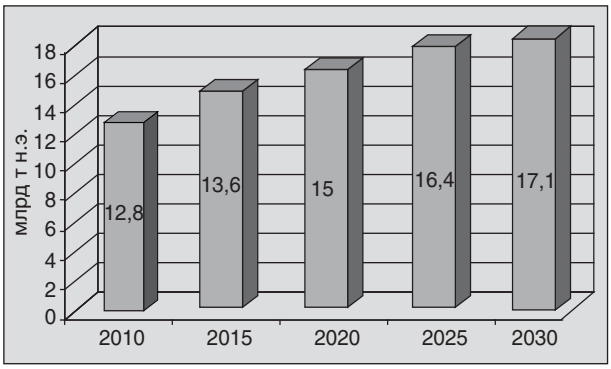


Рис. 11. **Прогноз потребления первичной энергии в мире до 2030 г.**

Развитие атомной промышленности будет зависеть от обеспечения безопасности работы и повышения технологической эффективности атомных станций, решения вопросов переработки и захоронения отработанного ядерного топлива.

Глобальное потребление нефти будет возрастать в основном за счет увеличения ее использования в странах АТР. Практически не увеличится потребление нефти в Западной Европе. Рост спроса на нефть в Европейском Союзе будет происходить за счет стран Восточной Европы, где показатели душевого потребления будут выравниваться со странами Западной Европы. В России предполагается, что увеличение использования нефти будет составлять в среднем 1,4% в год и достигнет к 2025 г. 175 млн т.

Использование газа в ближайшие десятилетия, так же как и нефти, наиболее быстро будет расти в странах АТР (в среднем на 3,6% в год). В настоящее время в России принята программа газификации, предполагающая увеличение использования газа предприятиями и населением, особенно в восточных и северо-западных регионах страны. Предполагается, что спрос на газ в России составит в 2030 г. 580 млрд м^3 (среднегодовой прирост 1,3%), а в целом в странах бывшего СССР — 930 млрд м^3 (1,5% в год). Совокупное годовое потребление газа увеличится к концу прогнозного периода; в Западной Европе — до 635 млрд м^3.

Перспективы развития нефтегазового комплекса России

Долгосрочное развитие нефтяной промышленности страны предполагает решение следующих основных задач: 1) рациональное использование разведанных запасов нефти, обеспечение

расширенного воспроизводства сырьевой базы нефтедобывающей промышленности; 2) ресурсо- и энергосбережение, сокращение потерь на всех стадиях технологического процесса при подготовке запасов, добыче, транспорте и переработке нефти; 3) углубление переработки нефти, комплексное извлечение и использование всех ценных попутных и растворенных компонентов; 4) формирование и развитие новых крупных центров добычи нефти, в первую очередь в восточных районах России и на шельфе арктических и дальневосточных морей; 5) расширение присутствия российских нефтяных компаний на зарубежных рынках, приобретение перерабатывающей и сбытовой инфраструктуры в странах – реципиентах; 6) расширение участия российских нефтяных компаний в зарубежных добывающих и транспортных активах.

Перспективные уровни добычи нефти в России будут определяться в основном уровнем мировых цен, объемом внутреннего спроса, уровнем развития транспортной инфраструктуры, налоговыми условиями и научно-техническими достижениями в разведке и разработке месторождений, а также качеством разведанной сырьевой базы. Нижний уровень цен на нефть будет определяться уровнем издержек на месторождениях в крупных регионах добычи с замыкающими затратами, а верхний — издержками для возможного массового производства альтернативных нефти моторных топлив. Важнейший фактор, влияющий на уровень цен на нефть, — наличие и состояние транспортной инфраструктуры от крупнейших центров добычи до центров потребления, что определяет размер транспортных издержек и надежность поставок.

В этих условиях в России в целом продолжится рост добычи нефти, хотя его темп в Западной Сибири замедлится, а в европейской части страны снизятся и абсолютные показатели. Годовая добыча нефти и конденсата в стране может быть доведена в 2020 г. до 550–580 млн т, в 2030 г. — до 600–630 млн т. Важную роль в обеспечении поставок на внутренний рынок и на экспорт в страны Европейского Союза будет играть освоение месторождений российского шельфа Каспийского моря, шельфа Баренцева моря и прилегающей территории Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции.

Важнейшее условие наращивания добычи нефти в России — расширение инвестиций в проведение геолого-разведочных работ и развитие систем транспорта.

Кроме того, произойдет увеличение добычи нефти российскими компаниями за рубежом, прежде всего в странах Каспийского региона — Казахстане, Туркменистане, Узбекистане, Азербайджане. Здесь лидерами будут выступать «ЛУКОЙЛ», «Газпром» (включая «Газпром нефть»), «Роснефть».

Доля России в глобальной добыче нефти будет находиться на уровне 10–12%, а доля СНГ в целом – не менее 15%, что достаточно для удовлетворения внутренних потребностей, поддержания позиций на глобальном нефтяном рынке.

Стратегическими целями развития газовой промышленности являются: 1) стабильное, бесперебойное и экономически эффективное удовлетворение внутреннего и внешнего спроса на газ; 2) развитие действующей Единой системы газоснабжения (ЕСГ); 3) совершенствование организационной структуры газовой отрасли с целью повышения экономических результатов ее деятельности и формирования либерализованного рынка газа; 4) обеспечение стабильных поступлений в доходную часть государственного бюджета и стимулирование спроса на продукцию сопряженных отраслей (металлургии, машиностроения и др.); 5) обеспечение стабильности и надежности поставок на традиционные международные рынки, прежде всего в страны Европейского Союза – основного импортера российского газа и формирование новых крупных направлений экспорта — АТР, Северная Америка.

Состояние и перспективы увеличения разведанных запасов газа при наличии соответствующих инвестиций и благоприятной ситуации на внутреннем и внешнем рынках газа позволяют довести добычу газа в 2020 году до 850–900 млрд м^3, в 2030 году — до 910–960 млрд м^3 в год.

Доля России в мировой добыче газа будет составлять 22–25%, а СНГ в целом – не менее 27%. Это позволяет удовлетворить внутренние потребности, обеспечить увеличение поставок в Европу, сформировать новые крупномасштабные поставки в страны АТР и Северную Америку, стабилизировать ситуацию на международных энергетических рынках.

Для обеспечения надежности энергетических поставок на внутренний и международные рынки, главным из которых останется Европейский Союз, предполагаются модернизация и расширение систем транспорта нефти и газа. Наряду с российской нефтью по системе нефтепроводов АК «Транснефть» и КТК на европейский рынок будет поступать нефть из Каспийского региона (включая нефть северо-западного Казахстана — Тенгиз, Кашаган и другие месторождения).

По системе магистральных газопроводов ОАО «Газпром» на рынок Европейского Союза и СНГ из Туркменистана, Казахстана и Узбекистана будут поставляться значительные объемы природного газа.

Для повышения надежности экспорта нефти и газа в страны Европы, организации поставок на Атлантическое побережье США предполагается расширение Балтийской трубопроводной системы (включая строительство БТС-II), строительство нефтепроводов Бургас – Александропулис, Харьяга – Индига, строительство Северо-Европейского газопровода (North Stream) по дну Балтийского моря и Южно-Европейского газопровода по дну Черного моря (South Stream), строительство завода по сжижению газа и терминала СПГ на Кольском полуострове (Штокмановский проект), развитие портов на Черном, Балтийском и Баренцевом морях.

Для организации новых крупных поставок нефти и газа российским потребителям и на экспорт в Китай, Японию, Корею и другие страны АТР, на Тихоокеанское побережье США в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке необходимы формирование системы сверхдальнего трубопроводного транспорта, строительство заводов по переработке и сжижению природного газа, создание инфраструктуры для отгрузки нефти, нефтепродуктов, СПГ и конденсата.

Важнейший нефтетранспортный проект: строящийся в настоящее время магистральный нефтепровод Восточная Сибирь — Тихий океан (ВСТО) с терминалом в бухте Козьмино (в районе Находки) и возможным отводом на Китай (в районе Сковородино). Планируется строительство подводящих нефтепроводов от месторождений Талакан — Верхнечонской зоны нефтегазонакопления (ТВЧЗ) до ВСТО, а также нефтепровода подключения Юрубчено-Тохомская зона нефтегазонакопления (ЮТЗ) — Пойма. В результате будет сформирован новый канал для поставок в восточном направлении как западносибирской, так и восточносибирской нефти.

При формировании на востоке России новой системы транспорта газа целесообразно строительство новых газопроводов: Ковыктинское месторождение — Саянск — Проскоково (соединение с ЕСГ), Чаяндинское месторождение — Ковыктинское месторождение, Ковыктинское месторождение — Саянск — Ангарск — Иркутск — Улан-Удэ — Чита. Для экспорта в восточном направлении на первом этапе возможно использование БАМа и Транссиба, что предполагает строительство заводов по сжижению природного и углеводородных газов и ж/д терминалов по отгрузке СПГ и СУГ в Усть-Куте и Ангарске. По мере наращивания объемов добычи газа в Восточной Сибири и Республике Саха и развития инфраструктуры газообеспечения в Восточной Азии должно быть принято окончательное решение о строительстве экспортных газопроводов: 1) Чита — Забайкальск — Харбин — Далянь — Пекин, Пьёнтек (Pyeontaek) — Сеул; 2) Чита — Сковородино — Хабаровск — Владивосток — Находка со строительством отвода на Китай в районе Дальнереченска и терминала СПГ в Находке. Важнейший проект по выходу на энергетические рынки АТР — газопровод «Алтай», предполагающий крупномасштабные поставки западносибирского газа в западные районы Китая. Это предполагает строительство магистрального газопровода в транспортном коридоре «ЯНАО (КС Пурпейская) — Сургут — Кузбасс — Алтай — Китай».

В ближайшие годы будет происходить интенсивное наращивание поставок нефти и газа с о-ва Сахалин. Сейчас действует новый нефтепровод Северный Сахалин — порт Де Кастри. В ближайшее время будут введены в промышленную эксплуатацию нефе- и газопроводные проекты: 1) Северный Сахалин — Южный Сахалин со строительством на юге острова завода по сжижению газа и терминалов по отгрузке СПГ и нефти, 2) Комсомольск-на-Амуре — Хабаровск. В дальнейшем эти трубопроводы могут быть соединены с системами нефте- и газопроводов Восточная Сибирь – Дальний Восток в районе Хабаровска.

В перспективе через территорию Восточной Сибири и Дальнего Востока в Японию, Корею, северо-восточные районы Китая, западные районы США могут быть организованы поставки газа из Западной Сибири с отгрузкой СПГ в портах Тихого океана. Экспорт СПГ из месторождений Ямало-Ненецкого автономного округа может проводиться с использованием Северного морского пути.

Определение химического состава нестабильного газового конденсата методом газовой хроматографии

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

Нестабильный газовый конденсат (КГН) является вторым по объему сырьевым продуктом газовой отрасли после природного газа. Объем годовой добычи КГН в России достигает порядка 20 млн т. Основу КГН составляют углеводороды C_1–C_{14}. Кроме этого, КГН может содержать значительные количества высококипящих углеводородов (до C_{40}), неорганические газы (азот, водород, гелий, диоксид углерода), метанол и некоторые другие соединения. Особое место занимают сероводород и меркаптаны, содержание которых может достигать 25% мас. Основным методом определения компонентного состава проб КГН является газовая хроматография (ГХ).

Использовавшиеся на ранних этапах становления газоконденсатной подотрасли методики анализа (например, СТП 36–87 [1]) были ориентированы главным образом на определение основных компонентов проб КГН. В то же время методы определения в пробах КГН ценных (таких, как тяжелые углеводороды) либо токсичных (серосодержащие соединения, метанол) примесей либо отсутствовали вообще, либо обладали низкими метрологическими характеристиками. ММ 51-00159093-004-04 [2] позволяет рассчитывать компонентно-фракционный состав проб КГН до фракций, выкипающих до температуры 540°С. Однако приведенные в данной методике подходы не позволяют провести расчет полного состава проб КГН, включающих серосодержащие компоненты, а также группового углеводородного состава C_n, который используется при проведении расчетно-учетных операций.

Методы [1, 2] основаны на предварительном разгазировании пробы, т. е. ее сначала делят на газовую часть — газ дегазации — и жидкую часть – дегазированный конденсат. Затем по отдельности анализируют газовую и жидкую части пробы и полученные результаты объединяют. Более прогрессивным является прямой анализ, при котором пробу КГН, находящуюся под повышенным давлением, вводят непосредственно в газовый хроматограф. Этот подход, который позволяет проводить экспрессное определение неорганических и органических (в виде C_1–C_{7+}) компонентов пробы, реализован в стандартах организации Gas Processors Association (GPA 2186 [3] и GPA 2103 [4]). Оба метода позволяют определять одни и те же компоненты (табл. 1), однако диапазоны определяемых концентраций различаются.

Анализ данных табл. 1 позволяет сделать вывод о том, что имеющиеся (в том числе за рубежом) методы определения химического состава проб КГН не удовлетворяют современным требованиям. Основным недостатком методов определения углеводородного состава проб КГН с их предварительным разгазированием является их трудоемкость, а методов прямого анализа проб – определение углеводородов тяжелее гептана в виде суммы. Наконец, в методах [1–4] не предусмотрено определение в пробах КГН серосодержащих соединений (ССС) и метанола. Все эти недостатки устранены в СТО Газпром, разработанных в ООО «ВНИИГАЗ» [5–7].

Определение углеводородного состава

Нами разработано два подхода к определению углеводородного состава КГН — с предварительным разгазированием пробы (**метод 1**) и прямой анализ (без разгазирования) — **метод 2**.

При использовании **метода 1** [5] индивидуальные легкие углеводороды C_1–C_5, азот и диоксид углерода в газе дегазации определяют методом ГХ с использованием насадочной колонки по методике, обеспечивающей требования стандарта IP 345 [8]. При этом также определяется содержание в пробах сероводорода. Условия проведения анализа указаны в табл. 2 (колонка 2). Как видно из рис. 1, пики всех компонентов пробы ***газа дегазации*** (до гексанов) полностью разделены.

Хотя индивидуальное определение гексанов возможно, оно характеризуется большими погрешностями. Поэтому индивидуальное определение углеводородов в КГН по данной методике проводится только до пентанов включительно; более высококипящие углеводороды определяют в виде групп углеводородов C_n.

Табл. 1. **Современные методы определения химического состава проб КГН**

Компонент/группа/фракция	Диапазон определяемых концентраций, % мол.			
	GPA-2103	GPA-2186	СТО Газпром 5.5–2007	ММ 51-00159093-004-04
Азот	0,01–5,0	0,005–5,0	0,005–5,0*	0,005–5,0*
Диоксид углерода	0,01–5,0	0,005–5,0	0,005–10*	0,005–10*
Сероводород	–	–	0,001–40*	–
Сумма меркаптанов	–	–	0,001–1,0*	–
Метан	0,01–40,0	0,001–5,0	0,001–40*	0,001–40*
Этан	0,01–15,0	0,001–95,0	0,001–15*	0,001–15*
Пропан	0,01–15,0	0,001–100	0,001–20*	0,001–20*
Бутан/изобутан	0,01–15,0	0,001–100	0,001–15*	0,001–15*
Пентан/изопентаны	0,01–15,0	0,001–50,0	0,001–10*	0,001–10*
Гексан/изогексаны	0,01–50,0	0,001–30,0	0,001–15*	–
C_7	–	–	0,001–15*	–
C_{7+}	5,0–80,0	0,001–30,0	–	–
C_8	–	–	0,001–8*	–
C_9	–	–	0,001–5*	–
C_{10}	–	–	0,001–5*	–
C_{11}	–	–	0,001–3*	–
C_{12+}	–	–	0,001–5*	–
Фракционный состав C_{6+}	–	–	0,001–50*	0,001–50*

*Ориентировочные значения.

Жидкую фазу проб КГН анализируют в две стадии. Легкие углеводороды C_1–C_5 определяют методом газоадсорбционной (по IP 344 [9]) либо газожидкостной (по ГОСТ 13379) хроматографии (условия определения [9] приведены в табл. 2 — колонка 3). Углеводороды регистрируются до выхода пиков изомеров гексана, после чего применяют обратную продувку предколонки потоком газа-носителя для предотвращения загрязнения колонки высококипящими компонентами пробы. Количественное определение проводят методом внутренне-

Табл. 2. **Основные условия газохроматографического определения состава проб КГН (метод 1)**

Параметр	Газ дегазации	Дегазированный конденсат	
		C_1–C_5	C_{6+}
Адсорбент	Hayesep R	Hayesep Q	DB–1
Длина колонки, м	2–3	2	30
Длина предколонки, м	–	0,3	–
Внутренний диаметр колонок, мм	2–3	2–3	0,53
Толщина слоя неподвижной фазы, мкм	–	–	1,5
Детектор	ДТП* и ПИД**	ПИД**	ПИД**
Температура испарителя, °С	100	200	315–320
Температура термостата ДИП, °С	250	290	315–320
Начальная температура колонки T_1,°С (время выдержки начальной температуры колонки, мин)	40 (2)	145 (15–18)	35 (1–2)
Скорость нагрева термостата колонок, °С /мин	8	5	15
Конечная температура колонки, °С	230	230	315
Объем пробы, $см^3$	0,2–0,3	1,0–2,0	0,5–1,0
Метод количественного определения	Абсолютная калибровка	Метод внутреннего стандарта	Метод нормализации

*Детектор по теплопроводности.
**Пламенно-ионизационный детектор.

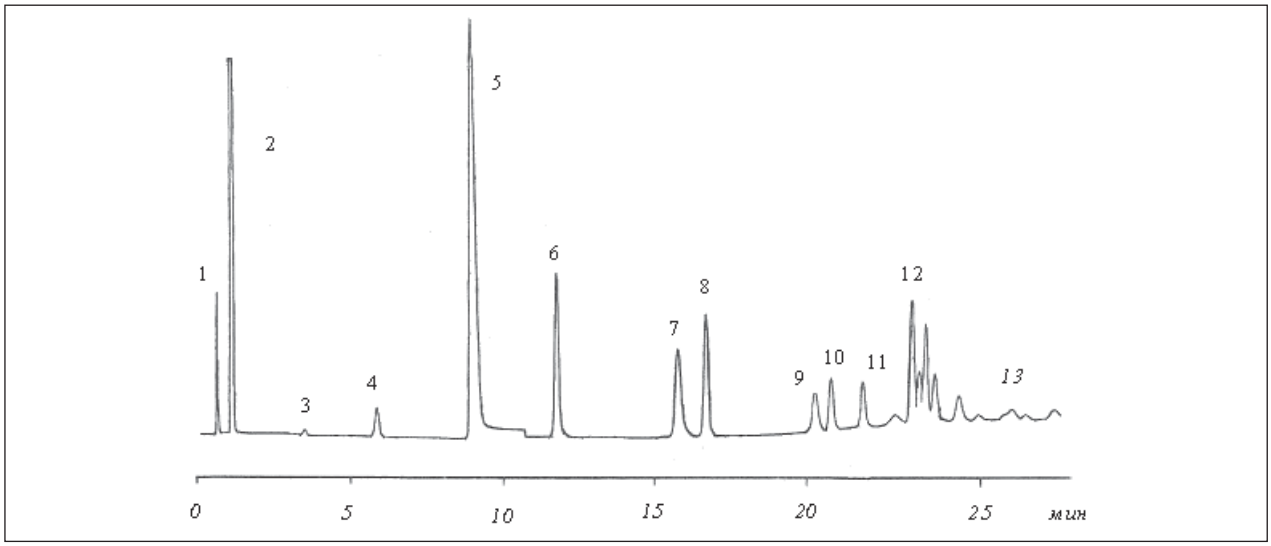


Рис. 1. **Типовая хроматограмма газа дегазации: 1 — азот; 2 — метан; 3 — диоксид углерода; 4 — этан; 5 — сероводород; 6 — пропан; 7 — изобутан; 8 — *н*-бутан; 9 — изопентан; 10 — *н*-пентан; 11 — циклопентан; 12 — группа углеводородов C_6; 13 — группа углеводородов C_7**

го стандарта, в качестве которого используют 2,2-диметилбутан.

Для определения углеводородов от C_6 до C_{44} (в виде группового (до C_{12+}) либо фракционного (до 540°С) состава) в дегазированном конденсате используют капиллярную ГХ; условия проведения анализа представлены в табл. 2 (колонка 4). Процедура пробоподготовки и условия анализа подобраны таким образом, что длительность его проведения не превышает 30 мин.

После получения хроматограммы возможны два принципиально различных метода ее обсчета — расчет группового состава углеводородов C_n либо фракционного состава пробы (в соответствии с ASTM D 2887 [10]). Как известно, корректный расчет группового состава возможен только до группы C_{12}. Начиная с углеводородов C_{13}, усложнение структуры молекул может приводить к нарушению порядка выхода компонентов на хроматограмме, соответствующего числу углеродных атомов в соединении. Поэтому все большее распространение получает определение фракционного состава углеводородных продуктов методом имитированной газохроматографической разгонки. Как правило, данные по фракционному составу углеводородов представляют в виде фракций, выкипающих через каждые 10°С. Концентрации групп углеводородов рассчитывают методом нормализации соответствующих площадей пиков с учетом суммы массовых долей углеводородов C_1–C_5.

При использовании **метода 1** для анализа проб КГН, содержащих ССС, последние определяют в газе дегазации по ГОСТ 22387.2 (методом йодометрического титрования), а в дегазированном конденсате — по ГОСТ 17323 (методом потенциометрического титрования). Данные методы обладают существенными недостатками — они не позволяют определять некоторые ССС в принципе, например серооксид углерода, а оставшиеся органические ССС определяют в виде суммы. Поэтому нами разработан оригинальный метод определения индивидуальных ССС методом ГХ, изложенный в СТО Газпром 5.6–2007 [6].

Метод прямого анализа проб КГН без их разгазирования (метод 2) [5] основан на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии (рис. 2). Анализ проводится на двух параллельных аналитических трактах – с капиллярной колонкой (длина 30 м, толщина слоя метилсиликоновой неподвижной фазы 1,5 мкм; детектор — ПИД) и с двумя насадочными колонками с Porapak Q (длиной 0,3 и 2 м; детектор — ДТП). Определения проводили на газовом хроматографе, который позволяет проводить прямой анализ проб газожидкостных углеводородных смесей, находящихся под давлением до 7 МПа.

Анализ проводят в изотермическом режиме (100°С), применяя обратную продувку предколонки потоком газа-носителя без регистрации суммарного пика тяжёлых углеводородов. На основной насадочной колонке углеводороды до пропана включительно разделяются на отдельные компоненты. На этой же колонке определяют неорганические газы (азот, диоксид углерода, сероводород), а также метанол. Концентрации

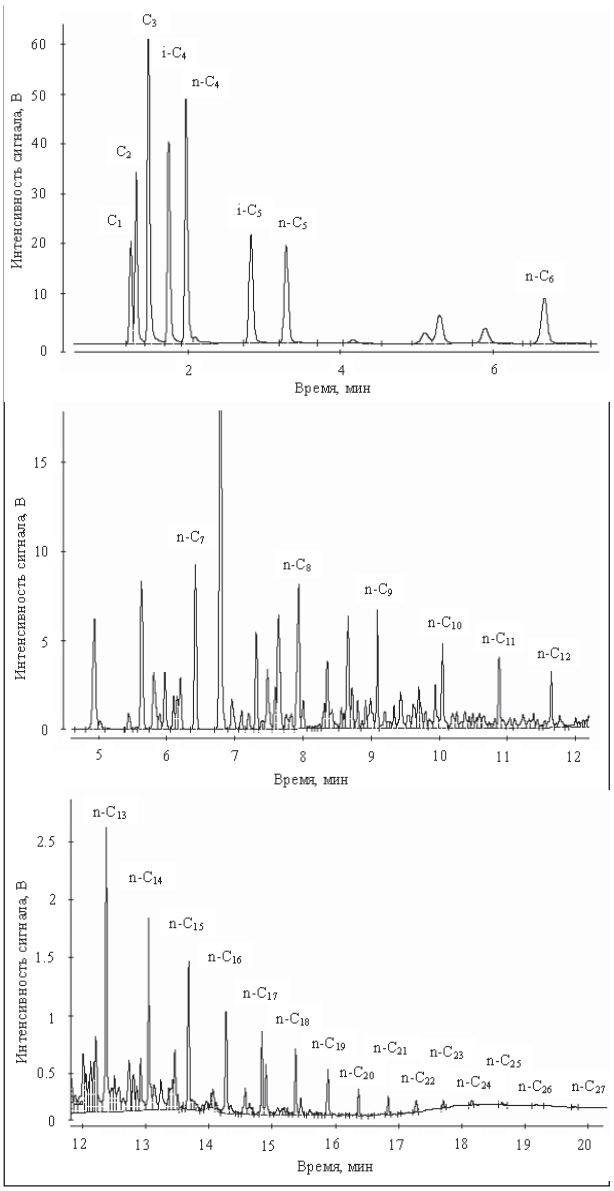


Рис. 2. **Хроматограмма КГН, полученная на капиллярной колонке (условно разделена на 3 участка)**

азота, диоксида углерода, метана, этана и пропана рассчитывали методом абсолютной калибровки. Одновременно с анализом пробы КГН на насадочных колонках другая часть пробы (0,5–1,0 мм^3) анализируется на капиллярной колонке, на которую она подается посредством крана-дозатора поршневого типа (КрПТ). При использовании КрПТ фиксированный объем анализируемой пробы, находящейся при температуре около 40°С, подается сначала в испарительную камеру, которая может быть нагрета до 300°С, а затем в капиллярную колонку.

Определения проводили в режиме программированного нагрева капиллярной колонки от температуры 0–35 до 320°С. На этой колонке определяют индивидуальные углеводороды (бутаны и пентаны), группы углеводородов до C_{12+}, а также фракционный состав углеводородов C_{6+} (рис. 2). При анализе образцов со сравнительно низким содержанием метана и этана возможно определение полного углеводородного состава проб КГН при использовании только капиллярной колонки. В последнем случае расчет концентрации всех компонентов проводят методом нормализации (как и для углеводородов от бутана и выше при использовании двухколоночного варианта анализа проб КГН).

Как видно из табл. 3, между данными, полученными при анализе проб КГН с их предварительным разгазированием и при прямом вводе проб в хроматограф с помощью КрПТ, наблюдается хорошее соответствие.

Определение серосодержащих соединений

Для определения легко- и среднелетучих ССС в пробах КГН использовали газовую хроматографию с сероселективным пламенно-фотометрическим детектором (ПФД), который характеризуются высокой чувствительностью, надежностью и относительной дешевизной. Недостатком ПФД является сравнительно узкий диапазон линейности градуировочных графиков (2–4 порядка концентрации определяемых соединений). Это делает ПФД малопригодным для определения высокой концентрации сероводорода в конденсатах Оренбургского

Табл. 3. **Сравнение двух подходов к определению углеводородного состава пробы КГН (% мас.) (среднее из двух определений)**

Компонент	Ввод проб под давлением (метод 2)	Разгазирование пробы (метод 1)
CH_4	0,00	0,00
C_2H_6	0,67	0,66
C_3H_8	9,99	10,47
i-C_4H_{10}	6,66	5,83
н-C_4H_{10}	9,14	7,83
i-C_5H_{12}	5,84	5,05
н-C_5H_{12}	6,06	5,37
гр.C_6H_{14}	8,61	8,46
гр. C_7H_{16}	13,14	13,92
гр. C_8H_{18}	16,08	17,68
гр. C_9H_{20}	7,75	7,85
гр. $C_{10}H_{22}$	5,17	5,50
гр. $C_{11}H_{24}$	3,21	3,28
гр. $C_{12}H_{26+}$	7,70	8,10

Табл. 4. **Основные условия определения сероводорода в газе дегазации по методу Б**

Параметр	Условия проведения анализа		
	Колонка 1		Колонка 2
Адсорбент	Porapack QS	Hayesep R	Силикагель
Длина колонки, м	2–3	2–3	1,5–2
Внутренний диаметр колонок, мм	2–3	2–3	3–4
Детектор	ДТП	ДТП и ПИД	ДТП
Температура испарителя, °С	100	100	100
Начальная температура колонки,°С (время выдержки, мин)	40–50	40 (2)	40 (3–4)
Скорость нагрева термостата колонок, °С /мин	8–12	8	8
Промежуточная температура колонки, °С (время выдержки, мин)	–	–	120 (8)
Скорость нагрева термостата колонки, °С /мин	–	–	2
Конечная температура колонки, °С (время выдержки, мин)	200–230	230 (5)	160 (10)
Объем пробы, см^3	0,2–3	0,2–0,3	1,5

и особенно Астраханского газоконденсатных месторождений.

Поэтому в **газе дегазации с низким содержанием сероводорода (до 0,12% об.)** и в дегазированном конденсате сероводород определяют с помощью ПФД одновременно с остальными ССС (**метод А**). **В газе дегазации с высоким содержанием сероводорода (до 70% об.)** предусмотрено его определение с помощью детектора по теплопроводности одновременно с неорганическими газами и легкими углеводородами (**метод Б**).

Определение ССС в газе дегазации по **методу А** проводится методом капиллярной газовой хроматографии с использованием ПФД и колонки Gas-Pro из кварцевого стекла (30 м × 0,32 мм). Хроматограф должен быть также оборудован предколонкой или системой обратной продувки испарительной камеры. Градуировку и определение проводят в следующем режиме: начальная температура колонки 60°С (время выдержки 2 мин); скорость нагрева термостата колонки 15–20°С/мин; конечная температура колонки 240°С (время выдержки 10 мин); температура испарителя 110–130°С; объем вводимой пробы 0,05–0,50 см^3. Анализ проводят методом абсолютной градуировки. Градуировочный график строится в координатах «логарифм площади пика компонента — логарифм массы ССС», так как зависимость отклика (площади пика) ПФД пропорциональна концентрации ССС в степени, близкой к квадратичной. Типовая хроматограмма определения ССС в газе дегазации приведена на рис. 3.

Условия определения сероводорода в газе дегазации по **методу Б** приведены в табл. 4. При

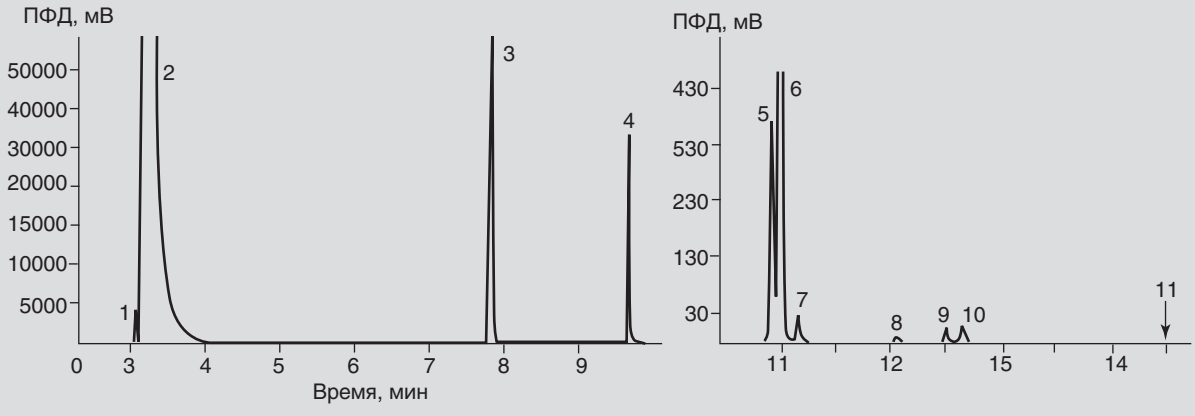


Рис. 3. **Типовая хроматограмма газа дегазации (условно разделена на два участка – А и Б): 1 — серооксид углерода; 2 — сероводород; 3 — метилмеркаптан; 4 — этилмеркаптан; 5 — диметилсульфид; 6 — изопропилмеркаптан; 7 — *н*-пропилмеркаптан; 8 — 2-метил-2-пропилмеркаптан; 9 — 2-метил-1-пропилмеркаптан; 10 — 1-метил-1-пропилмеркаптан; 11 — ТГФ**

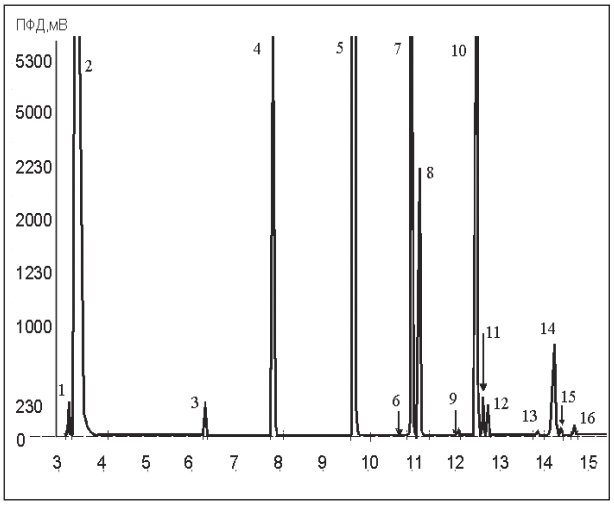


Рис. 4. **Типовая хроматограмма дегазированного конденсата: 1 — серооксид углерода; 2 — сероводород; 3 — сероуглерод; 4 — метилмеркаптан; 5 — этилмеркаптан; 6 — диметилсульфид; 7 — изопропилмеркаптан; 8 — *н*-пропилмеркаптан; 9 — 2-метил-2-пропилмеркаптан; 10 — 2-метил-1-пропилмеркаптан; 11 — 1-метил-1-пропилмеркаптан; 12 — 1-бутилмеркаптан; 13 — диэтилсульфид; 14 — 2-этилтиофен; 15 — 2,5-диметилтиофен; 16 — ТГФ**

хроматографировании газа дегазации в этих условиях наряду с сероводородом определяют также углеводородный состав C_1–C_7 и диоксид углерода по процедуре, изложенной в ГОСТ 23781. Дополнительное оборудование хроматографа ДИПом позволяет повысить чувствительность определения углеводородов C_1–C_7. Определение сероводорода проводят методом абсолютной градуировки.

Содержание ССС **в дегазированном конденсате** определяют по процедурам, близким к описанным в ГОСТ Р 50802 и ISO 19739 (с использованием ПФД и капиллярной хроматографической колонки). Градуировку прибора и хроматографический анализ проводят при тех же условиях, при которых проводят анализ газа дегазации (см. выше). В испаритель хроматографа вводят 0,1–0,2 мм³ пробы дегазированного конденсата. Типовая хроматограмма пробы дегазированного конденсата приведена на рис. 4.

Разработанный подход был использован для определения ССС в образцах КГН, отобранных на установках сепарации пластовой газоконденсатной смеси Астраханского ГПЗ. Предел определения меркаптанов и серооксида углерода данным методом в КГН составляет 0,0005% мас.

Определение метанола

Метод определения метанола в КГН основан на предварительном разгазировании пробы, концентрировании метанола из газа дегазации и дегазированного конденсата водным солевым раствором или водой и его последующем газохроматографическом определении [7]. Диапазон определяемых концентраций метанола в КГН — от 0,0002 до 1% мас. Условия определения массовой доли метанола в водном концентрате приведены в табл. 5.

Метанол, содержащийся в газе дегазации, улавливают в две поглотительные склянки, содержащие по 15–20 см³ воды или водного раствора сернокислого натрия, непосредственно во время проведения разгазирования пробы. Содержащийся в дегазированном конденсате (20 см³) метанол экстрагируют в 40 см³ водного раствора сернокислого натрия в течение 1 мин. Затем полученные водные экстракты анализируют впрямую либо методом парофазного анализа при условиях, указанных в табл. 5 (детектор – ПИД). Концентрацию метанола рассчитывают методом абсолютной калибровки по величине выходного сигнала (площади пика). Разработанный подход характеризуется простотой и надежностью, так как концентрирование метанола позволяет снизить предел его определения в пробах КГН и устранить возможные наложения хроматографических пиков.

Заключение

Разработаны современные методики газохроматографического определения основных

Табл. 5. **Условия градуировки прибора и проведения анализа**

Параметр	Значение
Адсорбент	Полисорб-1, Porapak Q или Hayesep Q
Длина колонки, м	2
Диаметр колонки (внутренний), мм	2
Начальная температура термостата колонок, °С (время выдержки, мин)	60 (4)
Скорость нагрева термостата колонок, °С /мин	25
Конечная температура колонки, °С (время выдержки, мин)	210 (10)
Объем жидкой пробы (прямой анализ), мм³	2-3
Объем паровой фазы (парофазный анализ), см³	0,5–2,0

компонентов проб КГН любого состава. По некоторым параметрам (в первую очередь по числу определяемых компонентов) разработанные методики превосходят зарубежные аналоги. Важно, что заложенные в работе [5] формулы позволяют использовать для расчета концентрации компонентов проб КГН данные по содержаниям индивидуальных ССС и метанола, полученные согласно работам [6, 7]. С использованием разработанных методик анализа проанализированы пробы КГН Астраханского, Оренбургского, Ямбургского, Уренгойского, Тарко-Салинского и других газоконденсатных месторождений. Разработанные методы прошли метрологическую аттестацию во ВНИИМСе (г. Москва) и внедрены в ряде дочерних обществ ОАО «Газпром».

Литература

1. СТП 36-87. Хроматографический метод определения содержания легких углеводородов и расчет плотности нестабильного конденсата.
2. ММ 51-00159093-004-04. Методический материал. Нестабильные жидкие углеводороды. Методы определения компонентно-фракционного состава. — М.: ИРЦ Газпром, 2003. — 65 с.
3. GPA Standard 2186-02. Tentative Method for the Extended Analysis of Hydrocarbon Liquid Mixtures Containing Nitrogen and Carbon Dioxide.
4. GPA Standard 2103-03. Tentative Method for the Analysis of Natural Gas Condensate Mixtures Containing Nitrogen and Carbon Dioxide by Gas Chromatography.
5. СТО Газпром 5.5-2007 «Конденсат газовый нестабильный. Методы определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава», 2007. — 86 с.
6. СТО Газпром 5.6-2007 «Конденсат газовый нестабильный. Определение сероводорода и меркаптанов методом газовой хроматографии», 2007. — 40 с.
7. СТО Газпром 5.7-2007 «Конденсат газовый нестабильный. Определение метанола методом газовой хроматографии», 2007. — 28 с.
8. IP 345. Determination of composition of associated natural gas — Gas chromatography method.
9. IP 344-88. Determination of light hydrocarbons in stabilized crude oil – Gas chromatography method.
10. ASTM D 2887-04. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.

Вниманию специалистов!

Б. П. Туманян

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

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

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

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

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Излагаются основные гипотезы происхождения нефти.

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

Определение молекулярно-массового распределения оксиэтилированных нонилфенолов с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии

Н. К. Зайцев, И. А. Востров, И. С. Казарец
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Введение

Оксиэтилированные нонилфенолы (ОНФ) — один из наиболее широко используемых в промышленности неионогенных ПАВ. ОНФ применяются во многих областях промышленности: нефтедобыче, нефтепереработке, металлургии, текстильной, животноводстве [1].

В статье [2] приведено исследование состава питьевой воды, сточных вод муниципальных и промышленных предприятий. Анализ вод проводился при помощи совмещения хроматографии (газовой и высокоэффективной жидкостной) с масс-спектрометрией. Как утверждают авторы, идентификация многих веществ стала возможна только благодаря масс-спектрометру, который позволил определить их молекулярную массу и использовать уже имеющуюся спектральную базу.

В статье французских исследователей [3] описана работа по разделению полиоксиэтилированых ПАВ. В качестве метода использовали фазовое хроматографическое разделение с УФ-детектированием. Исследования проводились на различных неподвижных фазах (C_2, C_4, C_6, C_8, C_{18}, фенил-, циано- и диол-). В качестве подвижной фазы они использовали сочетание воды с органическими растворителями (метанол, ацетонитрил, тетрогидрофуран, диоксан, ацетон и 2-пропанол). Согласно выводам исследователей наилучших результатов при разделении подобных соединений можно достичь при использовании в качестве неподвижной фазы C_8 и C_{18} и изократическом элюировании ТГФ или ацетонитрила в сочетании с водой.

В статье [4] описано разделение оксиэтилированных нонилфенолов с использованием нормально-фазной ВЭЖХ. Исследуемая смесь

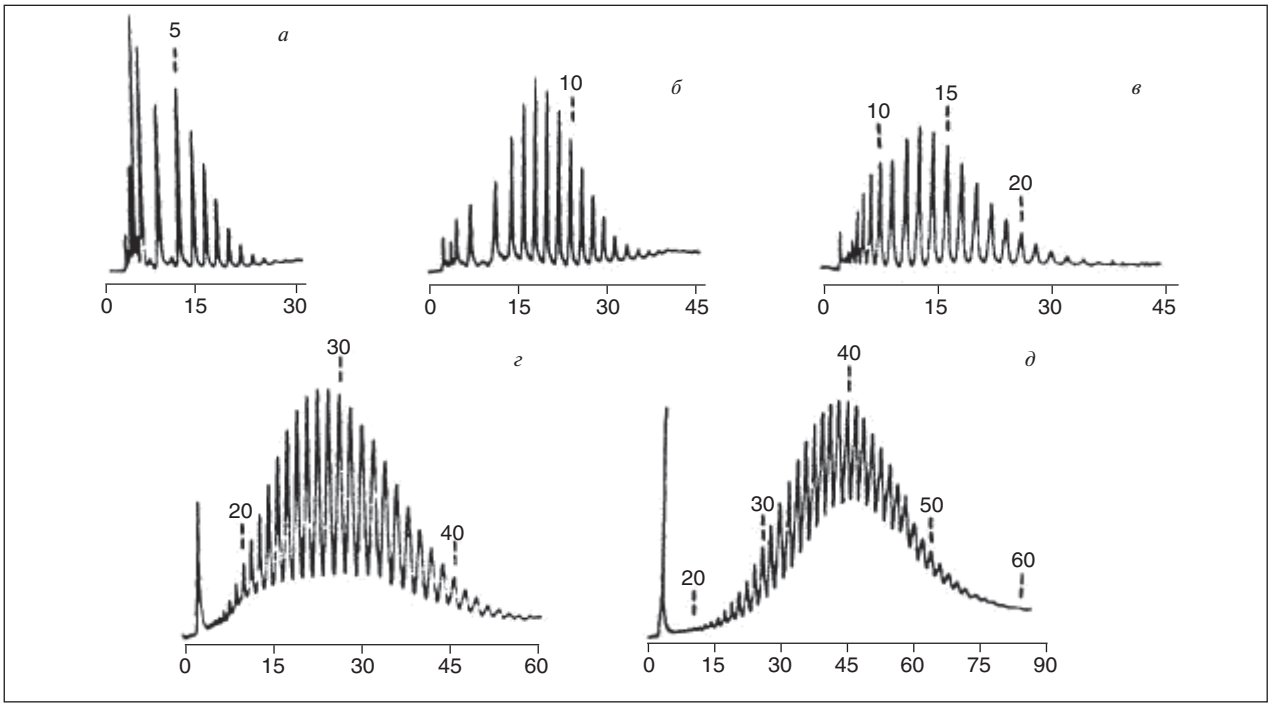


Рис. 1. **Хроматограммы Synperonic NPs, полученные при помощи градиентного программирования: *а* — Synperonic NP6; *б* — Synperonic NP10; *в* — Synperonic NP15; *г* — Synperonic NP30; *д* — Synperonic NP40. Условия проведения опытов: колонка 5-μm Spherisorb NH_2 (250×4,6 мм)**

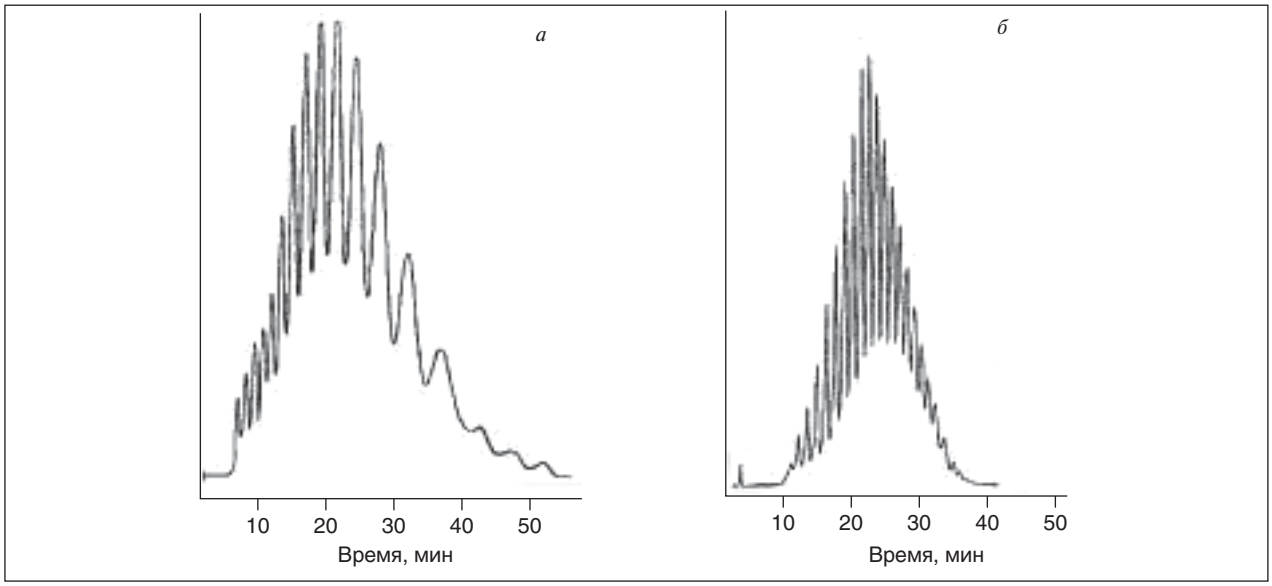


Рис. 2. **Разделение NP20: *а* — изократический ввод элюента (гептан – хлороформ – метанол = 70 – 10 – 20); *б* — градиентный ввод элюента (начальный состав растворителя А: гептан – хлороформ – метанол = 90 – 5 – 5 и растворителя В: хлороформ – метанол = 50 – 50, градиентная программа 0–30% растворителя В в течение 40 мин). Расход 1 мл/мин. УФ-детектор (длина волны 270 нм)**

состояла из 20 гомологов. Неподвижная фаза — силикагель или циано пропил, подвижная фаза вводилась в градиентном режиме.

В статье [5] приводятся результаты исследований разделения оксиэтилированных нонилфенолов. Исследования проводились в связи с влиянием степени оксиэтилирования нонилфенолов на применение их в текстильной промышленности в качестве увлажняющих агентов, эмульгаторов и очистителей. Исследователи считают высокоэффективную жидкостную хроматографию простым и быстрым способом для этой задачи. Они использовали для разделения образцов аминную колонку и градиентное элюирование подвижной фазы, состоящей из воды и ацетонитрила. Степень оксиэтилирования образцов колебалась в пределах от 6 до 40. На рис. 1 показаны результаты хроматографического разделения, достигнутые учеными.

В работе [6] приведены хроматограммы разделения полиоксиэтилированных нонилфенолов. Авторы использовали для разделения изократическое элюирование для соединений со степенью оксиэтилирования не более 18 и градиентное программирование для соединений со степенью оксиэтилирования 20. Для гомологов с большей степенью оксиэтилирования авторы использовали аминную колонку и изократиче-

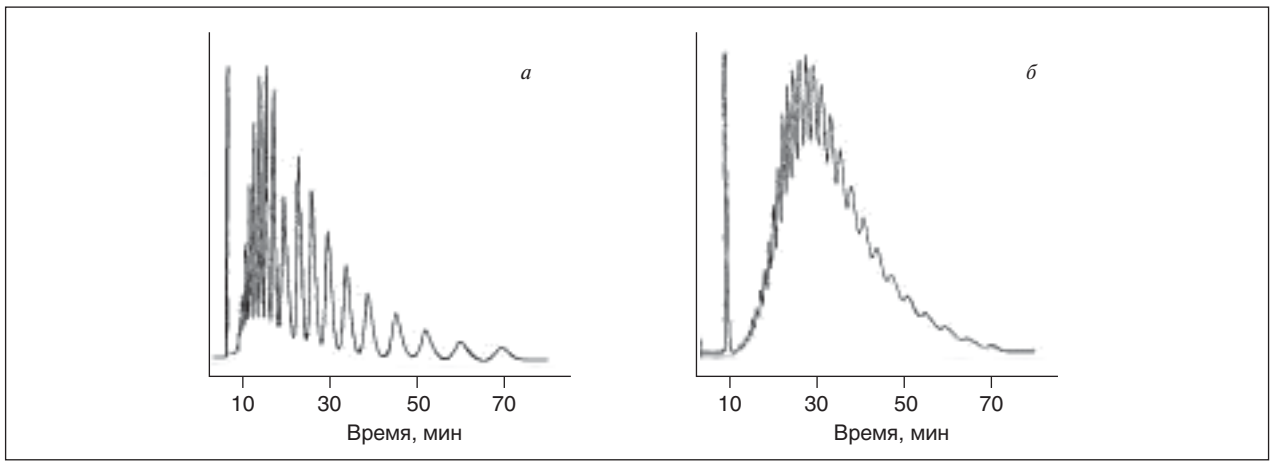


Рис. 3. **Хроматограммы разделения NP20 и NP30 на аминной колонке: *а* — изократическое разделение NP20 (гептан – хлороформ – метанол = 82 – 8–10); *б* — изократическое разделение NP30 (гептан – хлороформ – метанол = 70 – 15 – 15). Расход 1 мл/мин. УФ-детектор (длина волны 270 нм)**

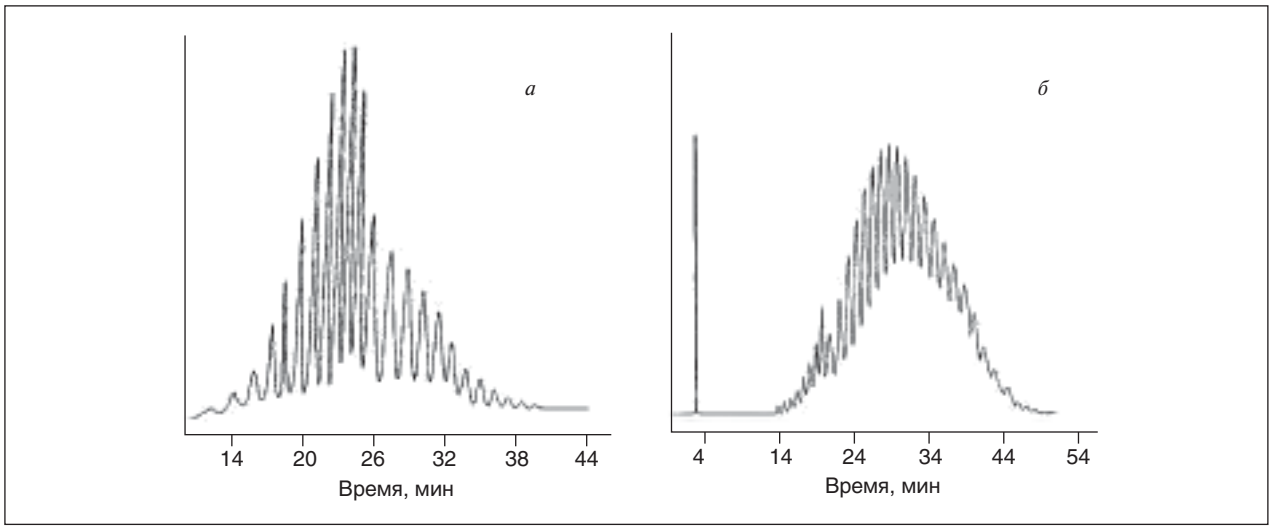


Рис. 4. **Хроматограммы разделения NP20 и NP30 на аминной колонке: *а* — градиентное разделение NP20 (начальный состав растворителя А: гептан – хлороформ – метанол = 90 – 5 – 5 и растворителя В: хлороформ – метанол = 50 – 50. Градиентная программа 0–20%-ного растворителя В в течение 40 мин); *б* — градиентное разделение NP30 (начальный состав растворителя А: гептан – хлороформ – метанол = 90 – 5 – 5 и растворителя В: хлороформ – метано = 50 – 50. Градиентная программа 0–30%-ного растворителя В в течение 45 мин). Расход 1 мл/мин. УФ-детектор (длина волны 270 нм)**

ский или градиентный режим ввода. В состав подвижной фазы входят гептан, хлороформ и метанол. Результаты исследования приведены на рис. 2–4.

Многие ученые помимо жидкостной хроматографии используют для исследования оксиэтилированных алкилфенолов или других подобных НПАВ жидкостную хроматографию, совмещенную с масс-спектрометрией [6, 7]. Как они утверждают, масс-спектрометрия облегчает установление степени оксиэтилирования.

Материалы, реактивы и оборудование

Разработку методики проводили с использованием промышленных образцов неионогенных ПАВ типа АФ с различной степенью оксиэтилирования (4, 6 и 10) (ОАО «Нижнекамскнефтехим»).

В состав подвижной фазы входили ацетонитрил и бидистиллированная вода (подкисленная фосфорной кислотой H_3PO_4 (1% об.)). Процентный состав элюента указывается в пояснениях к хроматограммам.

Оборудование: хроматограф жидкостный градиентный «Стайер» (детектор спектрофотометрический) (ЗАО «НПКФ Аквилон», Россия).

Результаты и их обсуждение

Целью экспериментальной части было улучшить разделение технических смесей оксиэтилированных нонилфенолов за счет изменения условий проведения эксперимента. В ходе работы варьировались такие параметры, как:

- количественный и качественный составы подвижной фазы;
- влияние на разделение различных неподвижных фаз;
- влияние способа подготовки образца (в зависимости от того, в чем были растворены исследуемые образцы).

На рис. 5 представлены хроматограммы разделения проб промышленных оксиэтилированных нонилфенолов марок Неонол АФ 9 – 4, Неонол АФ 9 – 6 и Неонол АФ 9 – 10. В результате работы были подобраны оптимальные условия проведения анализа, при которых удалось достичь еще большего разделения исследуемых смесей. При проведении опытов нами использовалась изократическая система ввода растворителя, в состав которого входили два соединения (ацетонитрил и бидистиллированная вода, подкисленная фосфорной кислотой (1% об)).

Условия проведения опытов одинаковы во всех случаях:

- подвижная фаза: ацетонитрил – вода (1% H_3PO_4) = 55 – 45;
- колонка: Sinergy Polar-RP (250 x 4,6 mm, 4 um);
- расход: 1,2 мл/мин;
- длина волны детектирования 254 нм;
- концентрация 0,5 мг/мл (образцы растворялись в подвижной фазе);
- объем вводимой пробы 20 мкм.

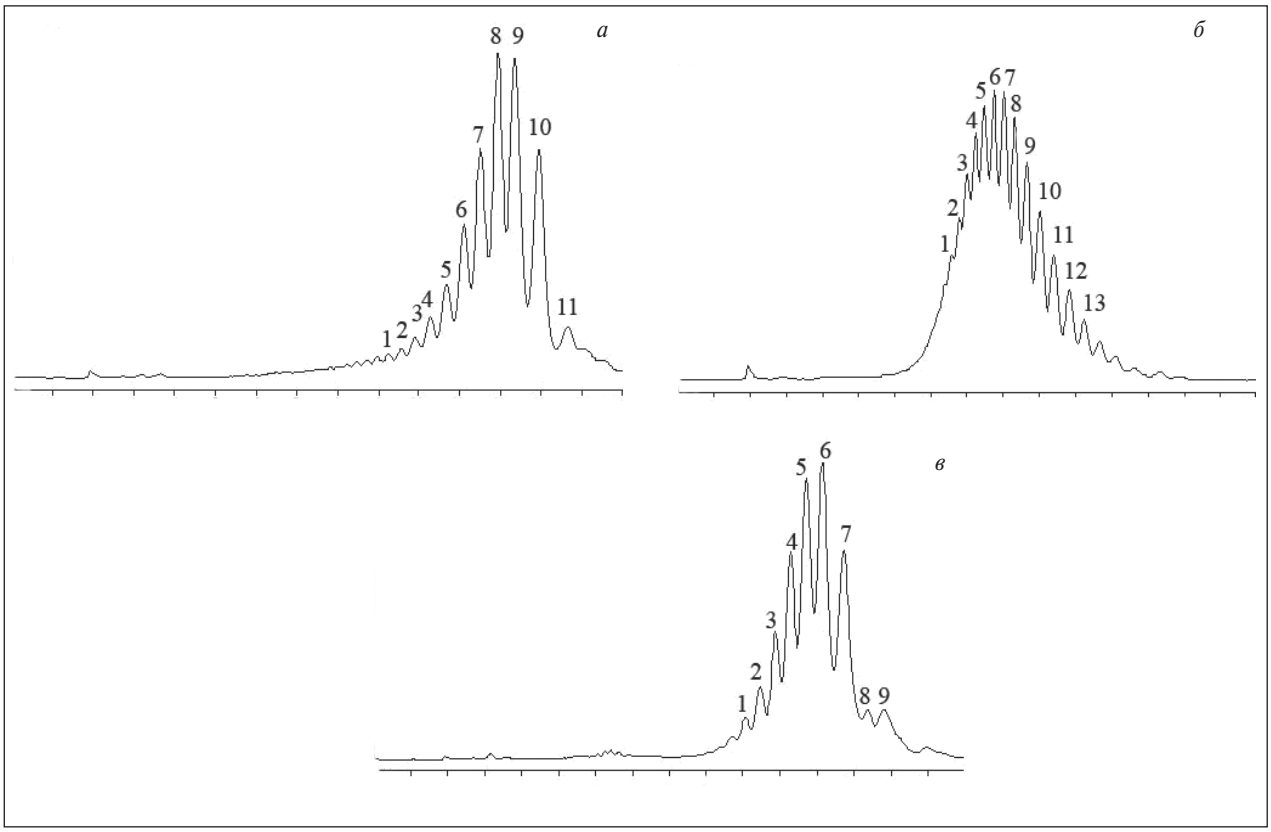


Рис. 5. **Хроматограммы разделения Неонола АФ 9–6 (*а*), 9–10 (*б*) и 9–4 (*в*)**

Расчет степени оксиэтилирования производили по следующей схеме.

Высоты пиков находим из хроматограмм и сносим в табл. 1.

Расчет высоты пика отдельного соединения с учетом его вклада в соседние пики производим по формуле

$$h_i^{\text{ОБ}} = h_i + 0{,}44^4 \cdot h_{i-1} + 0{,}44^4 \cdot h_{i+1},$$

где h_i — высоты i-го пика; h_{i-1}, h_{i+1} – высота пиков, смежных с i-м. Для крайних пиков учитывается только одна из этих высот.

Пересчитав по приведенной формуле высоты пиков, получаем следующие значения (табл. 2).

Суммарная высота — это сумма всех приведенных высот пиков.

Содержание каждого отдельного компонента находим путем деления приведенной высоты на суммарную высоту, т. е.

$$n_i = \frac{h_i^{\text{ОБ}}}{\sum h_i^{\text{ОБ}}}.$$

По табл. 3 строим графики молекулярно-массового распределения следующим образом.

ММР Неонола АФ 9–4: самый высокий пик считаем основным компонентом, оксиэтилированным нонилфенолом со степенью оксиэтилирования 4 (т. е. количество присоединенных оксиэтильных групп равняется 4). Таким образом каждому пику на хроматограмме будет соответствовать определенная степень оксиэтилирования.

Табл. 1. **Высота пиков**

№ пика	Высота		
	Неонол АФ 9–4	Неонол АФ 9–6	Неонол АФ 9–10
1	14,16	4,58	24,73
2	34,36	7,60	33,95
3	69,98	13,85	44,76
4	120,35	25,75	54,73
5	168,01	44,24	61,40
6	178,87	79,43	65,17
7	122,60	123,46	64,73
8	20,37	178,13	58,96
9	20,74	179,58	47,56
10		122,44	35,69
11		14,94	24,63
12			15,96
13			8,58

Табл. 2. **Высота приведенных пиков**

№ пика	Высота		
	Неонол АФ 9–4	Неонол АФ 9–6	Неонол АФ 9–10
1	15,45	4,86	26,00
2	37,51	8,29	36,55
3	75,78	15,10	48,08
4	129,27	27,93	58,71
5	179,23	48,18	65,89
6	189,76	85,72	69,90
7	130,07	133,11	69,38
8	25,74	189,49	63,17
9	21,50	190,85	51,11
10		129,73	38,40
11		19,53	26,57
12			17,20
13			9,18
	Суммарная высота		
	804,31	852,79	580,14

Табл. 3. **Содержание отдельных компонентов**

№ пика	Содержание, %		
	Неонол АФ 9–4	Неонол АФ 9–6	Неонол АФ 9–10
1	1,92	0,57	4,48
2	4,66	0,97	6,30
3	9,42	1,77	8,29
4	16,07	3,27	10,12
5	22,28	5,65	11,36
6	23,59	10,05	12,05
7	16,17	15,61	11,96
8	3,20	22,22	10,89
9	2,67	22,38	8,81
10		15,21	6,62
11		2,29	4,58
12			2,97
13			1,58

ММР Неонол АФ 9–6 и Неонол АФ 9–10 строим с учетом времен удержания, сравнивая их со временами удержания Неонол АФ 9–4.

В табл. 4 приведены соответствия между номером пика на хроматограммах и предположительной степенью оксиэтилирования.

В соответствии с данными табл. 3 и 4 произведены построения ММР исследуемых образцов, которые приведены на рис. 6.

Для подтверждения результатов образцы, были исследованы методом протонного магнитного резонанса на ЯМР-спектрометре Bruker AM-320 в дейтериевом растворителе (рис. 7).

На приведенных спектрах отчетливо видно, что отдельные фрагменты молекулы нонилфенолов проявляются в виде пиков различной интенсивности при различных величинах напряженности магнитного поля. Это дает возможность по интегральной кривой определить количество протонов в оксиэтильной цепи, считая, что количество протонов в бензольном ядре и алкильной группировке постоянно и равно соответственно 4 и 19.

Табл. 4. **Соответствие между номером пиком на хроматограмме и предположительной степенью оксиэтилирования**

Степень оксиэтилирования	Номер пика на хроматограмме Неонол АФ 9-4	Номер пика на хроматограмме Неонол АФ 9-6	Номер пика на хроматограмме Неонол АФ 9-10
1	9	11	
2	8	10	
3	7	9	
4	6	8	
5	5	7	
6	4	6	13
7	3	5	12
8	2	4	11
9	1	3	10
10		2	9
11		1	8
12			7
13			6
14			5
15			4
16			3
17			2
18			1

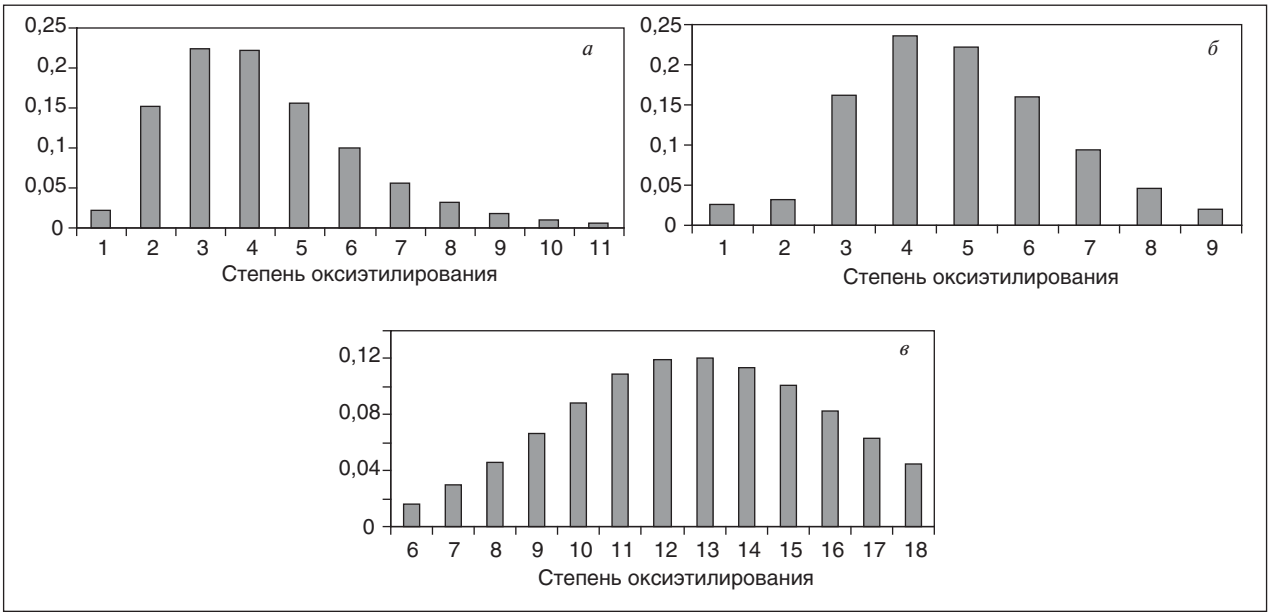


Рис. 6. **Молекулярно-массовое распределение Неонола АФ 9–4 (*а*), 9–6 (*б*) и 9–10 (*в*)**

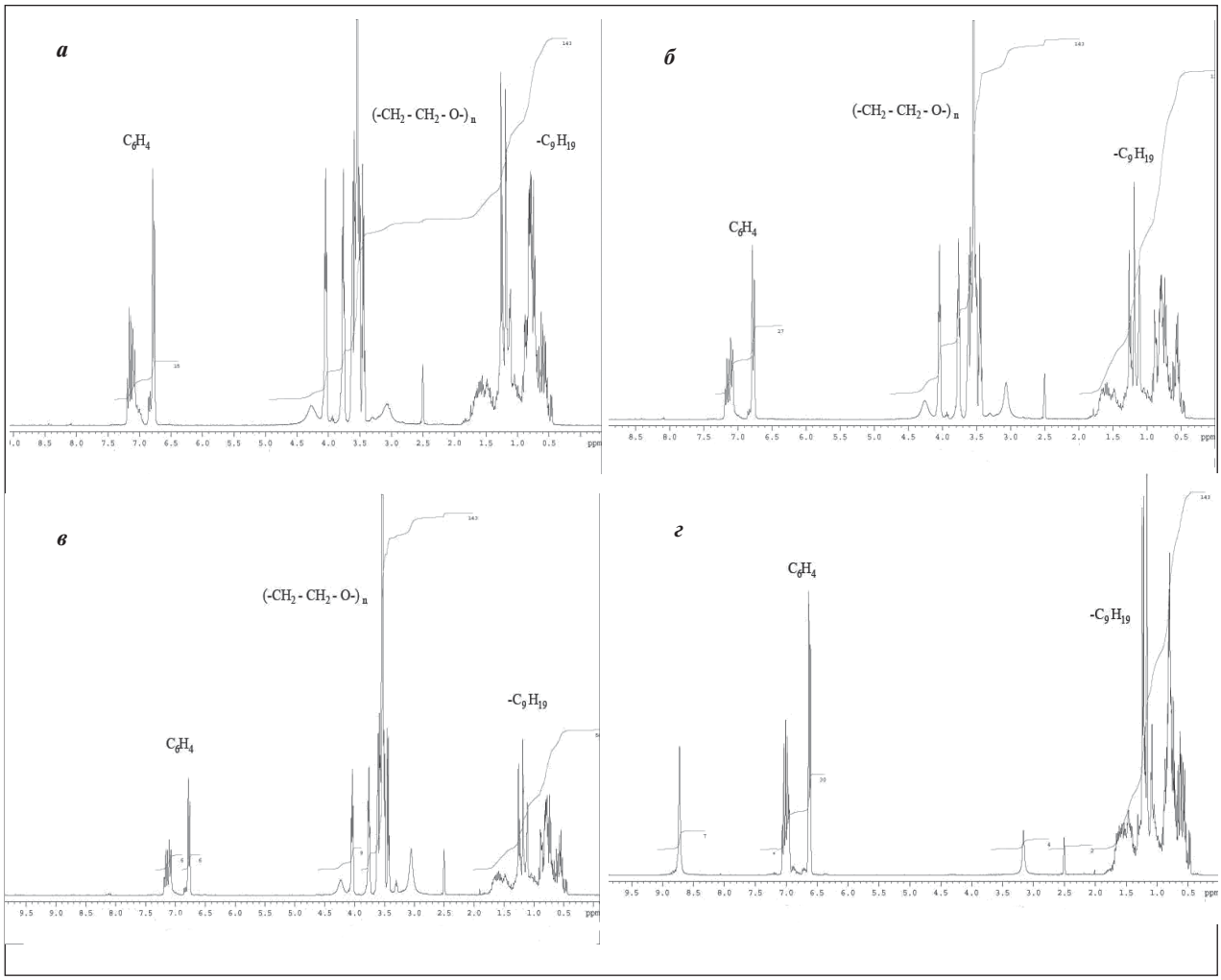


Рис. 7. **Протонный спектр Неонола АФ 9–4 (*а*), 9–6 (*б*) и 9–10 (*в*) и нонилфенола (*г*)**

Табл. 5. **Величина отклика групп пиков**

Группа пиков	Неонол АФ 9–4	Неонол АФ 9–6	Неонол АФ 9–10	Нонилфенол
1	15	27	6	30
2	72	143	143	0
3	71	118	56	143

Табл. 6. **Степень оксиэтилирования**

Соединение	Степень оксиэтилирования	
	по хроматографическим данным	по протонным спектрам
Неонол АФ 9–4	3–4	4,8
Неонол АФ 9–6	4–5	5,3
Неонол АФ 9–10	12–13	23,83

Сравнив первую и третью группу пиков на всех спектрах, мы можем увидеть, что перепад высот пиков первой группы относится к перепаду высот третьей группы, как 4/19. Это свидетельствует, что первая группа пиков — это отклик от ароматического кольца, а третья — от алифатического радикала, в которых количество протонов равно 4 и 19, соответственно, и неизменно во всех 4 образцах.

Вторая группа пиков на всех спектрах имеет разную величину отклика, что говорит о не постоянстве количества протонов в отдельных частях веществ. В нашем случае вещества отличаются длиной оксиэтильной цепи. Сравнивая величину отклика второй группы пиков с величиной отклика первой (ароматической) группы пиков, получаем следующие соотношения (табл. 5 и 6).

Выводы

В результате проведенной работы нам удалось достичь еще большего разделения исследуемых соединений, при этом мы не использовали градиентную систему ввода элюента и в его состав входит всего два компонента. Результаты проведенной математической обработки подтвердили результаты первичных опытов.

Литература

1. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. — М.: Химия, 1982. — 752 с.
2. *Schroder H. Fr.* Pollutants in drinking water and waste water // Journal of Chromatography A, V. 643, Issues 1–2, 23 July 1993. — P. 145–161.
3. *Desbene P. L., Desmazieres B., Basselier J. J. and Desbene-Monvernay A.* Analytical study of non-ionic surfactants used in enhanced oil recovery: Optimization of analytical conditions in reversed-phase partition chromatography // Journal of Chromatography A, V. 461, 1989. — P. 305–313.
4. *Escott R. E. A., Brinkworth S. J. and Steedman T. A.* The determination of ethoxylate oligomer distribution of non-ionic and anionic surfactants by high-performance liquid chromatography // Journal of Chromatography A, V. 282, 30 December 1983. — P. 655–661.
5. *Cheng Sun, Margot Baird, Hamish A. Anderson and Donald L. Brydon.* Separation of broadly distributed nonylphenol ethoxylates and determination of ethylene oxide oligomers in textile lubricants and emulsions by high-performance liquid chromatography // Journal of Chromatography A, V. 731, Issues 1–2, 19 April 1996. — P. 161–169.
6. *Ferguson L. P., Iden C. R. and Brownawell B. J.* Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental samples by mixed-mode high-performance liquid chromatography–electrospray mass spectrometry // Journal of Chromatography A, Volume 938, Issues 1–2, 14 December 2001. — P. 79–91.
7. *Bing Shao, Jian-ying Hu and Min Yang.* Determination of nonylphenol ethoxylates in the aquatic environment by normal phase liquid chromatography–electrospray mass spectrometry // Journal of Chromatography A, Volume 950, Issues 1–2, 15 March 2002. — P. 167–174.

Об ошибочности классической теории фильтрации газа к скважине на стационарных режимах

З. С. Алиев*

Постановка вопроса

Классическое уравнение притока газа к вертикальной скважине на стационарном режиме фильтрации базируется на предположении о том, что в зону круговой формы, дренируемую скважиной, по ее периметру извне равномерно поступает газ с дебитом Q, который движется от контура этой зоны $R_к$ до стенки скважины $R_с$. Более 50 лет специалисты газовой промышленности используют уравнение, полученное в работе [3] для нелинейного закона фильтрации в интервале от $R_к$ до $R_с$ и имеющее вид:

$$P_{пл}^2 - P_з^2 = aQ + bQ^2, \qquad (1)$$

где $P_{пл}$, $P_з$ — пластовое и забойное давления; a и b — коэффициенты фильтрационного сопротивления, учитывающие свойства пласта, насыщающего его газа и геометрию зоны дренирования. Величины a и b определяются по формулам:

$$a = \frac{\mu Z P_{ат} T_{пл}}{\pi k h T_{ст}} \ln\frac{R_к}{R_с} \text{ и } b = \frac{\rho_{ст} P_{ат} T_{пл} Z}{2\pi^2 \cdot l \cdot h^2 T_{ст}} \left[\frac{1}{R_с} - \frac{1}{R_к}\right]. \quad (2)$$

Принятая выше постановка вопроса о стационарной фильтрации в определенной степени приемлема для притока нефти к вертикальной скважине при поддержании пластового давления путем закачки воды в пласт и размещении эксплуатационных и нагнетательных скважин в шахматном порядке. При этом существенное значение имеют сжимаемость нагнетаемой и добываемой жидкости и расстояния между скважинами. На газовых месторождениях поддержание пластового давления осуществляется путем закачки отсепарированного газа в пласт при наличии в газе значительного количества конденсата и применяется крайне редко. Поэтому принятое допущение при выводах формулы притока газа на стационарных режимах не соответствует реальному процессу фильтрации газа к скважине.

Ниже приведены причины несоответствия принятой классической постановки вопроса о стационарном притоке газа к скважине.

1. На любом газовом и газоконденсатном месторождении каждая скважина окружена соседними скважинами или контуром газоносности (рис. 1, *а*). В каждой из скважин создается депрессия, и они дренируют зоны с соответствующими радиусами $R_{кi}$. При постоянных толщине, пористости, газонасыщенности, проницаемости пласта и депрессий на пласт во всех соседних скважинах, зона их влияния будет ограничена одинаковыми расстояниями между ними. При принятых постоянных величинах параметров пласта величину $R_{кi}$ можно определять как половину расстояния между соседними скважинами. Если депрессии в соседних скважинах будут отличаться друг от друга, то расстояния до границы зон этих скважин будут увеличиваться пропорционально депрессиям на пласт, создаваемым в них. На месторождениях небольших размеров и на скважинах, расположенных на приконтурных участках залежи, границей дренируемой рассматриваемой скважиной зоны окажется контур газоносности, и при этом также будет отсутствовать приток газа извне. Из вышеизложенного следует, что приток газа извне в реальных условиях отсутствует, что исключает возможность принимать постоянным дебит газа, фильтрующегося в интервале от $R_к$ до $R_с$.

2. При классической постановке задачи о притоке газа к скважине на стационарном режиме нелинейность фильтрации принимается повсеместно от границы зоны дренирования с радиусом $R_к$ до стенки скважины с радиусом $R_с$. Однако многочисленными исследованиями установлено, что квадратичное слагаемое в уравнении (1) возникает только вблизи скважины, где через сравнительно небольшую поверхность фильтруется газ с практически суммарным дебитом из интервала от $R_к$ до призабойной зоны с радиусом $R_{приз}$.

3. В условиях ограниченности размера зоны, дренируемой каждой скважиной, и отсутствия притока газа за пределами этой зоны, т. е. притока извне, дебит скважины Q в уравнении (1) является переменной величиной. Это означает, что в реальных условиях стационарный приток газа с постоянным дебитом в интервале от $R_к$ до $R_с$ не существует. Поэтому принятый при выводе уравнения (1) постоянный дебит не соответствует реальным условиям, так как в реальных условиях величину Q дебит приобретает только у стенки скважины. На границе зоны с радиусом $R_к$ дебит скважины $Q = 0$. Дебит Q, поступающий

*З. С. Алиев — профессор РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина.

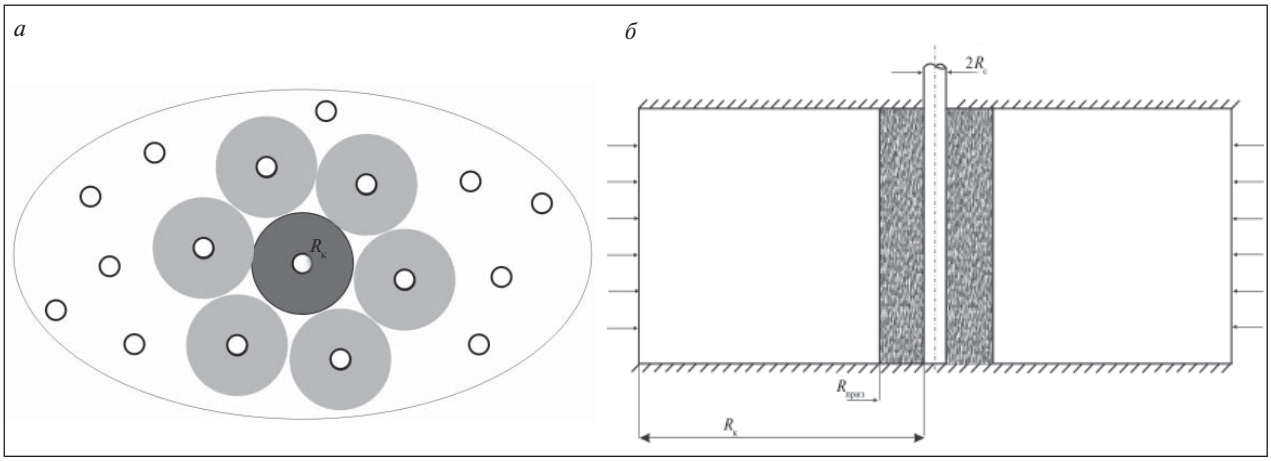


Рис. 1. **Классическая схема притока газа к скважине**

к скважине, является величиной, нарастающей от границы $R_к$ до $R_с$. Принятый при классической постановке задачи постоянный дебит в интервале от $R_к$ до $R_с$ приводит к необоснованному увеличению коэффициентов фильтрационного сопротивления a и b.

4. В реальных условиях, когда в газовых скважинах практически отсутствует приток газа на стационарных режимах фильтрации, предложенное классическое уравнение (1) подлежит уточнению с учетом характера изменения дебита в интервале от $R_к$ до $R_с$ и размера зоны, где возникает нарушение линейного закона фильтрации. ***Такая попытка не гарантирует абсолютно точные описания процесса стационарного притока газа, так как стационарного режима притока газа теоретически не существует.*** Но возможность частичного уточнения уравнения (1) существует. Для этого необходимо учесть следующие два фактора:

• условное деление зоны дренирования в интервале от $R_к$ до $R_с$ на многочисленные элементарные концентрированные кольцевые объемы и определение притока газа при линейном законе фильтрации, начиная от контура зоны $R_к$ в направлении к условным скважинам с радиусами R_1, R_2 и т. д., т. е. приток газа из зоны от $R_к$ до R_1 с дебитом Q_1 при депрессии на пласт $\Delta P = P_{пл} - P_1$, затем к скважине с радиусом R_2 с внешним контуром R_1 вместо $R_к$ с дебитом Q_2, состоящим из суммы $Q_2 = Q_1 + Q_2'$, где Q_1 — приток газа из зоны от $R_к$ до R_1 и Q_2' — приток газа при снижении давления от P_1 до P_2 у стенки условной скважины с радиусом R_2. Далее приток газа к скважине с радиусом R_3 будет происходить из зоны с внешним радиусом R_2 с притоком газа извне Q_2 и дебитом Q_3' из зоны от R_2 до R_3. Тогда суммарный приток к третьей условной скважине будет $Q_3 = Q_1 + Q_2' + Q_3'$. Аналогичным образом происходит приток к следующим условным скважинам;

• исключение из уравнения притока квадратичного составляющего, кроме зоны, где внешняя граница имеет радиус всего до 3 м. Это означает, что приближение к процессу стационарного режима фильтрации достигается исключением из уравнения (1) bQ^2 за пределами призабойной зоны и сохранением этого слагаемого только в зоне с внешним радиусом $R_{приз}$, т. е. $b_{приз}Q^2$.

При учете первого фактора количество газа Q внутри зоны зависит от депрессии на пласт в условно выделенных участках зоны дренирования. На рис. 2, *б* показаны значения депрессий на пласт, в соответствии с условно принятым нами разделением зоны дренирования на 5 участков. На первом участке депрессия на пласт составляет $\Delta P_1 = P_{пл} - P_{R_1}$, где P_{R_1} — давление на внутренней границе первого участка с радиусом R_1. Приток газа из этого участка, т. е. к совершенной по степени вскрытия скважине с радиусом R_1, может быть определен по формуле

$$\Delta P_1^2 = P_{пл}^2 - P_{R_1}^2 = a_1 Q_1. \qquad (3)$$

Для повышения достоверности расчета по определению притока газа к скважине следует значительно увеличить число участков зоны, дренируемой скважиной. В формуле (3) a_1 — коэффициент фильтрационного сопротивления, который определяется по формуле

$$a_1 = \frac{\mu Z P_{ат} T_{пл}}{\pi k h T_{ст}} \ln \frac{R_к}{R_1}. \qquad (4)$$

В формуле (3) слагаемое, связанное с инерционным сопротивлением bQ^2, отсутствует, так как величина Q_1 из этого участка небольшая, и поверхность фильтрации у скважины с радиусом R_1 будет $F_1 = 2\pi R_1 hm$. Скорость фильтрации через площадь F_1 составит

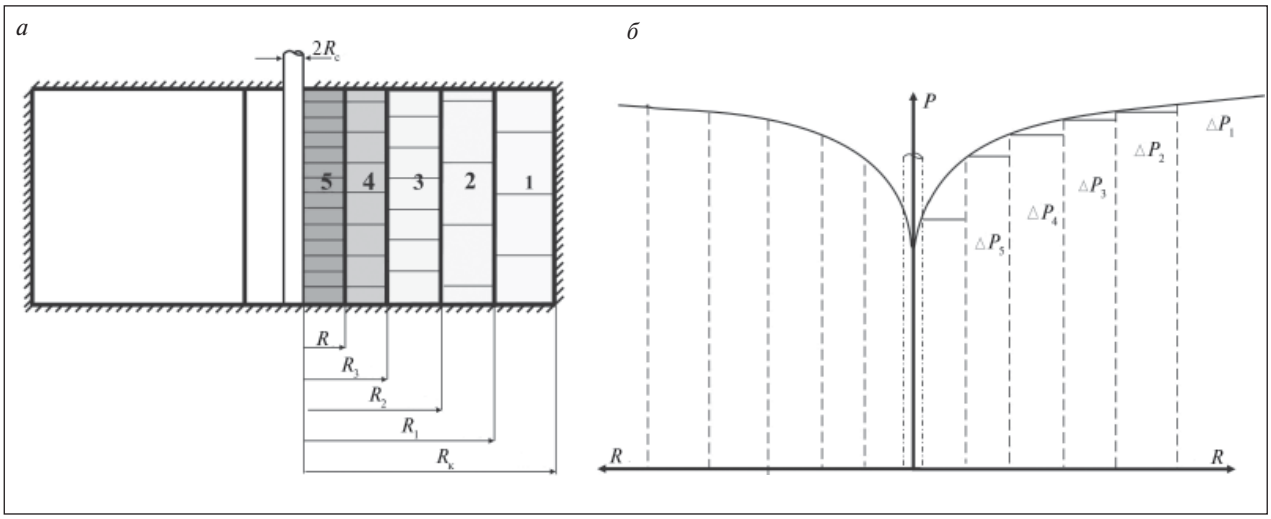


Рис. 2. **Предлагаемая схема притока газа к скважине**

$$V_1 = \frac{Q_1}{F_1 m_1}, \qquad (5)$$

где Q_1 — дебит из первого участка при стандартных условиях; m — пористость пласта. Из второго участка, ограниченного радиусами R_1 и R_2, уравнение притока газа к условной скважине с радиусом R_2 также будет происходить при линейном законе и иметь вид

$$\Delta P_2^2 = P_1^2 - P_2^2 = a_2 \sum_{i=1}^{2} Q_i, \qquad (6)$$

где

$$a_2 = \frac{\mu Z P_{ат} T_{пл}}{\pi k h T_{ст}} \ln \frac{R_1}{R_2}.$$

Площадь фильтрации газа к условной скважине с радиусом R_2 будет $F_2 = 2\pi R_2 hm$, а дебит, поступающий к этой скважине, будет состоять из дебита Q_1, притекающего из первого участка к периметру радиусом R_1 и дебита Q_2', притекающего из второго участка в результате снижения давления от P_{R_1} до P_{R_2}, т. е. к стенке условной скважины с радиусом R_2 будет притекать

$$\sum_{1}^{2} Q = Q_1 + Q_2' = Q_2.$$

Из третьего участка, ограниченного радиусами R_2 и R_3 приток газа к условной скважине будет описываться формулой

$$\Delta P_3^2 = P_{R2}^2 - P_{R3}^2 = a_3 \sum_{i=1}^{3} Q_i, \qquad (7)$$

где

$$a_3 = \frac{\mu Z P_{ат} T_{пл}}{\pi k h T_{ст}} \ln \frac{R_2}{R_3}, \qquad (8)$$

$\sum_{i=1}^{3} Q_i$ — дебит газа, притекающего к условной скважине из первого и второго участков, а также из третьего участка в результате снижения давления на этом участке с P_{R_2} до P_{R_3}, т. е.

$$\sum_{i=1}^{3} Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3' = Q_3.$$

Допуская, что дренируемая скважиной зона в пределах от $R_с$ до $R_к$ разделена на n участков, приток газа к участку определим в общем виде:

$$P^2_{пл.R_{n-1}} - P^2_{пл.R_{n-2}} = a_{n-1} Q_{n-1}, \qquad (9)$$

где

$$a_{n-1} = a^* \ln \frac{R_{n-1}}{R_{n-2}},$$

$$Q_{n-1} = \sum_{i=1}^{n-1} Q_i = Q_1 + \sum_{i=1}^{2} Q_2 + \sum_{i=1}^{3} Q_3 + \ldots + \sum_{i=1}^{n-2} Q_i.$$

На последнем участке с границами от R_{n-1} до $R_n = R_с$ в зависимости от размеров R_{n-1}, фильтрационные свойства пласта тесно связаны со степенью загрязнения этого участка буровым раствором в процессе вскрытия пласта. При этом площадь фильтрации будет $F_с = 2\pi R_с hm_{пр}$ и через этот участок пройдет суммарное количество газа

$$\sum_{i=1}^{n-1} Q_i = Q_1 + \sum_{i=1}^{2} Q_2 + \sum_{i=1}^{3} Q_3 + \ldots + \sum_{i=1}^{n-1} Q_i \ —$$

такой суммарный дебит в большинстве случаев отражается инерционной составляющей уравнения притока газа, которое будет иметь вид

$$P^2_{пл.R_к} - P^2_{R_с} = a_n \sum_{i=1}^{n} Q_i + b_n \left(\sum_{i=1}^{5} Q_i \right)^2. \qquad (10)$$

Методы расчета и критическое число Рейнольдса при превышении которого нарушается линейный закон фильтрации

Параметр	Автор метода			
	В. Н. Щелкачев	М. Д. Миллионщиков	Ф.И. Котяхов и Г. Ф. Требин	А. И. Абдулвагабов
Число Рейнольдса Re	$10\ Vk^{0,5}/m^{2,3}\mu$	$Vk^{0,5}/m^{1,5}\mu$	$5{,}64Vk^{0,5}/m^{1,5}\mu$	$12(1-m)Vk^{0,5}/m^{2}\mu$
Поправочный коэффициент λ	$2m^{2,3}k^{0,5}\Delta P/L\rho V^2$	$m^{1,5}k^{0,5}\Delta P/2L\rho V^2$	$2m^{1,5}k^{0,5}/L\rho V^2$	$4{,}6(1-m)m^2k^{0,5}\Delta P/L\rho V^2$
Критическое значение $Re_{кр}$, при котором нарушается линейный закон	1,0–12,0	0,02–0,3	0,3	0,02–8,10

где b_n — коэффициент фильтрационного сопротивления, возникающего только на участке непосредственной близости скважины. Эта зона, как правило, загрязняется промывочной жидкостью, что приводит к ухудшению фильтрационных свойств пласта в этой зоне. Аналитическое выражение коэффициента a_n будет раскрыто несколько позже.

Минимальная площадь, через которую фильтруется газ с дебитом Q, составляет $F_c = 2\pi R_c hm$. Многочисленными исследованиями установлено, что в зависимости от:

– свойств промывочной жидкости, т. е. от ее плотности, вязкости и водоотдачи;

– свойств вскрываемых пластов;

– продолжительности процесса вскрытия величина $R_{загр}$ колеблется в диапазоне $0{,}25 \le R_{загр} \le 5$ м.

Это означает, что квадратичное слагаемое уравнения притока появляется только на последнем участке в зоне от R_c до $R_{загр}$.

Возникновение нелинейной фильтрации для различных пористых сред было изучено в работах [1–4, 7, 8] и др. Эти результаты приведены в таблице.

В приведенных в таблице формулах использованы следующие обозначения: V — скорость фильтрации; k — проницаемость; m — пористость; μ — вязкость; ρ — плотность; ΔP — перепад давления между внешними и внутренними границами участка L — расстояние между этими границами.

Из принятых новых предпосылок об ошибочности классической теории притока газа к скважине на стационарных режимах следует, что на каждом условно выделенном участке в пределах зоны, дренируемой скважиной, чем ближе к внешней границе этой зоны, тем больше поверхность фильтрации и меньше суммарное количество газа, притекающего к внутренней границе выделенного участка, т. е.:

$$F_1 > F_2 > F_3 > \ldots > F_n,$$

$$Q_1 \le \sum_{i=1}^{2} Q_i < \sum_{i=1}^{3} Q_i < \sum_{i=1}^{4} Q_i < \sum_{i=1}^{5} Q_i. \quad (11)$$

По этой причине практически на всех выделенных в виде круга участках за исключением призабойной зоны, в большинстве случаев совпадающей с размерами зоны загрязнения (кольматации), связь между градиентом давления и скоростью фильтрации является линейной. Только вблизи призабойной зоны возникает условие, отраженное инерционной составляющей уравнения притока газа.

Исходя из вышеизложенного для принятого числа условных участков общий вид уравнения притока определяется совместным решением формул (3), (6), (7). С учетом (9) и (10) получена формула, более объективно выражающая сущность притока газа к скважине, имеющей свою удельную зону дренирования в интервале от R_c до $R_к$.

Введем обозначения:

$$a_1 = a^* \ln\frac{R_к}{R_1},\ \ a_2 = a^* \ln\frac{R_1}{R_2},\ \ a_3 = a^* \ln\frac{R_2}{R_3},$$

$$a_4 = a^* \ln\frac{R_3}{R_4},\ \ a_5 = a^* \ln\frac{R_4}{R_c}; \quad (12)$$

$$Q_1 = Q_1',\ \ Q_2 = Q_1 + Q_2',\ \ Q_3 = Q_1 + Q_2 + Q_3',$$

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4' \text{ и}$$

$$Q_5 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5', \quad (13)$$

где Q_1', Q_2', Q_3', Q_4' и Q_5' — собственные дебиты участков Q_2, Q_3, Q_4 и Q_5; Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 и Q_5 — суммарные дебиты, проходящие через поверхности с радиусами R_1, R_2, R_3, R_4 и R_c.

Собственные дебиты из каждого участка определяются формулами (3), (6), (7) и их аналогами из четвертого и пятого участков. При этом количество газа из собственных участков, несмотря на увеличение депрессии на пласт (см. рис. 2, *б*), уменьшается из-за уменьшения размеров этих участков.

Величина депрессии на участках определяется путем распределения давления в зависи-

мости от фильтрационных свойств пористой среды и выбора размеров участков, при заданном суммарном дебите. Так, например, собственный дебит первого участка определяется по формуле (3), второго участка по формуле (6) и т. д. Зная дебиты условных укрупненных скважин, нетрудно определить дебиты, проходящие через эти «условные скважины» $Q_1 = Q_1'$, Q_2, Q_3, Q_4 и Q_5, используя формулы (13).

Для однородного изотропного пласта общий вид уравнения притока газа к скважине с радиусом R_c будет:

$$P^2_{\text{пл.}R_к} - P^2_{\text{заб.}R_c} = a^*\left(\ln\frac{R_к}{R_c}Q_1 + \ln\frac{R_1}{R_c}Q_2 + \ln\frac{R_2}{R_c}Q_3 + + \ln\frac{R_3}{R_c}Q_4 + \ln\frac{R_4}{R_c}Q_5\right) + b_5\left(\sum_{i=1}^{5}Q_i\right)^2 =$$

$$= a^*\left(\ln\frac{R_к}{R_c}Q_1' + \ln\frac{R_1}{R_c}Q_2' + \ln\frac{R_2}{R_c}Q_3' + \ln\frac{R_3}{R_c}Q_4' + \ln\frac{R_4}{R_c}Q_5'\right) + b_5\left(\sum_{i=1}^{5}Q_i\right)^2. \qquad (14)$$

Из формулы (14) видно, что:

$$P^2_{\text{пл}} - P^2_{\text{заб}} = a^*\left(Q_1' + \ln\frac{R_1}{R_c}Q_2' + \ln\frac{R_2}{R_c}Q_3' + \ln\frac{R_3}{R_c}Q_4' + \ln\frac{R_4}{R_c}Q_5'\right) + b_5\left(\sum_{i=1}^{5}Q_i\right)^2$$

или

$$P^2_{\text{пл.к}} - P^2_{\text{заб}} = a^*\left[Q_1'(\ln R_к - \ln R_c) + (Q_1' + Q_2')\ln R_1 - (Q_1' + Q_2')\ln R_2 + (Q_1' + Q_2' + Q_3')\ln R_2 - (Q_1' + Q_2' + Q_3')\ln R_3 + (Q_1' + Q_2' + Q_3' + Q_4')\ln R_3 - (Q_1' + Q_2' + Q_3' + Q_4')\ln R_4 + (Q_1' + Q_2' + Q_3' + Q_4' + Q_5')\ln R_4 + (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5)\ln R_c\right] +$$

$$+ b_5\left(\sum_{i=1}^{5}Q_i\right)^2 = a^*\left[Q_1'(\ln R_к / \ln R_c) + Q_2'(\ln R_1 / \ln R_c) + Q_3'(\ln R_2 / \ln R_c) + Q_4'(\ln R_3 / \ln R_c) + Q_5'\ln\frac{R_4}{R_c}\right] + b_5\left(\sum_{i=1}^{5}Q_i\right)^2.$$

В конечной форме формула (14) может быть представлена в виде

$$P^2_{\text{пл.к}} - P^2_{\text{заб}} = a^*\left[Q_1'(\ln R_к) + Q_2'(\ln R_1) + Q_3'(\ln R_2) + Q_4'(\ln R_3) + Q_5'\ln R_4 - \ln R_c\sum_{i=1}^{u}Q_i\right] + b_5\left(\sum_{i=1}^{5}Q_i\right).$$

Выводы

Используемая в настоящее время формула притока газа к скважине на стационарном режиме искажает процесс фильтрации газа, так как дебит газа в интервале от $R_к$ до R_c не постоянная величина, а нарастающая в диапазоне $0 \le Q(R) \le Q_{\text{макс}}$ при $R = R_c$.

Инерционная составляющая формулы притока газа возникает только из-за изменения дебита от $Q = 0$ до $Q_{\text{макс}}$ при $R = R_c$ вблизи ствола скважины в пределах зоны загрязнения.

Литература

1. *Алиев З. С., Шеремет В. В*. Определение производительности горизонтальных скважин, вскрывших газовые и газонефтяные пласты. — М. Недра, 1995.
2. *Котяхов Ф. И*. О режимах фильтрации в пористой среде // Труды АНП. — М. Гостоптехиздат. 1961. — Вып. 1.
3. *Минский Е. М*. О турбулентной фильтрации в пористых средах. Сборник вопросов добычи, транспорта и переработки природных газов. — М. Гоитоптехиздат, 1951.
4. *Абдулвагабов А. И*. О режимах движения жидкостей и газов в пористой среде // Изв. вузов. Нефть и газ. — 1961.
5. *Басниев К. С. и др*. Подземная гидромеханика. — Ижевск: Изд. АНО «Институт компьютерных исследований», 2005.
6. *Лапук Б. Б., Абуталиев Э. Б., Закиров С. Н*. Неустановившееся движение потока в пористой среде при нелинейном законе фильтрации // Вопросы вычислительной математики. — Ташкент: АН УзССР, 1963.
7. *Миллионщиков М. Д*. Гидравлический анализ некоторых способов эксплуатации нефтяных скважин. Дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. Институт механики АН СССР, 1954.
8. *Требин Г. Ф*. Экспериментальные исследования режимов течения жидкостей и газов в пористой среде // Труды ВНИИ. — М.: Гостоптехиздат, 1954. — Вып. 3.