

# ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№6<sup>(59)</sup> 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

### ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

Г. А. Оразова

ВАРИАНТ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КЕНКИЯК»  
ПО ТОПЛИВНО-МАСЛЯНОЙ СХЕМЕ..... 3

### ЭКОЛОГИЯ

А. В. Исакова

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ  
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ..... 6

### ИССЛЕДОВАНИЯ

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ГРУППОВОГО  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ОСНОВЫ  
СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ  
ДЛЯ ХОЛОДНОГО ПРОКАТА АЛЮМИНИЕВОЙ ЛЕНТЫ ..... 10

Н. А. Пивоварова, Ю. Т. Пименов, В. Д. Щугорев,  
С. Г. Зимина, Г. В. Власова, С. А. Адаспаева

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕГОНКИ  
МАЗУТА СОВМЕСТНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ  
МАГНИТНОГО ПОЛЯ И УЛЬТРАЗВУКА..... 13

П. А. Гушин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров

ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ УГЛЕКИСЛОТНАЯ  
КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ..... 16

Осман Бурхан, И. М. Колесников, В. И. Зубер,  
А. Г. Олтырев, С. И. Колесников

СВЯЗЬ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА  
С ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ  
ПАРАМЕТРАМИ БЕНЗИНОВ..... 21

Р. С. Магадов, М. А. Силин, Л. З. Климова,  
Ю. И. Микиртумова, В. Р. Мкртычан

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ  
ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ  
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ..... 26

Е. А. Лукашев, А. Б. Мерзликин

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФРИКЦИОННЫХ  
АВТОКОЛЕБАНИЙ ПРИ ТРИБОХИМИЧЕСКОЙ  
КИНЕТИКЕ ТРЕНИЯ..... 31

#### МЕТОДЫ АНАЛИЗА

И. Н. Прыскалов, Н. К. Зайцев, С. В. Мещеряков

ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ  
МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА  
НА ОРЕНБУРГСКОМ  
ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ..... 38

#### ИЗВЕСТИЯ РАЕН

С. В. Крупин, Г. Д. Шилоткач, Ф. А. Губайдуллин,  
Е. С. Кривцова, В. П. Барабанов

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАТИМОСТИ АДсорбЦИИ  
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ  
НА МИНЕРАЛЬНЫХ АДсорбЕНТАХ..... 44

#### ГЕОЛОГИЯ

Т. Н. Саркаров

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНОМАЛИЙ ГРАВИТАЦИОННОГО ПОЛЯ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗНАЧЕНИЙ  
ЕГО ВЕРТИКАЛЬНОГО ГРАДИЕНТА..... 49

#### РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

А. И. Ермолаев, И. И. Ибрагимов

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНОЙ ОТОРОЧКИ  
ПРИ НАГНЕТАНИИ ВОДЫ И ГАЗА..... 53

И. Л. Евстафьев, А. М. Семенов, Ю. Я. Чернов

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАЗРАБОТКИ  
К ИЗМЕНЕНИЮ ПАРАМЕТРОВ ФИЛЬТРАЦИОННОЙ  
МОДЕЛИ МОРСКОГО ГАЗОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕПЦИЯХ ОБУСТРОЙСТВА..... 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

**№6<sup>(59)</sup> 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

## Вариант переработки нефти месторождения «Кенкияк» по топливно-масляной схеме

Г. А. Оразова  
Атырауский институт нефти и газа, Казахстан

Специфика углеводородного сырья, большая часть которого представлена высоковязкими и высокопарафинистыми нефтями с повышенным содержанием серы, в частности меркаптановой, диктует необходимость постоянного исследования состава и свойств этого ценного полезного ископаемого. Известно, что существуют большие различия в качественном составе нефтей не только разных регионов, но и отдельных месторождений, расположенных вблизи друг от друга и входящих в единое добывающее предприятие. Эти различия обусловлены разными физико-химическими свойствами сырья, специфическим содержанием углеводородных фракций, колеблющихся в широких пределах соотношений нафтеновых, ароматических и парафиновых групп, изменяющимся присутствием отдельных химических элементов и их соединений [1].

Любая нефть, как известно, относится к комплексному виду сырья, из которого может быть получена широкая гамма нефтепродуктов. В зависимости от того, на каком заводе осуществляется ее переработка, технологическая схема выпуска продукции получает топливное, масляное или смешанное направление.

Вовлечение в процесс переработки нефтей различного качества влечет за собой увеличение содержания отдельных элементов и соединений в не утилизируемой части продукции предприятий.

Решение вопросов комплексного использования и рациональной переработки углеводородного сырья обуславливает необходимость разработки множества вариантов вовлечения его в процесс переработки и выбора из них того, при реализации которого будет достигнут наибольший экономический эффект [2].

Одновременная переработка нефтей различного физико-химического состава на установках конкретного предприятия предопределяет потерю тех качественных преимуществ, которые в большинстве случаев имеет практически каждый тип нефти. Эта потеря выражается в снижении удельного веса в общем объеме производства высококачественных марок бензина, уменьшении выработки широкой номенклатуры масел, сырья для химической промышленности.

В процессе переработки смеси нефтей различных месторождений параметры, характеризующие индивидуальное качество исходного углеводородного сырья, теряют свою роль в ходе совместной перегонки нескольких разновидностей нефти и особо не воздействуют на измерители качества конечной продукции. Это еще одно свидетельство потерь в отрасли, факт некомплексного использования сырья.

Добываемая в Казахстане нефть по группе основных качественных характеристик относится к различным нефтям. Свое влияние оказывают глубина, на которой залегают продуктивные пласты, возраст геологических структур, месторасположение скоплений углеводородов [3].

Изучение состава углеводородного сырья наиболее крупных отечественных месторождений, осуществляется как в теоретическом аспекте, так и в практическом направлении в целях оптимального использования особенностей каждого вида нефти [4]. Среди актюбинских нефтей интерес представляет нефть месторождения «Кенкияк», она относится к крупным месторождениям Казахстана, извлекаемые запасы этой нефти составляют около 30 млн т.

Задачей данного исследования являются изучение товарных свойств нефти месторождения Кенкияк и разработка варианта ее переработки.

В лаборатории по исследованию нефтей Атырауского института нефти и газа были определены физико-химические характеристики нефти (табл. 1).

Были определены вязкостно-температурные свойства: плотность, вязкость, температура застывания и другие реологические параметры нефтей; определены показатели для составления технологической индексации нефти: содержание серы, парафина, выход светлых фракций, характеристика масляных фракций и остатков.

Исследованная проба нефти месторождения «Кенкияк», отобранная со скважины №90 Артинского горизонта (интервалы перфорации — 3879–3937; 4074–4043), малосернистая (содержание общей серы 0,4%), парафиновая (содержание твердых парафинов 4,4%) со значительным выходом светлых фракций.

**Табл. 1. Физико-химическая характеристика Кенкиякской нефти (Артинский горизонт)**

Показатель	Значение
Глубина перфорации	3879-3937, 4074-40-43
№ КВ.	90
Плотность $\rho_4^{20}$	0,8283
М	224
Кинематическая вязкость, сСт:	
при 20°C	8,61
при 50°C	3,35
Температура, °С:	
вспышки в закрытом тигле	29
застывания	-36
Давление насыщенных паров, мм рт.ст.	45
Содержание, %:	
парафинов	4,4
серы	0,4
азота	0,47
смола сернокислотных	35
смола силикагелевых	4,8
асфальтенов	0,3
Коксуемость, %	1,21
Зольность, %	1,01
Кислотное число, мг КОН на 1 г нефти	0,062
Выход фракций, %:	
до 200°C	26,8
до 350°C	54,5

Как видно из табл. 1, нефть легкая и маловязкая. Суммарный выход дистиллятной части нефти с температурой выкипания до 350 — 54,5%. Выход бензиновой фракции н.к.—200°C составляет 26,8%. Бензиновые фракции характеризуются сравнительно высокими температурами выкипания, они могут служить компонентами тех или иных топлив, в дизельных фракциях повышенное содержание серы и парафинов, для получения зимних дизельных топлив требуется депарафинизация. Несмотря на то что общее содержание серы в нефти невысокое, дистиллятные фракции из кенкиякской нефти не удовлетворяют требованиям ГОСТа по содержанию сернистых соединений. Масляные фракции характеризуются низкими значениями индекса вязкости, выход базового масла на нефть составляет 25,2%.

Проанализировав полученные результаты по исследованию нефти, мы составили технологическую индексацию (табл. 2), которая является важной характеристикой при составлении точных схем переработки нефтей [5].

Исходя из полученных данных нами предлагается следующая блок-схема переработки нефти месторождения «Кенкияк» по топливно-масляному варианту.

Нефть проходит установку обессоливания-обезвоживания, разгоняется на фракции, затем бензиновая фракция направляется на установку каталитического риформинга, где выделяется фракция н.к.—85°C, служащая сырьем нефтехимии, и риформат, являющийся компонентом товарных бензинов. Дизельная фракция направляется на установку гидродепарафинизации, так как содержание общей серы и парафина во фракции превышает норму и не удовлетворяет требованиям ГОСТа.

Применение процесса гидродепарафинизации приводит к одновременной гидроочистке и депарафинизации сернистого и парафинистого дизельного топлива и получению в одну стадию экологически чистого дизельного топлива с требуемыми температурами застывания и серы [6]. Сероводородсодержащий газ с установки направляется на установку Клауса для утилизации.

Вакуумный газойль направляется на установку депарафинизации масляных дистиллятов для получения базового компонента масла.

**Табл. 2. Классификация Кенкиякской нефти (Артинский горизонт, скв. № 90)**

Показатель	Значение
Содержание серы, %:	
в нефти	0,4
в нефтепродуктах	
бензине (н.к.—200°C)	0,111
реактивном топливе (120–240°C)	0,112
дизельном топливе (240–350°C)	0,23
Выход фракций до 350°C	54,5
Потенциальное содержание базовых масел, %:	
на нефть	25,5
на остаток 350°C	55,4
Индекс вязкости базовых масел	77
Содержание парафина, %	4,4
Классификация:	
класс	II
тип	T <sub>1</sub>
группа	M <sub>2</sub>
подгруппа	I <sub>2</sub>
вид	P <sub>2</sub>

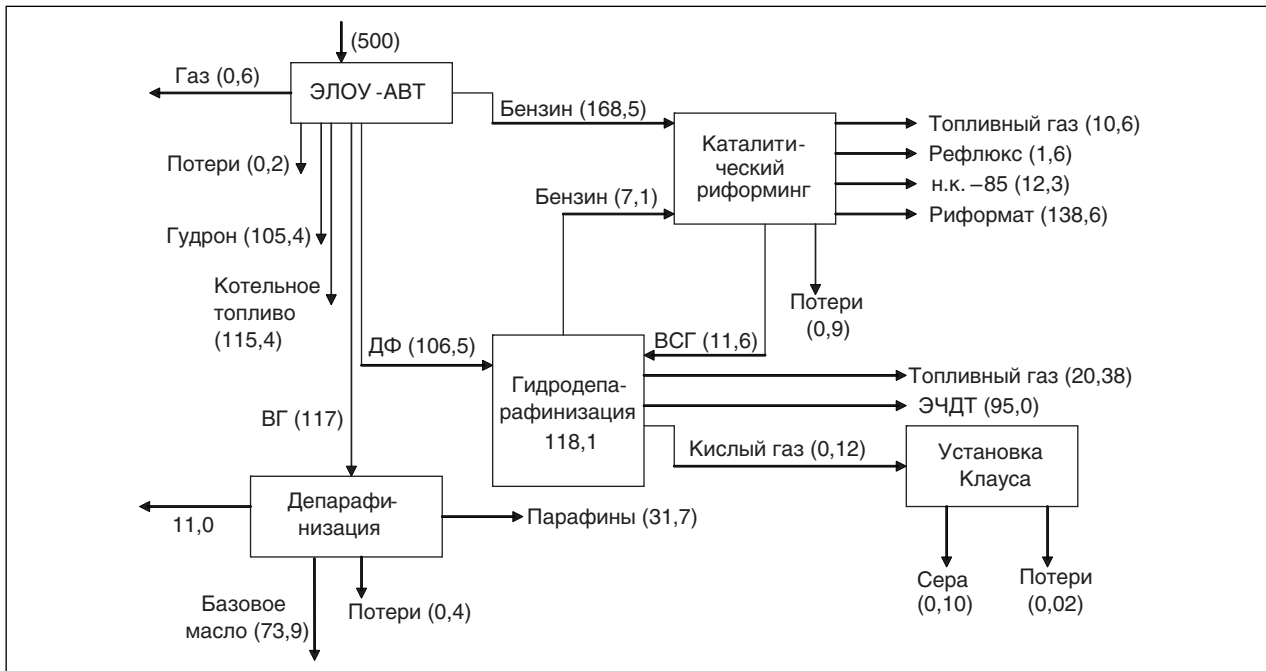


Схема переработки нефти месторождения Кенкияк

Остаток выше 500°С направляется в котельное топливо.

По представленной блок-схеме переработки нефти месторождения «Кенкияк» был рассчитан материальный баланс [6] на 500 тыс. т в год нефти.

Расчеты показывают, что переработка по такой схеме исследованной нефти дает выход 12,3% фракции н.к.–85°С; 138,6% — риформата; 95,0% — экологически чистого дизельного топлива; 73,9% — базового масла, что составляет 65% от исходного сырья (без учета топливного газа и котельного топлива).

Предлагаемая схема переработки может использоваться и для других нефтей с аналогичными свойствами.

Итак, основным направлением в решении вопросов повышения эффективности исполь-

зования углеводородного сырья должно стать научно-обоснованное вовлечение его в переработку, преследующее главную цель — максимально возможное выделение всех компонентов. При определении физико-химического состава сырья должны быть обоснованы наиболее экономичные варианты его переработки, разработаны рекомендации по вовлечению его в процесс на конкретных заводах страны.

При указанном подходе развитие нефтедобычи, нефтепереработки, нефтехимии будет идти по пути рационального и комплексного использования углеводородного сырья, расширения ассортимента выпускаемой продукции, что в конечном итоге приведет к удовлетворению запросов во многих ее видах, в том числе и тех, которые до сих пор поступают по контрактам из-за рубежа.

### Литература

1. Жумагулов Р. Б. Качество нефти — важный фактор развития перерабатывающей отрасли // Нефть и газ. — 2006. — №2. — С. 75–82.
2. Васильянова Л. С. Некоторые особенности нефтей Казахстана // Нефть и газ. — 2006. — №2. — С. 83–92.
3. Надиров Н. К. Тенгиз — море нефти, море проблем. — Алматы, 2003. — 266 с.
4. Надиров Н. К. Нефть и газ Казахстана. — Алматы: Гылым, 1995. — 395 с.
5. Химия нефти и газа / Под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Дробкина. — Спб.: Химия, 1995. — С. 35–37.
6. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — С. 672–673.

## Интенсификация технологической схемы очистки сточных вод

А. В. Исакова  
ОАО «МН «Дружба»

В настоящее время Россия входит в число ведущих государств по количеству добываемых и перерабатываемых нефти и газа, вследствие чего предприятия нефтегазового комплекса играют ведущую роль в экономике России. На каждом из таких предприятий образуются загрязненные сточные воды различного состава, требующие специальной очистки (в зависимости от состава загрязненных вод): механической, физико-химической, биологической и т. д.

В ОАО «МН «Дружба» была разработана и внедрена регенеративная технология очистки нефтесодержащих сточных вод, отвечающая требованиям экологичности и ресурсосбережения [1–4]. Данная технология основана на процессах жидкостной экстракции и адсорбции. В процессе экстракции используют продукты переработки

нефти — нефтяные масла, которые абсорбируют нефть и производные нефти из водной среды. Этот метод позволяет производить обработку производственных нефтесодержащих сточных вод до требований природоохранных органов и возвращать извлеченные из водной среды нефтепродукты в производственный цикл.

Применяемая технология очистки хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод нефтеперекачивающих станций (НПС) представлена на рис. 1 и 2.

Рассмотрим несколько вариантов интенсификации очистки сточных вод на примере НПС, (рис. 3) включив в технологическое звено разработанную экстракционно-сорбционную (регенеративную) установку, устранив самый опасный загрязнитель — нефтепродукты.

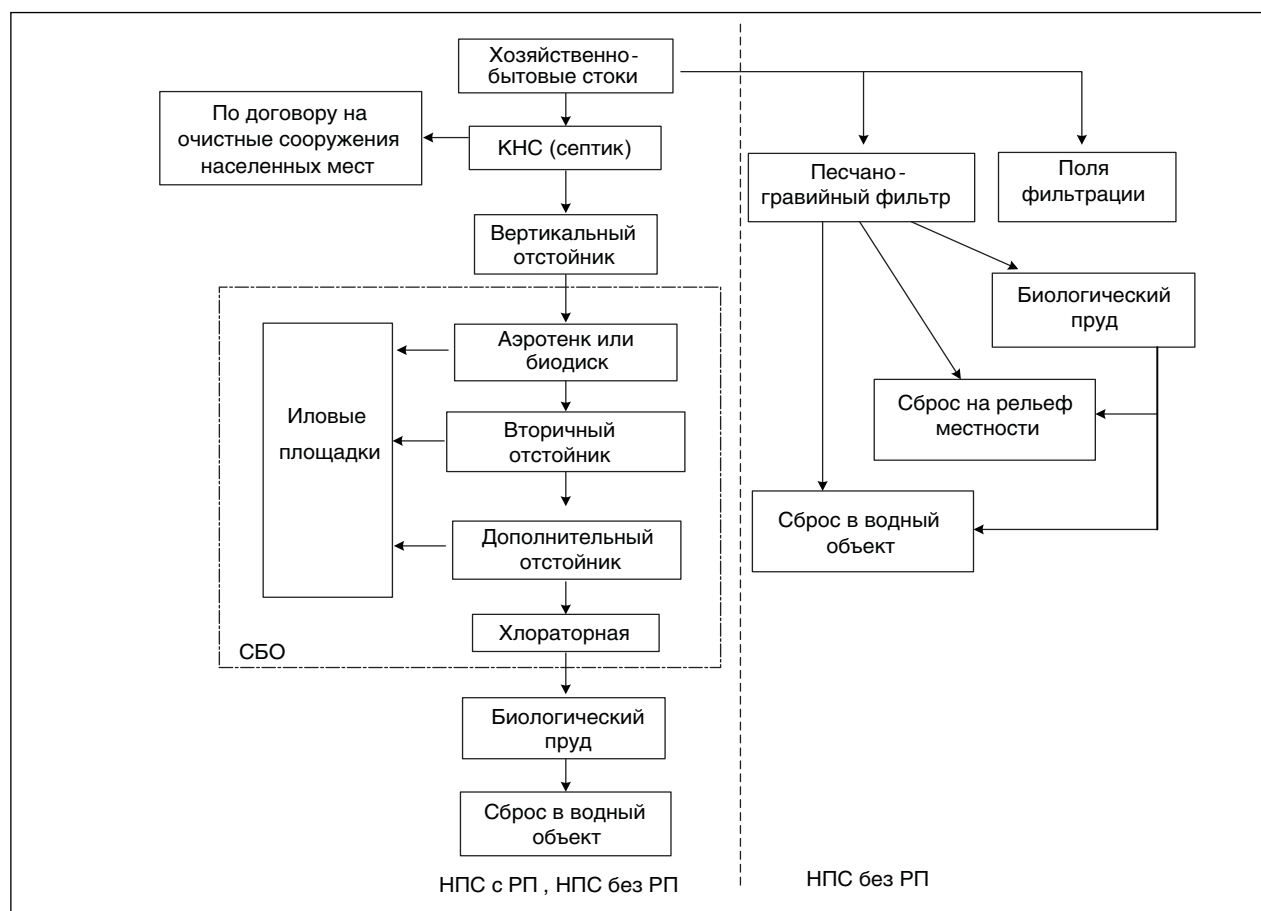


Рис. 1. Применяемые технологии очистки хозяйственно-бытовых сточных вод на НПС

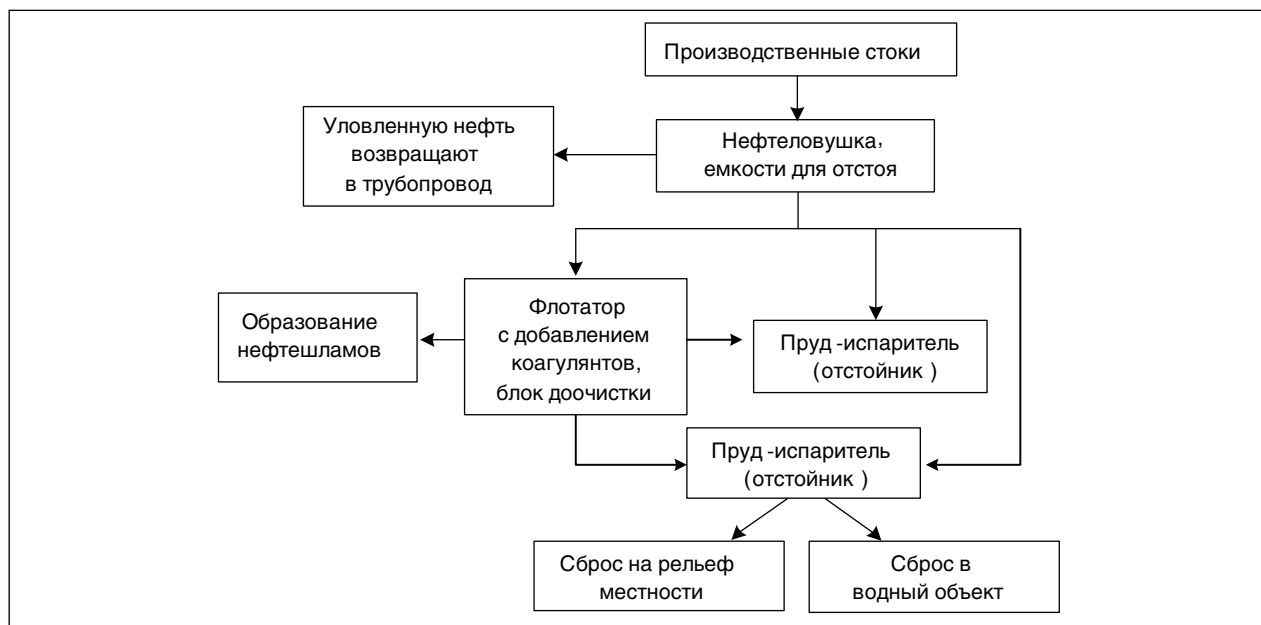


Рис. 2. Применяемые технологии очистки производственных сточных вод на НПС

Интенсификация технологической схемы очистки производственных сточных вод заключается в замене деструктивных методов очистки на регенеративные методы. Это позволит не переводить нефть в нефтешлам, а наоборот извлекать ее из водной среды и возвращать в производственный цикл. По предварительным расчетам основанных на результатах экоаналитического мониторинга применяемыми деструктивными методами очистки ежегодно

разрушается или переводится в нефтешлам от 0,2 до 9,1 т нефти [4]. Предлагаемая интенсификация очистки производственных сточных вод позволит вернуть нефть потребителю и снизить чрезмерную нагрузку на пруды-испарители (отстойники). Такие вещества, как аммоний-ион, нитрит-ион, нитрат-ион, взвешенные вещества, ХПК в производственных сточных водах являются не специфическими загрязнителями данного объекта и не представляют собой

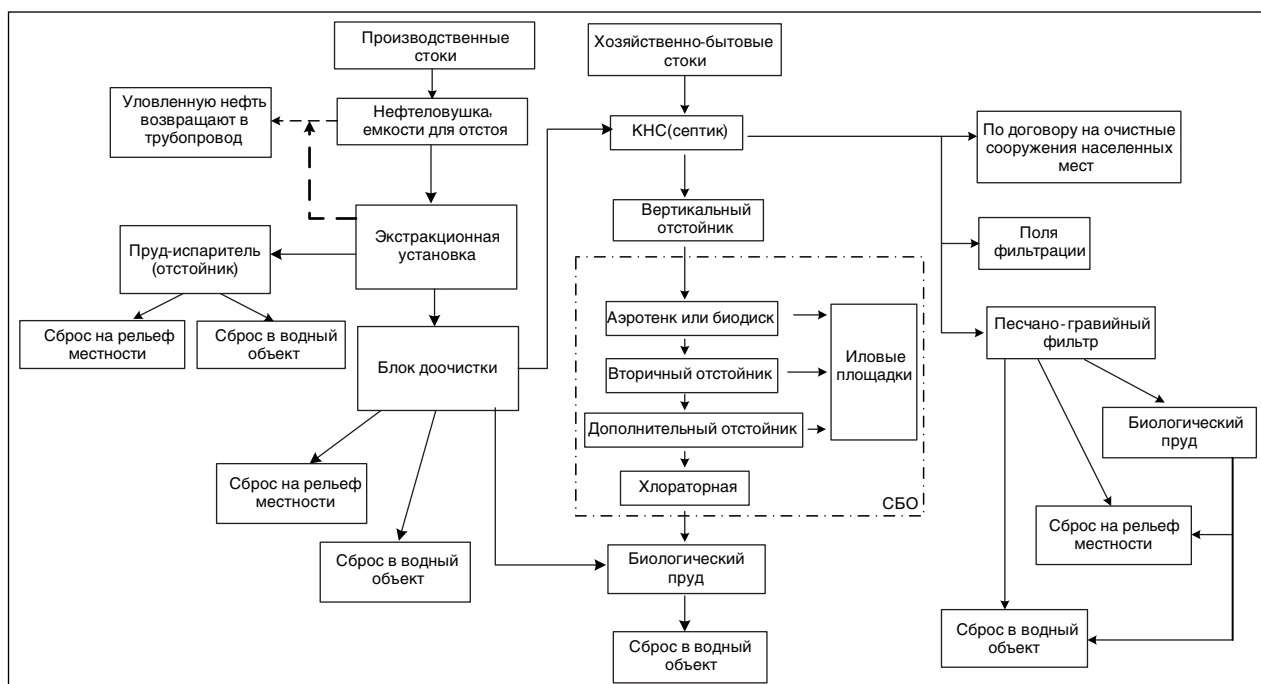


Рис. 3. Интенсификация технологической схемы очистки сточных вод на НПС

Табл. 1. Результат смешения сточных вод по варианту 3

Показатели состава сточных вод	После регенеративной установки	КНС	Результат смешения сточных вод	Нормативы передачи вод по договору
Водородный показатель, ед. рН	7,4	7,6	7,5	6,5-8,5
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	<3,0	39	23,75	300,00
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	2	120	70,01	250
БПК <sub>полн.</sub> , расчетный, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	3	160	93,49	---
Аммоний-ион, мг/дм <sup>3</sup>	<b>0,08</b>	<b>17,9</b>	<b>10,35</b>	<b>15</b>
Азот аммон., расчетный, мг/дм <sup>3</sup>	0,06	11,62	6,72	---
Нитрат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	0,5	0,43	0,46	---
Азот нитрат., расчетный, мг/дм <sup>3</sup>	0,12	0,1	0,11	---
Нитрит-ион, мг/дм <sup>3</sup>	<0,02	0,505	0,30	---
Азот нитрит., расчетный, мг/дм <sup>3</sup>	<0,006	0,152	0,09	---
Сульфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	<10,0	25	18,65	100
Фосфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	<0,05	3,45	2,01	---
По фосфору, расчетный, мг/дм <sup>3</sup>	<0,017	1,139	0,66	---
Хлорид-ион, мг/дм <sup>3</sup>	<b>&lt;10,0</b>	<b>368,3</b>	<b>216,51</b>	<b>329</b>
Общее железо, мг/дм <sup>3</sup>	<0,10	2,26	1,34	1,5
Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	<b>0,66</b>	<b>0,76</b>	0,72	<b>0,75</b>
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	<10,0	127	77,43	370
Формальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	0,03	<0,02	0,02	0,25
Фенол, мг/дм <sup>3</sup>	<b>0,0068</b>	<b>0,0103</b>	<b>0,0088</b>	<b>0,01</b>
А-ПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	<0,015	0,438	0,26	1
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	394	670	553,07	1000

концентрации, требующие дополнительной очистки.

**Вариант 1.** Технологическая схема очистки: производственные стоки — нефтеловушка — экстракционная установка — блок доочистки — сброс на рельеф местности или в водный объект.

В данной схеме очистка сточных вод доводится до норм ПДК<sub>рх</sub>, промежуточные пруды-испарители или отстойники исключены.

**Вариант 2.** Технологическая схема очистки: производственные стоки — нефтеловушка — экстракционная установка — пруд-испаритель (отстойник) — сброс на рельеф местности или в водный объект.

В данной схеме очистка сточных вод доводится до концентрации нефтепродуктов 5–20 мг/дм<sup>3</sup>, что является нижним пределом экстракционной очистки, доочистка сточных вод осуществляется в естественных условиях в пруду-испарителе (отстойнике) с дальнейшим сбросом на рельеф местности или в водный объект.

**Вариант 3.** Технологическая схема очистки: производственные стоки — нефтеловушка — экстракционная установка — блок доочистки — смешение в КНС с хозяйственно-бытовыми стоками.

Этот вариант очистки основан на смешении производственных и хозяйственно-бытовых сточ-

ных вод. Ранее было установлено, что в производственных сточных водах, кроме нефтепродуктов, содержание других веществ незначительно, в результате смешения сточных вод происходит разбавление загрязняющих веществ.

Расчет общего створа проводим по формуле [5]

$$b_{\text{общ}} = \frac{b_{\text{хб}} Q_{\text{хб}} + b_{\text{пр}} Q_{\text{пр}}}{Q_{\text{хб}} + Q_{\text{пр}}},$$

где  $Q_{\text{хб}}$ ,  $Q_{\text{пр}}$  — среднесуточные расходы соответственно хозяйственно-бытовых и производственных сточных вод, м<sup>3</sup>/сут;  $b_{\text{хб}}$ ,  $b_{\text{пр}}$  — концентрация загрязняющих веществ в хозяйственно-бытовых и производственных сточных водах, г/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим этот вариант на примере исследуемой НПС. Согласно проектным данным в результате эксплуатации НПС на очистку производственных сточных вод направляется — 21,61, а хозяйственно-бытовых в КНС — 29,4 м<sup>3</sup>/сут. Из табл. 1 видно, что за счет разбавления в хозяйственно-бытовых сточных водах устранены превышения по таким веществам, как аммоний-ион, хлорид-ион, фенол, нефтепродукты. В результате смешения расчет платы за загрязняющие вещества снизился на 20%.

**Вариант 4.** Технологическая схема очистки: производственные стоки — нефтеловушка —



Табл. 2. Результат смешения сточных вод по варианту 4

Показатели состава сточных вод	Перед биологическим прудом	После регенеративной установки	Результат смешения сточных вод
Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>	8,1	<3,0	5,91
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	25,2	1,2	18,72
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	650	324	561,91
Хлорид-ион, мг/дм <sup>3</sup>	80	25	65,14
Сульфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	95	31	77,71
Амон. азот, мг/дм <sup>3</sup>	8,15	0,15	5,99
Азот нитратный, мг/дм <sup>3</sup>	1	0,02	0,74
Азот нитритный, мг/дм <sup>3</sup>	8,3	0,07	6,08
Фосфат-ион, мг/дм <sup>3</sup>	5,12	0,14	3,77
Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>	0,5	0,05	0,38
Фенол, мг/дм <sup>3</sup>	0,025	0,001	0,019
А-ПАВ, мг/дм <sup>3</sup>	0,31	0,025	0,233
Железо общее, мг/дм <sup>3</sup>	0,66	0,17	0,53

экстракционная установка — блок доочистки — смешение на доочистке хозяйственно-бытовых вод в биологическом пруду — сброс на рельеф местности или в водный объект.

На второй исследуемой НПС применяется система биологической очистки хозяйственно-бытовых сточных вод с дальнейшим сбросом сточных вод в водный объект. Объем образования хозяйственно-бытовых вод составляет 77,38, а производственно-дождевых вод — 28,65 м<sup>3</sup>/сут. Состав сточных вод и расчет результата смешения створа представлен в табл. 2.

Ранее в сбрасываемых хозяйственно-бытовых сточных водах наблюдались превышения ПДК<sub>рх</sub> по БПК<sub>5</sub>, аммонийному азоту, взвешенным веществам, фенолам, фосфат-иону и нитрит-иону. После смешения сточных вод (см. табл. 2) в биологическом пруду значения основных физико-химических показателей снизились на 18,0–26,5%, что позволяет достичь нормативов сброса в водный объект.

Показано, что технологию комбинированной очистки сточных вод, основанной на смешении

стоков, выгодно использовать на малых очистных сооружениях, что не вызовет больших экономических затрат. Применение всех вариантов по интенсификации технологической схемы работы очистных сооружений НПС целесообразно: сокращается плата за сброс; максимально снижается воздействие загрязняющих веществ на биологические пруды, пруды-испарители и отстойники, а также на окружающую среду в целом.

### Выводы

Установлено, что включение регенеративной технологии в технологическое звено очистки сточных вод на НПС позволит обеспечить нормативную нагрузку на пруды-испарители (отстойники) или полностью исключить их применение.

Показано, что применение регенеративной технологии и процесса смешения створов производственных и хозяйственно-бытовых сточных вод снизит нагрузку на биологические пруды по основным физико-химическим показателям на 18,0–26,5%, а также сократит плату за сброс на 20%.

### Литература

- Исакова А. В. Оптимизация работы очистных сооружений // Трубопроводный транспорт нефти // Материалы IV Научно-технической конференции молодежи ОАО «АК «Транснефть». — 2004. — №6. — С. 17–18.
- Исакова А. В. Технология очистки промышленных стоков на НПС // Трубопроводный транспорт нефти // Материалы VII Научно-технической конференции молодежи ОАО «АК «Транснефть». — 2007. — №6. — С. 16–18.
- Исакова А. В. Разработка технологии очистки нефтесодержащих сточных вод // Нефть, газ и бизнес. — 2008. — №4. — С. 82–86.
- Исакова А. В. Анализ состояния очистных сооружений производственных сточных вод на НПС // Нефть, газ и бизнес. — 2008. — №5–6. — С. 55–58.
- Лапицкая М. П., Зуева Л. И., Балаескул Н. М., Кулешова Л. В. Очистка сточных вод (примеры расчетов). — Мн.: Выш. шк., 1983. — 255 с.

## Определение оптимального группового углеводородного состава основы смазочно-охлаждающей жидкости для холодного проката алюминиевой ленты

Т. Н. Шабалина, В. А. Тыщенко, Н. А. Плешакова,  
С. Е. Сенчило, И. И. Занозина, А. В. Шейкин  
ОАО «СвНИИ НП», г. Новокуйбышевск

Холодный прокат алюминиевой ленты является заключительной стадией получения листа, профилей, фольги и других изделий необходимой толщины.

Процесс изготовления алюминиевой ленты методом холодного проката включает в себя две основные стадии:

- обжатие ленты на прокатном стане до необходимой толщины;
- сушку и низкотемпературный отжиг прокатного рулона ленты с целью удаления с нее остатков смазки — смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ).

СОЖ применяется в данном процессе для следующих целей:

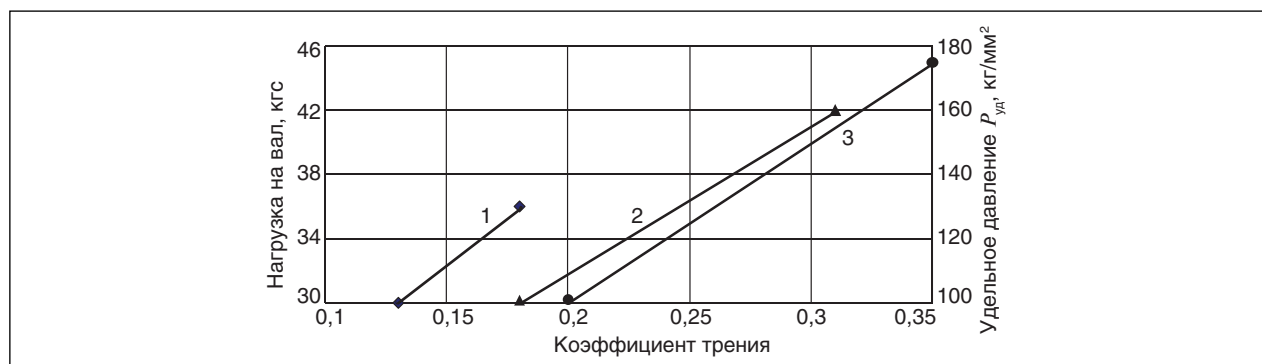
- 1) охлаждения алюминиевой ленты, предотвращения местных перегревов в зоне контакта между валками стана и лентой;
- 2) образования на ленте тонкой пленки для предотвращения задира при прокатке;
- 3) уменьшения коэффициента трения, что позволяет избежать разрыва ленты при высоких скоростях проката.

Для обеспечения необходимых эксплуатационных характеристик к смазочно-охлаждающим жидкостям предъявляются определенные требования по кинематической вязкости, температуре вспышки, фракционному составу. Кроме

того, основы СОЖ должны обладать возможно более высокой смазывающей и «несущей» способностью при низких коэффициентах трения, не оставлять пятен нагара при обжиге листа, не обладать токсическими свойствами [1]. Последнее требование особенно актуально, так как в процессе проката листа, СОЖ частично испаряется и ее пары могут присутствовать в производственном помещении.

В ОАО «СвНИИ НП» были проведены трибологические испытания основ СОЖ различного группового углеводородного состава. Испытания проводились на машине ЧШМ-3,2, оснащенной тензостанцией ТА-5 и регистрирующим прибором Н-117. Зависимость коэффициента трения от нагрузки для различных основ СОЖ представлена на рисунке. Физико-химические показатели испытуемых СОЖ, жидких парафинов и нефтено-содержащей жидкости (фракция газового конденсата) представлены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что маловязкие жидкости с максимальным содержанием *n*-алканов и *i*-алканов обладают наименьшими коэффициентом трения и кинематической вязкостью, что делает эти углеводороды желательными компонентами СОЖ. В то же время *n*-алканы более всего склонны к окислению в процессе эксплуатации, к тому же *n*-алканы и *i*-алканы



**Изменение коэффициента трения в зависимости от нагрузки для различных основ СОЖ:**  
1 — жидкие парафины; 2 — маловязкая СОЖ; 3 — нефтено-содержащая жидкость (верхний конец каждой линии означает начало сухого трения)

Табл. 1. Физико-химические свойства маловязких жидкостей

Показатель	Жидкие парафины	Маловязкая СОЖ ВМПЗ	Нафтеносодержащая жидкость
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	754	814	870
Вязкость кинематическая при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	2,3	3,0	4,6
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	86	82	82
Температура застывания, °C	-10	-46	-60
Фракционный состав, °C:			
температура начала кипения	210	210	218
температура конца кипения	236	290	280
Содержание групп углеводородов, % мас.:			
<i>n</i> -алканы	99,8	17,9	3,8
<i>i</i> -алканы	0,19	26,7	4,1
циклоалканы	Следы	35,4	87,2
арены	0,01	20,0	4,9

обладают наименьшей «несущей» способностью масляного клина в сравнении с нафтеновыми и ароматическими углеводородами, т. е. способностью выдерживать давление при обжатии листа в процессе прокатки без задира [2].

Циклоалканы и арены, в свою очередь, значительно повышают кинематическую вязкость СОЖ, что ограничивает их содержание. Особо следует выделить арены как наименее желательный компонент СОЖ по причине их повышенного нагарообразования при высокотемпературном (до 300°C) отжиге, а также вследствие ограничений по санитарным нормам при применении полученной алюминиевой ленты (или фольги) в пищевой промышленности.

В то же время для различных видов проката требуются и различные усилия обжатия листа. Наибольшие усилия обжатия до 140–160 кг/мм<sup>2</sup> применяют для первичного обжатия листа до толщины 1–2 мм, для последующего получения баночной ленты (0,27 мм) и фольги применяют меньшие усилия обжатия. При этом следует

заметить, что в чистом виде основы СОЖ не применяются, для получения смазки в основы добавляют антиокислительную, антистатическую и антифрикционные присадки, позволяющие повышать усилия обжатия в 1,5 раза.

В зависимости от условий применения оптимальный химический состав СОЖ может быть следующим (% мас.):

- для проката толщиной выше 0,1 мм (лента)
 

Σ <i>n</i> -алканы + <i>i</i> -алканы	40–55
циклоалканы	45–60
арены	не более 5,5
- для проката тонкой ленты толщиной менее 0,1 мм (фольга)
 

Σ <i>n</i> -алканы + <i>i</i> -алканы	60–80
циклоалканы	20–40
арены	не более 2,5

В табл. 2 приведены физико-химические показатели и групповой углеводородный состав применяемых основ маловязких СОЖ.

Табл. 2. Сравнительные физико-химические свойства основ маловязких СОЖ

Показатель	Основа СТАЛ-3М	Основа СТАЛ-2,5"А"	Основа Shell	Somentor-31
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	800	780	790	788
Вязкость кинематическая при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	2,7	2,6	2,7	2,6
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	82	80	86	80
Температура застывания, °C	-20	-15	-30	-35
Фракционный состав, °C:				
температура начала кипения	210	200	220	205
температура конца кипения	270	260	238	260
Содержание групп углеводородов, % мас.:				
<i>n</i> -алканы	34,8	46,7	21,6	22
<i>i</i> -алканы	17,3	15,4	38,5	36
циклоалканы	44,0	36,7	39,9	42
арены	3,9	1,2	<1,0	<1,0

Следует отметить, что импортные жидкости — основы фирм Shell и Somentor-31 отвечают всем эксплуатационным требованиям в процессе эксплуатации при прокатке алюминиевой ленты, но их применение ставит предприятия в зависимость от зарубежного поставщика. С целью обеспечения России отечественным продуктом в ОАО «СвНИИ НП» были разработаны и выпускаются в промышленном масштабе жидко-

сти «Основа СТАЛ-3М» и «Основа СТАЛ-2,5«А», получаемые на основе компаундирования продуктов различного химического состава.

По своим эксплуатационным характеристикам данные жидкости не уступают импортным аналогам, что подтверждается их применением на предприятиях металлургической промышленности ОАО «Самарский металлургический завод» и ОАО «МихАлюм» г. Михайловск.

#### Литература

1. Зиновьев А. В., Колпашников А. И., Полухин П. И. и др. Технология обработки давлением цветных металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1992. — С. 206–207.
2. Тыщенко В. А., Шабалина Т. Н., Михеев В. А., Легков М. И., Калинина Л. Д. Влияние структурно-группового состава минеральных масел на их противоизносные свойства // Тезисы доклада Всесоюзной научно-технической конференции «Износостойкость машин». — Брянск, 1991.

### Вниманию специалистов!

**И. М. Колесников**

#### КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам катализаторов, способам производства носителей, катализаторов и контролю их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

В книге представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций.

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

## Интенсификация процесса перегонки мазута совместным воздействием магнитного поля и ультразвука

Н. А. Пивоварова, Ю. Т. Пименов, В. Д. Щугорев,  
С. Г. Зимина, Г. В. Власова, С. А. Адаспаева  
Астраханский государственный технический университет

Углубление переработки углеводородного сырья было, есть и будет задачей номер один нефте- и газоперерабатывающей отрасли. Создание современного, высокоэффективного и экологически безопасного производства требует интенсификации химико-технологических процессов и совершенствования мер по ресурсо- и энергосбережению.

Традиционно решается это разработкой новых процессов и реакционных устройств, усложнением схем, созданием более активных катализаторов и т. п. Это требует больших капитальных вложений, значительного времени и осуществимо, главным образом на этапе проектирования и при вводе в строй новых установок. Для действующих установок резкого повышения эффективности производства и качества получаемых продуктов можно добиться только путем применения нетрадиционных способов воздействия. Все большее использование находят волновые безреагентные методы, реализуемые на основе физических принципов: электрических, магнитных, радиационных, акустических, кавитационных, микроволновых, вибрационных, лазерных и т. д. [1–4].

Наиболее простыми способами являются воздействие постоянным магнитным полем и ультразвуком. Влияние такого воздействия на выход фракций при перегонке изучали на примере мазута, полученного из астраханского газоконденсата, характеристики которого определены по стандартным методикам и приведены в табл. 1.

Определение фракционного состава мазута проводили с использованием вакуумной перегонки на колбе Мановяна при давлении 0,01–15 кПа [5].

Воздействие магнитным полем на поток мазута осуществляли на установке проточного типа с постоянными магнитами [6]. В качестве ультразвукового излучателя использовали устройство «КОЛИБРИ» БАГ-1 (ТУ II-96 ГКДЖ 433533.002), расположенное внутри емкости, через которую проходил поток нефтепродукта.

Температуру сырья перед началом опытов доводили до 35°C и на проточной установке подвергали обработке ультразвуком с основной

частотой излучателя 40 кГц. Затем мазут подвергали воздействию постоянного магнитного поля при величине магнитной индукции от 0,08 до 0,225 Тл при линейной скорости 0,003 м/с. Результаты глубоковакуумной перегонки астраханского мазута представлены в табл. 2 и в виде графической зависимости на рисунке.

Предварительная обработка ультразвуком позволяет увеличить выходы дистиллятных фракций на 3–4%, магнитным полем — на 6%. А совместная обработка ультразвуком и магнитным полем позволяет увеличить выход дистиллятных фракций на ~12% об. Это наибольший эффект, который наблюдали для образца, обработанного ультразвуком с основной частотой излучателя 40 кГц и магнитным полем с магнитной индукцией 0,15 Тл.

На рисунке можно проследить выход дистиллятных фракций. Так, при обработке толь-

Табл. 1. Физико-химические характеристики астраханского мазута

Показатели	Значения	ГОСТ метода испытания
Вязкость условная:		
при 50°C	4,409	33–82
при 80°C	1,969	6258–72
Зольность, % мас.	0,01	1461–75
Массовая доля, %:	0,01	
механических примесей	0,01	6370–83
воды	Отс.	2477–78
общей серы	2,9	1437–75
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	4	19923–99
Температура застывания, °C	+35	20287–91
Температура вспышки (в открытом тигле), °C	182	4333–87
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	926	3900–85
Групповой состав: % мас.:		*
парафино-нафтеновые	64,1	
ароматические	16,81	
смолы	14,17	
асфальтены	4,97	

\* В основу исследования группового состава мазута был положен ускоренный адсорбционный метод, разработанный в нефтяной лаборатории ВНИГНИ.

Табл. 2. Результаты глубоковакуумной перегонки астраханского мазута

Температура разгонки, °С	Выходы дистиллятов, % об. при режимах обработки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Отсутствует	УЗ* 40 кГц	МП** 0,225 Тл	УЗ +МП 40 кГц и 0,225 Тл	УЗ +МП 40 кГц и 0,15 Тл	УЗ +МП 40 кГц и 0,11 Тл	УЗ +МП 40 кГц и 0,10 Тл	УЗ +МП 40 кГц и 0,08 Тл
До 330	7,5	10	9,0	12,5	16,5	10,2	10,0	10,0
До 340	11,1	15	13,0	17,7	22,0	15,0	13,2	15,0
До 350	15,0	18	18,5	22,1	27,0	20,0	16,5	18,5
До 360	20,0	22	26,0	28,0	30,5	25,0	20,0	22,0
До 370	29,0	29	33,0	33,4	35,0	30,0	30,0	30,0
До 380	36,3	36	39,0	38,5	39,5	36,0	37,0	36,0
до 390	44,0	44	46,0	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0
До 400	50,0	50	52,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
До 450	75,0	75	77,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
До 500	85,0	85	86,0	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0

\*УЗ – ультразвуковая обработка.

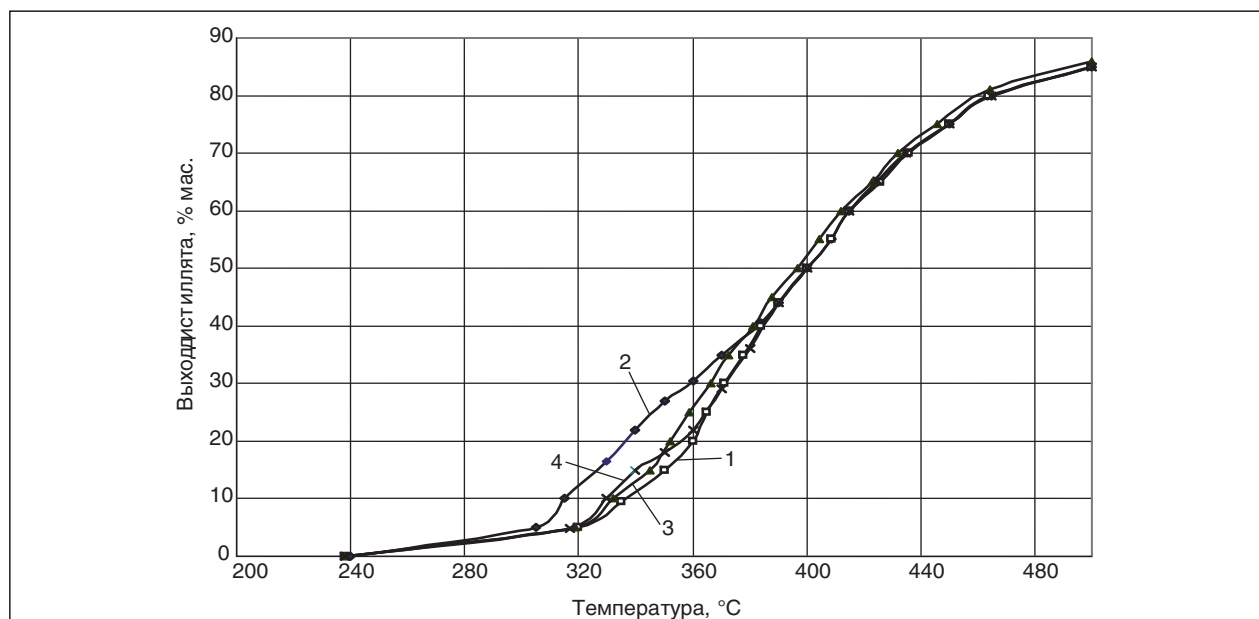
\*\*МП – воздействие постоянным магнитным полем.

ко магнитным полем с магнитной индукцией 0,225 Тл выход фракций, выкипающих до 380°С, увеличился в среднем на 2,8% об.; при обработке ультразвуком с основной частотой излучателя 40 кГц — на 1,9% об.; при совместной обработке ультразвуком с основной частотой излучателя 40 кГц и магнитным полем с магнитной индукцией 0,15 Тл — на 9,9% об.

Следует отметить, что при равном отборе дистиллятных фракций температура процесса перегонки может быть снижена на 5–20°С в за-

висимости от режима обработки остаточного нефтепродукта, что существенно уменьшает энергозатраты на проведение процесса вакуумной разгонки.

Представления о нефти и о нефтепродуктах как о нефтяных дисперсных системах (НДС), во многом проясняют их поведение, химизм и механизм реакций, протекающих в них и, таким образом, позволяют прогнозировать поведение системы и пути интенсификации процессов [1–3].



Выход дистиллятов при вакуумной перегонке астраханского мазута: 1 — без обработки; 2 — обработанного ультразвуком 40 кГц и магнитным полем 0,15 Тл; 3 — обработанного магнитным полем 0,225 Тл; 4 — обработанного ультразвуком 40 кГц

Эффект воздействия ультразвука на НДС заключается в разрушении внешних оболочек надмолекулярных структур — дисперсных частиц [7]. При этом углеводороды, их формирующие, переходят в дисперсионную среду. Ближе к ядру плотность переходного слоя увеличивается, потенциал парного взаимодействия с ядром возрастает и энергии ультразвука недостаточно для его разрушения. Таким образом, весь «резерв» углеводородов, которые могут быть переведены в дисперсионную среду и, следовательно, в дистиллят при разгонке, оказывается исчерпанным. Этим можно объяснить увеличение выхода фракций до 380°C при ультразвуковом воздействии по сравнению с традиционной разгонкой и практически равные выходы при более высоких температурах.

Ультразвуковая обработка может воздействовать на углеводороды и на молекулярном уровне, вызывая разрушение молекул смол — наиболее неустойчивых соединений нефтяных систем [8]. Образующиеся при этом свободные радикалы могут стать ядром новых дисперсных частиц меньшего размера, более легких и мобильных, а также вступать в реакции с другими свободными радикалами того же происхождения. В обоих случаях масса новых молекул или дисперсных частиц будет меньше исходных, а, следовательно, вероятность их перехода в дистилляты возрастает. Соотношение компонентов условной дисперсной частицы и переходного слоя изменяется, так же как плотность упаковки и прочность надмолекулярных структур.

Обработка магнитным полем воздействует на смолы подобным образом. Но основная роль постоянного магнитного поля в случае совместной обработки с ультразвуком проявляется в

ориентации спинов в направлении вектора поля. В отсутствие внешнего ориентирующего фактора надмолекулярные образования с парамагнитными частицами в ядре находятся в хаотическом состоянии. Наложение внешнего постоянного магнитного поля вызывает ориентацию спинов в направлении вектора магнитного поля. При этом изменяется взаимное расположение молекул и надмолекулярных образований, что приводит к искажению их геометрии и освобождению иммобилизированной части слоев, окружающих ядро. Кроме того, воздействие постоянного магнитного поля «фиксирует» новую структуру НДС [9]. Таким образом, в результате обработки ультразвуком происходит частичное разрушение надмолекулярных структур, приводящее к уменьшению размера частиц дисперсной фазы нефтяной системы. А магнитное поле способствует упорядочению дисперсной фазы, содержащей свободные радикалы, в направлении вектора магнитного поля. Вследствие этого гомогенность нефтяной системы возрастает, а некоторая часть углеводородов переходит в дисперсионную среду, что приводит к интенсификации процессов тепло- и массообмена при перегонке и, следовательно, к увеличению выхода дистиллятных фракций.

Таким образом, предварительная совместная обработка ультразвуком и магнитным полем при вакуумной перегонке остаточных нефтепродуктов позволяет существенно увеличить глубину отбора дистиллятных фракций или снизить энергетические затраты при ректификации при равных отборах. Комбинированное воздействие ультразвука и магнитного поля осуществимо в промышленных условиях.

### Литература

1. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. — М.: Химия, 1998. — 448 с.
2. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Гейнц Э. Р. и др. Использование магнитронных устройств для омагничивания жидких сред // Сб. науч. трудов «Электронные и электромеханические системы и устройства». — Томск: Науч. произв. центр «Полюс», 1997. — С. 179–183.
3. Тебенихин Е. Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках. — М.: Энергия, 1987. — 184 с.
4. Классен В. И. Омагничивание водных систем. — М.: Химия, 1982. — 296 с.
5. Пивоварова Н. А. Современные подходы к интенсификации процессов переработки углеводородного сырья // Технологии нефти и газа. — 2004. — № 4. — С. 3–6.
6. Мановян А. К., Хачатурова Д. А., Лозин В. В. Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей. — М.: Химия, 1984. — 240 с.
7. Пивоварова Н. А. Технологические аспекты выбора параметров магнитного активирования углеводородных систем // Известия вузов: Химия и химическая технология. — 2004. — № 9. — С. 142–146.
8. Мухаметзянов И. З., Хафизов Ф. Ш., Кузеев И. Р. Фрактальная модель конденсированных нефтяных систем // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Проблемы синергетики». — Уфа: УНИ, 1989. — С. 60.
9. Кузеев И. Р., Хафизов Ф. Ш., Саммигуллин Г. Х. и др. Акустическая интенсификация процесса каталитического крекинга // Труды АО «Ново-Уфимский НПЗ» Вып. 2. «Исследование, интенсификация и оптимизация химико-технологических систем переработки нефти». — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. — С. 63–70.
10. Пивоварова Н. А. Природа влияния постоянного магнитного поля на нефтяные дисперсные системы // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2004. — №10. — С. 20–26.

## Плазменно-каталитическая углекислотная конверсия метана в синтез-газ

П. А. Гуцин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Синтез-газ (смесь  $H_2$  и  $CO$ ) служит исходным сырьем для процессов нефтехимического синтеза (получение метанола, диметилового эфира, продуктов синтеза Фишера-Тропша), а также используется для восстановления железной руды. Основными процессами, в которых потребляется синтез-газ, являются производства метанола (более 50%), продуктов оксосинтеза (15%) и уксусной кислоты (10–15%). В небольших количествах  $CO$  используется в производстве гербицидов и фармацевтических препаратов. Важнейшим сырьем для производства синтез-газа по-прежнему остаются природный газ и легкие углеводороды.

Существует несколько методов его производства: паровая конверсия, парциальное окисление и углекислотная и паро-углекислотная конверсия метана. В настоящее время широко применяется каталитическая паровая конверсия, в то время как углекислотная конверсия находится в стадии разработки. В то же время как теоретический, так и практический интерес к ней постоянно растет.

Углекислотная конверсия метана («сухой риформинг») приводит к получению синтез-газа состава 1:1, что удобно, в частности, для получения диметилового эфира.

Применение сухого риформинга также оправданно в тех случаях, когда необходимо перерабатывать природный газ, содержащий углекислый газ (такой низкоценный природный газ требует разделения для приведения к товарному состоянию; в то же время углекислый газ, являющийся в данном случае загрязнителем, можно использовать как реагент для конверсии природного газа) [1].

Трудности в практическом осуществлении всех методов конверсии метана связаны со значительными тепловыми эффектами реакций: эндотермичностью паровой или углекислотной конверсии, экзотермичностью парциального окисления. Эти эффекты создают проблему подвода или отвода тепла.

Традиционными катализаторами для конверсии метана являются соединения никеля, платины, кобальта, железа. Одной из главных трудностей при проведении процесса каталитической конверсии является закоксовывание катализатора.

Катализ в процессе углекислотной конверсии метана осуществлен на наночастицах, иммобилизованных в одностенных углеродных нанотрубках. Сообщается, что активность таких систем в несколько сотен раз превышает активность наночастиц  $Ni$  на твердых субстратах [2].

Принципиальным решением проблемы закоксовывания используемых катализаторов углекислотной конверсии метана является применение некаталитических плазменных процессов. Известен метод конверсии смеси  $CO_2/CH_4$  в синтез-газ в плазме микроволнового разряда. Представляют интерес исследования углекислотной конверсии метана с получением синтез-газа с примесью газообразных углеводородов, метанола, этанола и уксусной и пропионовой кислот. Этот процесс осуществлялся в реакторе, где поддерживался разряд через диэлектрический барьер. Основными трудностями, с которыми сталкиваются разработчики способов плазменной переработки, являются необходимость иницирования разряда, проведение процесса при пониженном давлении для устойчивого горения плазмы, малые расходы газов, низкая степень конверсии реагентов, ограниченные возможности масштабирования [3, 4].

В РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина совместно со специалистами ИОФ РАН разработана конструкция, которая позволяет частично избавиться от недостатков описанных устройств и увеличить производительность процессов, с помощью дополнительного ввода в зону реакции наноразмерных частиц катализаторов.

Конструкция используемого в настоящей работе микроволнового факела [5] имеет несколько важных особенностей и преимуществ по сравнению с другими похожими микроволновыми разрядными системами.

Основой микроволнового факела являются коаксиально расположенные внешний и внутренний электроды, размещенные снаружи и внутри реакционной камеры, выполненной из кварцевой трубки, соответственно. Внутренний электрод короче внешнего. Вблизи острия внутреннего электрода возникает максимум электрического поля волны. По мере накопления энергии в коаксиальной линии поле возрастает и осуществляется пробой газа. Образующийся газовый



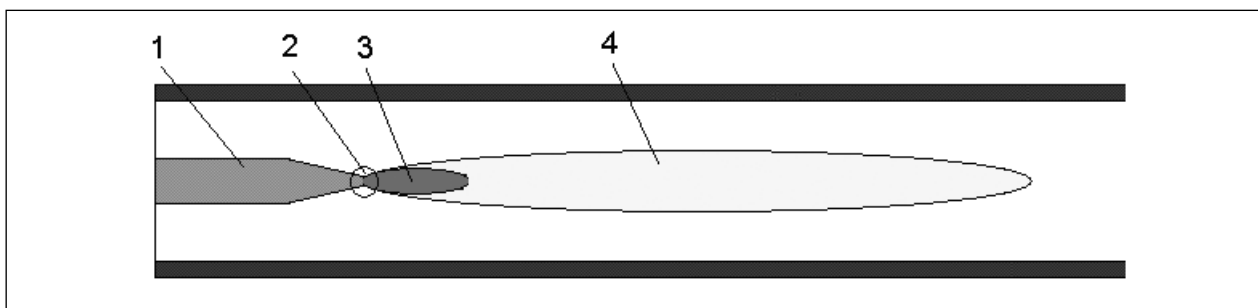


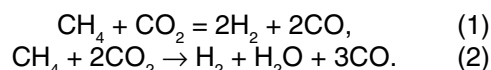
Рис. 1. Структура плазменного факела: 1 — внутренний электрод; 2 — контактная зона факела и внутреннего электрода; 3 — «горячая» зона; 4 — тело факела

разряд выносится струей рабочего газа вдоль оси волновода, в области пробоя вблизи сопла поддерживается разряд в подводимом рабочем газе, образуя плазменный факел (протяженная плазменная струя).

Такая конструкция позволяет надежно генерировать плазменную струю вблизи сопла с помощью обычного магнетрона, имеющего мощность  $P < 1$  кВт и частоту излучения 2,45 ГГц. Накопление электромагнитной энергии и возрастание электрического поля вплоть до необходимой пробойной величины обеспечивает возможность работы практически со всеми газами и газовыми смесями (воздух, аргон, азот, метан, углекислый газ и т. д.). КПД факела СВЧ-разряда более 60%. Структура плазменного факела представлена на рис. 1.

Проведены исследования по углекислотной конверсии метана в плазме СВЧ-разряда на установке регулируемой мощности ( $P$ ) 200–800 Вт, оборудованной источником постоянного тока. В качестве материалов внутреннего электрода использовались ковар, железо, вольфрам и молибден.

Углекислотная конверсия метана протекает согласно уравнениям:



Моделирование данного процесса проводилось согласно механизму, предложенному автором работы [6].

Побочным продуктом данной реакции является вода, это особенно проявляется при повышении концентрации углекислого газа в исходной смеси, такая реакция может быть описана уравнением (2). В данных хроматографических исследований вода не приводится. Моделирование процесса показывает, что концентрация паров воды в продуктах реакции при исходной концентрации  $\text{CO}_2$  более 70% достигает 12–13%. Данные экспериментальных исследований определяют эту величину в пределах 10% при тех же условиях.

На рис. 2 представлена зависимость степени конверсии метана от содержания углекислого газа в смеси при постоянных скоростях подачи

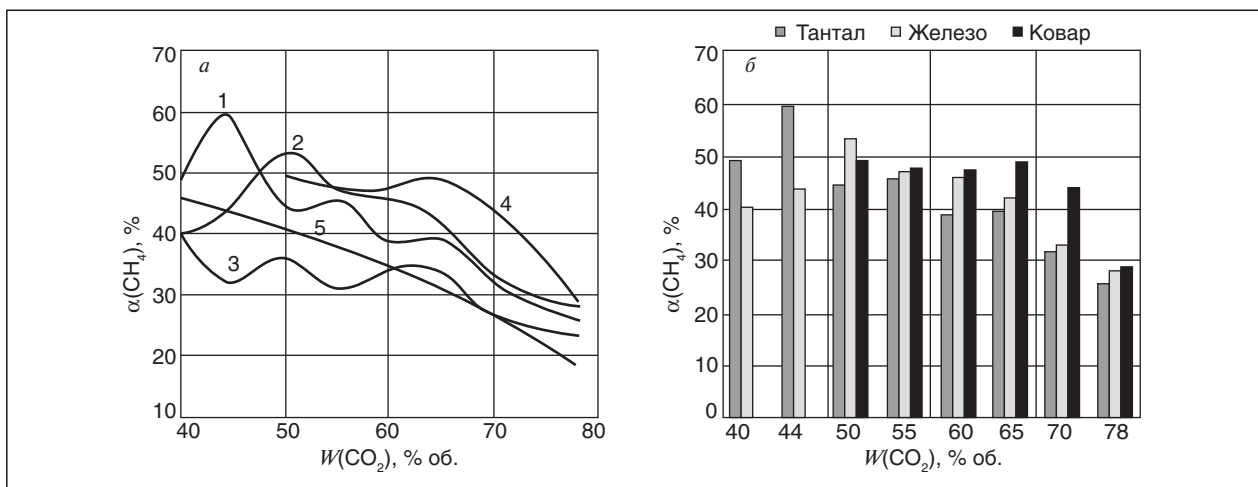


Рис. 2. Зависимость степени конверсии метана ( $\alpha(\text{CH}_4)$ , %) от содержания углекислого газа в смеси ( $W(\text{CO}_2)$ , % об.) при постоянной скорости подачи метана 3 л/мин,  $P = 400$  Вт: а — график, б — гистограмма; 1 — тантал; 2 — железо; 3 — молибден; 4 — ковар; 5 — модель (теория)

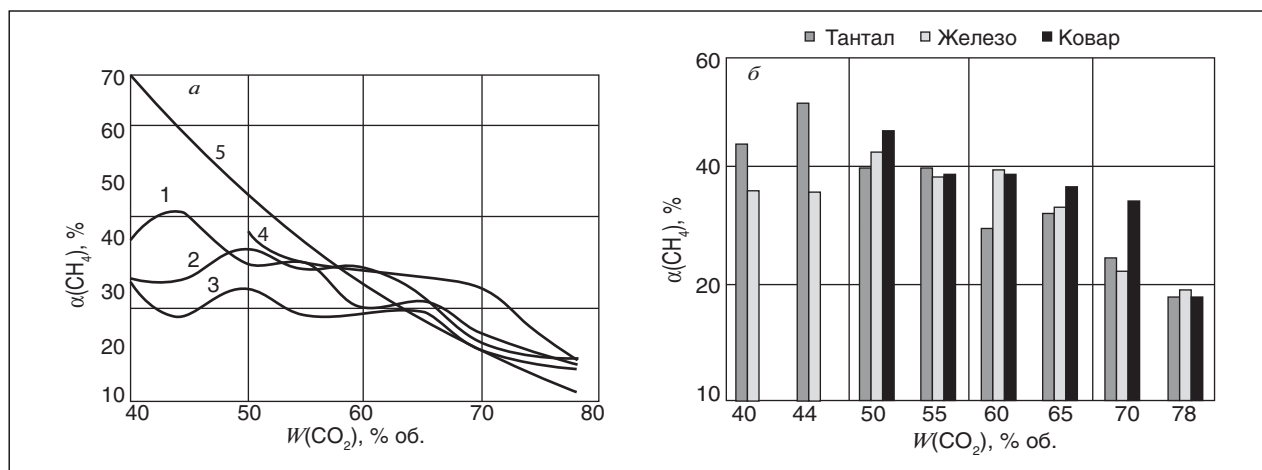


Рис. 3. Зависимость степени конверсии метана ( $\alpha(\text{CH}_4), \%$ ) от содержания углекислого газа в смеси ( $W(\text{CO}_2), \% \text{ об.}$ ) при постоянной скорости подачи метана 3 л/мин,  $P = 400$  Вт: а — график, б — гистограмма; 1 — тантал; 2 — железо; 3 — молибден; 4 — ковар; 5 — модель (теория)

метана и мощности установки (по результатам хроматографических исследований).

На рис. 3 представлена зависимость степени конверсии углекислого газа от скорости подачи при постоянных скорости подачи метана и мощности установки (по результатам хроматографических исследований) на электродах, изготовленных из различных материалов.

Из представленных на рис. 2 и 3 данных можно сделать вывод о зависимости степени конверсии исходных реагентов от материала электрода, что свидетельствует о наличии каталитического эффекта. Параметры работы СВЧ-разряда при этом оставались постоянными. Контактная зона плазменной струи и материала электрода не может вносить ощутимых изменений в процесс конверсии так как ее величина пренебрежимо мала, отсюда следует, что каталитические процессы идут во всем объеме плазменного факела, а также за его пределами.

Специфика распределения температур по длине плазменного факела, а именно наличие «горячей» зоны в месте контакта факела и электрода, а также наличие активных частиц-окислителей приводят к эмиссии материала электрода в газовую фазу. Образовавшиеся частицы металла являются активными катализаторами процесса углекислотной конверсии, повышая степень конверсии исходных компонентов. По приведенным данным видно, что каталитические эффекты особенно проявляются для ковара (сплав Ni, Co, Fe) и железа при концентрациях углекислого газа более 50%. Для оценки каталитического эффекта металлов требуется сравнивать результаты по конверсии для ковара или железа с результатами для тантала (прояв-

ляет минимальный каталитический эффект) и данными теоретических расчетов (модель) при одинаковых характеристиках процессов.

На рис. 4 представлена зависимость потери массы центрального электрода от содержания углекислого газа в смеси  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

Из данных рис. 4 видно, что начиная с величины 50% об.  $\text{CO}_2$  в смеси потеря массы электрода начинает расти. Это подтверждает предположение о влиянии концентрации окислительных центров в смеси на процесс потери массы, таким образом появляется возможность влиять на количество катализатора в газовой фазе, повышая количество окислителя в системе, т. е. менять соотношение каталитического и плазменного эффектов. При достижении величин в 70% об.

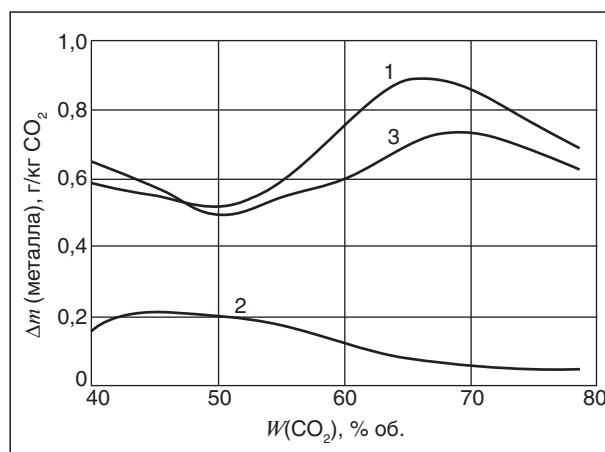


Рис. 4. Зависимость потери массы электрода ( $\Delta m$  (металла), г/кг  $\text{CO}_2$ ) от содержания углекислого газа в смеси ( $W(\text{CO}_2), \% \text{ об.}$ ) при постоянной скорости подачи метана 3 л/мин,  $P = 400$  Вт: 1 — железо; 2 — тантал; 3 — ковар

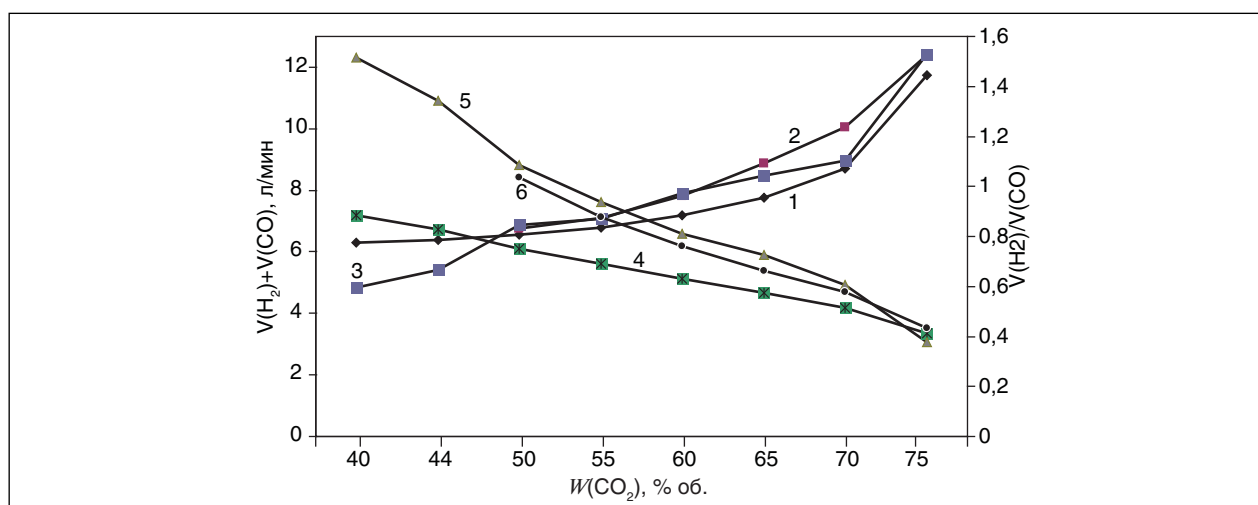


Рис. 5. Зависимость объема получаемого синтез-газа ( $V(\text{H}_2) + V(\text{CO})$ , л/мин) и соотношения его компонентов ( $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})$ ) от содержания углекислого газа в смеси ( $W(\text{CO}_2)$ , % об.) при постоянной скорости подачи метана 3 л/мин: 1 — модель (объем); 2 — ковар (объем); 3 — железо (объем); 4 — модель ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ); 5 — железо ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ); 6 — ковар ( $\text{H}_2/\text{CO}$ )

$\text{CO}_2$  ( $P = 400$  Вт) в смеси удельный энерговклад (Вт·мин/л исходной смеси) не достаточен для деструкции  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  и активного «О» в должном количестве, что приводит к замедлению скорости эмиссии материалов электродов.

Из представленных на рис. 4 данных видно, что концентрация металла в газовой фазе мала (0,5–1,0 г металла на килограмм исходного углекислого газа). Результаты структурного анализа частиц, получаемых после эмиссии материала электродов металлов, показывают, что каталитический эффект может достигаться за счет высокой удельной поверхности (ультрадисперсности) и размерных эффектов, характерных для нанокластеров.

Исследования показывают, что изменением тока анода (мощность СВЧ-энергии) можно регулировать потерю массы электрода ( $\Delta m$ ), при этом скорость расхода газа, обрабатываемого факелом, практически не влияет на процесс потери массы, что обусловлено постоянством объема «горячей» зоны плазменного факела. Объем данной зоны зависит от мощности (зависимость от «природы» перерабатываемой смеси проявляется в меньшей степени). Изменяя  $\Delta m$ , возможно варьировать вклад в процесс конверсии каталитической составляющей.

Для определения эффективности работы плазмо-каталитического реактора с различными внутренними электродами были исследованы качественный и количественный состав получаемых продуктов. Результаты представлены на рис. 5.

С увеличением доли углекислого газа в смеси при фиксированной вкладываемой мощ-

ности СВЧ-энергии (400 Вт) снижаются степени конверсии как углекислого газа, так и метана (зависимости представлены на рис. 2 и 3). Несмотря на это, происходит увеличение удельной производительности по синтез-газу на единицу мощности реактора. Хотя соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  становится менее 1, такой «бедный» водородом газ может быть использован при проведении реакции паровой конверсии монооксида углерода с получением дополнительного количества водорода.

### Выводы

1. Предложенная конструкция плазмохимического реактора является эффективной для проведения углекислотной конверсии.

2. Каталитический эффект исследованных металлов и сплавов наиболее проявляется при соотношениях исходных газов  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 \geq 1,1$  и связан со скоростью эмиссии материалов электродов.

3. Эффективность катализа в процессе углекислотной конверсии метана достигается с помощью наноразмерных частиц металлов.

4. В рамках данной конструкции существует возможность регулирования количества металла в газовой фазе за счет мощности СВЧ, количества активных частиц-окислителей в газовой фазе, характеристик материалов электрода.

Преимуществами реакторов предложенной конструкции является возможность одновременного использования особенностей плазменных и каталитических методов в одностадийном процессе углекислотной конверсии метана с получением синтез-газа различного состава.

## Литература

1. Курина Л. Н. и др. — Успехи современного естествознания. — 2006. — № 4. — С. 50.
2. Qu Y., Sutherland A. M. and Guo T. — Energy Fuels. 2008, 10. 1021/ef800130a.
3. Exxon Research Engineering Co. (US), European Patent EP0601797.
4. Chang-jun L. et al. — Fuel Proc. Techn. — 2003. V. 83, 1–3, 15 Sep. — P. 101–109.
5. Заявка на патент РФ № 2008139246 от 3. 10. 2008 г. Устройство для конверсии газов в плазме СВЧ-разряда.
6. Крылов О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. — 2000 — № 1. — С. 19–34.

**Вниманию авторов!****Требования к оформлению и представлению материалов  
для публикации**

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

## Связь октанового числа с физико-химическими параметрами бензинов

Осман Бурхан, И. М. Колесников, В. И. Зубер,  
А. Г. Олтырев, С. И. Колесников  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Октановое число бензинов оказывает влияние на степень сжатия топливоздушной смеси в ДВС и может быть связано со степенью сжатия топливоздушной смеси в цилиндре ДВС под поршнем. Эмпирическая зависимость, связывающая ОЧ, степень сжатия  $\varepsilon$  и диаметр цилиндра  $D$ , имеет нелинейный вид:

$$\text{ОЧ} = 125,4 - \frac{413}{\varepsilon} + 0,813D. \quad (1)$$

Повышение диаметра цилиндра увеличивает время пребывания топливоздушной смеси и способствует более полному выгоранию углеводородов. В свою очередь, повышение степени сжатия топливоздушной смеси в цилиндре ДВС повышает мощность двигателя и снижает расход топлива, особенно на крейсерском режиме.

Так, при степени сжатия  $\varepsilon = 4$  расход топлива может достигать  $V = 30$  л/100 км, а мощность ДВС  $W = 11$  кВт/л при  $\varepsilon = 6$  —  $V = 23,5$  л/100 км и  $W = 16$  кВт/л при  $\varepsilon = 10$  —  $V = 17$  л/100 км и  $W = 19$  кВт/л (на грузовом двигателе или двигателе с большим объемом цилиндров).

В настоящее время ДВС предпочитают использовать бензины с ОЧИМ = 91–95. При этих ОЧИМ бензинов ДВС могут бездетонационно работать при степени сжатия  $\varepsilon = 7$ –8,5. При работе на бензине марки премиум с ОЧИМ = 98 степень сжатия должна составлять 9,5–10,5. Связь между ОЧИМ и степенью сжатия топливоздушной смеси в цилиндре ДВС приведена на рис. 1.

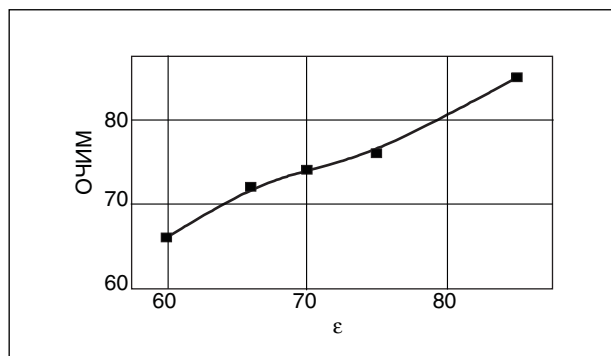


Рис. 1. Связь между степенью сжатия топливоздушной смеси и ОЧИМ бензина

Из рис. 1 следует, что повышение  $\varepsilon$  с 7,5 до 8,2 требует резкого увеличения октанового числа бензина.

Октановое число бензинов зависит от фракционного состава, плотности и содержания во фракциях АрУВ, ПрУВ и НфУВ.

Связь между ОЧММ, плотностью фракции и концом температуры ее вскипания приведена на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что ОЧ узких бензиновых фракций линейно снижается с повышением температуры конца вскипания фракции и снижается по гиперболе с увеличением плотности бензиновой фракции [1].

**Параметрическое уравнение, связывающее ОЧММ с плотностью.**

Повышение плотности узких бензиновых фракций определяется увеличением плотности упаковки молекул углеводородов в жидкости с образованием ассоциато-сольватов. Можно получить параметрическое уравнение для фракций, учитывая функциональную связь типа:  $\text{ОЧММ} = f(\rho_4^{20})$ .

Дифференциальное уравнение, связывающее плотность с ОЧММ, определяет пропорциональность коэффициента —  $d_{\text{ОЧ}}/d\rho$  с повышением плотности узкой БФ в таком виде:

$$-d_{\text{ОЧ}} = \frac{k\rho^{n+1}}{d\rho} d\rho_{\text{ОЧ}}. \quad (2)$$

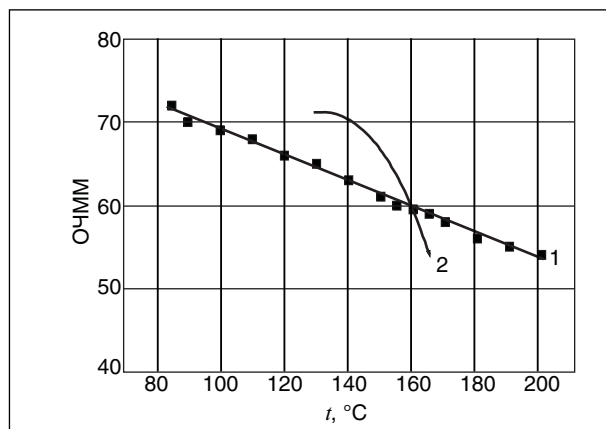


Рис. 2. Связь между ОЧММ и концом кипения узкой фракции бензина — 1 и плотностью  $\rho_4^{20}$  — 2

Табл. 1. Связь ОЧММ с плотностью узких фракций бензина

Температура отбора фракции, °С	$\rho_4^{20}$	ОЧММ	$\rho^2$	$\rho_n^2$	$\ln \text{ОЧ}/\text{ОЧ}_n$	$(\rho^2 - \rho_n^2)/2$	$k$	ОЧММ расч.
28–85	0,6720	71,0	0,451	0,451				
28–100	0,7004	69,0	0,490		0,0996	0,0195	4,96	68,2
28–110	0,7050	68,0	0,497		0,111	0,023	4,83	67,0
28–120	0,7100	66,0	0,504		0,141	0,026	5,42	65,9
28–130	0,7210	65,0	0,519		0,156	0,034	4,59	63,1
28–140	0,7240	63,0	0,524		0,187	0,0365	5,14	62,2
28–150	0,7280	61,8	0,530		0,206	0,0395	5,23	61,2
28–160	0,7310	60,0	0,534		0,236	0,0415	5,69	60,6
28–170	0,7380	58,0	0,544		0,270	0,0465	5,81	58,9
28–180	0,7430	56,0	0,552		0,305	0,0505	6,04	57,6
28–190	0,7480	55,0	0,560		0,329	0,0545	5,93	56,4
28–200	0,7500	53,5	0,562		0,351	0,0555	6,32	55,9

Разделяем переменные в уравнении (2), введя обозначение  $x = \text{ОЧ}$ , получим следующее дифференциальное выражение:

$$-\frac{dx}{x} = k\rho^{n+1} d\rho. \quad (3)$$

Интегрируем уравнение (3) в интервале от  $x_n$  до  $x$  и от  $\rho_n$  до  $\rho$  ( $n$  — начальная величина), получим:

$$\int_{x_n}^x \frac{dx}{x} = -k \int_{\rho_n}^{\rho} \rho^{n+1} d\rho \quad (4)$$

и, завершая интегрирование, переходим к уравнению

$$\ln x - \ln x_n = -k \left( \frac{\rho^{n+2}}{n+2} \right)_n^{\rho}. \quad (5)$$

Подставляя пределы интегрирования, получаем следующее уравнение:

$$\ln x - \ln x_n = \frac{k}{n+2} (\rho^{n+2} - \rho_n^{n+2}). \quad (6)$$

Переходя к исходной переменной, получим уравнение

$$\ln \frac{\text{ОЧ}}{\text{ОЧ}_n} = \frac{k}{n+2} (\rho^{n+2} - \rho_n^{n+2}). \quad (7)$$

При  $n = 0$  получим окончательное уравнение:

$$\ln \frac{\text{ОЧ}}{\text{ОЧ}_n} = \frac{k}{2} (\rho^2 - \rho_n^2). \quad (8)$$

Для определения адекватности уравнения (8) опытной зависимости  $\text{ОЧ} = f(\rho)$  используются данные, приведенные в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что константа  $k$  получена с удовлетворительным постоянством. Уравнение (8) адекватно экспериментальной зависимости

$$\text{ОЧ} = f(\rho_4^{20}).$$

С теоретической точки зрения производная от октанового числа по плотности узкой бензиновой фракции пропорциональна плотности в степени  $n + 2$ . Но уплотнение молекул в бензиновой фракции следует 2-му порядку. Математическая модель, связывающая ОЧММ узких бензиновых фракций с плотностью, может быть представлена уравнением

$$\ln \text{ОЧ} = \ln 76 - k \frac{\rho^2 - \rho_n^2}{2},$$

или

$$\ln \text{ОЧ} = 4,33 - 5,45 \frac{\rho^2 - \rho_n^2}{2}.$$

По этому уравнению расчет ОЧ приведен в табл. 1. При сравнении опытных и расчетных величин ОЧ они совпадают в пределах закономерности, отраженной опытными данными.

Октановое число зависит от содержания в узких фракциях бензина АрУВ, НфУВ, *n*-ПрУВ и *изо*-ПрУВ, как показано в табл. 2.

Октановое число бензиновых фракций зависит от плотности, так как плотность характеризует в определенной мере их химический состав. Однако при одном и том же значении плотности и ОЧ сохранение одного и того же значения ОЧ определяется повышением в их составе величин НфУВ и *изо*-ПрУВ.

Товарные бензины, получаемые смешением бензиновых фракций первичной перегонки нефти, риформинга и каталитического крекинга нефтяных фракций, содержат ароматические, *n*- и изопарафиновые углеводороды, нафтеновые и небольшое количество непредельных углеводородов. Поэтому октановое число товарных бензинов в основном определяется содержанием

Табл. 2. Связь ОЧММ с плотностью узких фракций бензина

$f(\rho_4^{20})$ , фр. 28–200°C	ОЧММ	Содержание, % мас.			
		АрУВ	НфУВ	н-ПрУВ	изо-ПрУВ
0,75	53,5	10	28	22	40
0,75	53,5	6	32	20	42

в них ароматических и изопарафиновых углеводородов. В отсутствие присадок, повышающих октановое число, основную роль в его повышении играют ароматические углеводороды, причем *изо*-ПрУВ проявляют ОЧММ в таких же величинах, что и ПрУВ. Ароматические углеводороды от толуола до изопропилбензола имеют октановые числа в пределах 96–103 единицы по моторному методу.

Следовательно, с увеличением содержания ароматических углеводородов в БФ непрерывно увеличивается октановое число, что отражает для них функциональную зависимость типа

$$\text{ОЧММ} = f(C_{\text{Ар}}). \quad (9)$$

С научной и практической точки зрения полезно вывести параметрическое уравнение, отражающее функцию (9).

Для создания параметрического уравнения были использованы данные по ОЧММ БФ, полученных при атмосферном каталитическом риформинге бензиновой фракции на смеси катализаторов ЦВК–Н и Al–Со–Мп–О в соотношении 60 к 40% об., соответственно. опыты проводили в пределах температур 320–480°C, с объемной скоростью подачи бензиновой фракции 1 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>ч, при непрерывной работе катализатора 1 ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Предварительно можно также отметить, что изопарафиновые углеводороды проявляют октановые числа ИМ в пределах 90–104 единицы, т. е. в пределах, характерных и для ароматических углеводородов. Следовательно,

изопарафиновые углеводороды не изменяют тип функциональной связи типа (9). Можно отметить, что вначале при повышении содержания ароматических УВ в риформате с 9,14 до 30% мас. ОЧ резко возрастает, а затем с повышением  $C_{\text{АрУВ}}$  изменяется более медленно. Можно предположить параболическую или полулогарифмическую экспериментальную зависимость ОЧММ от  $C_{\text{АрУВ}}$  — концентрация ароматических углеводородов в риформате.

Производная от ОЧ по концентрации ароматических углеводородов больше нуля:

$$\frac{d\text{ОЧ}}{dC_{\text{Ар}}} > 0.$$

Тогда функциональная зависимость также является возрастающей:

$$f(C_{\text{Ар}}) > 0.$$

Эту функцию можно представить в форме

$$\frac{d\text{ОЧ}}{dC_{\text{Ар}}} = kf(C_{\text{Ар}}),$$

а также в форме обратно-степенного уравнения

$$f(C_{\text{Ар}}) = k(C_{\text{Ар}})^{-1}.$$

Такая зависимость в дифференциальной форме может быть представлена уравнением

$$\frac{d\text{ОЧ}}{dC_{\text{Ар}}} = kf(C_{\text{Ар}})^{-1}, \quad (10)$$

где ОЧ — октановое число;  $k$  — константа изменение ОЧ на единицу изменения концентрации АрУВ в БФ.

Табл. 3. Состав бензиновых фракций, полученных в условиях атмосферного каталитического риформинга бензиновой фракции, выкипающей в интервале 80–185°C (гидрогенизат)

Компоненты	Состав сырья, % мас.	Состав риформатов, % мас., полученных при температуре, °C				
		320	380	400	420	480
<i>н</i> -C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	18,1	11,67	8,23	5,98	4,15	1,77
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	28,71	28,15	27,6	22,18	15,76	9,66
Ароматические УВ	9,14	17,15	25,70	36,30	51,39	69,71
Нафтенновые УВ	33,03	30,83	30,70	26,29	22,47	16,02
Олефины	0,01	0,91	0,98	0,87	0,65	0,43
C <sub>11</sub>	3,46	2,57	2,80	3,01	3,16	1,52
ОЧММ	47,6	61,5	70,8	76,5	81,8	90,0

Табл. 4. Обработка опытных данных по уравнению (13)

ОЧ – ОЧ <sub>н</sub> , опыт	$\ln C_{\text{Ар,н}} / C_{\text{Ар,н}}$	$k$ , ОЧ	$k_{\text{сп}}$ , ОЧ	ОЧ – ОЧ <sub>н</sub> , расч.
13,9	0,626	22,2	21,24	13,30
23,2	1,033	22,4		21,94
28,9	1,379	20,9		29,28
34,2	1,730	19,8		36,74
42,2	2,03	20,9		42,1

Разделяя переменные в уравнении (10), получим

$$d\text{ОЧ} = k (C_{\text{Ар}})^{-1} dC_{\text{Ар}} \quad (11)$$

Интегрируем это выражение в интервале от ОЧ<sub>н</sub> до ОЧ и от C<sub>Ар,н</sub> до C<sub>Ар</sub>:

$$\int_{\text{ОЧ}_n}^{\text{ОЧ}} d\text{ОЧ} = k \int_{C_{\text{Ар,н}}}^{C_{\text{Ар}}} \frac{dC_{\text{Ар}}}{C_{\text{Ар}}}, \quad (12)$$

где  $n$  — начальное значение ОЧММ и концентрации АрУВ в БФ.

После интегрирования получим параметрическое уравнение

$$\text{ОЧ} - \text{ОЧ}_n = k \ln \frac{C_{\text{Ар}}}{C_{\text{Ар,н}}} \quad (13)$$

Для установления адекватности уравнения (13) опытной зависимости ОЧ =  $f(C_{\text{Ар}})$  были обработаны данные табл. 3 по уравнению (13) с расчетом численного значения константы  $k$ .

Данные расчета сведены в вспомогательную табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что константа  $k$  получена с хорошим постоянством. Следовательно, уравнение (13) адекватно отражает опытную зависимость октанового числа от процентного содержания АрУВ в бензине.

Уравнение для расчета ОЧММ с учетом численного значения константы  $k$  может быть представлено в таком виде:

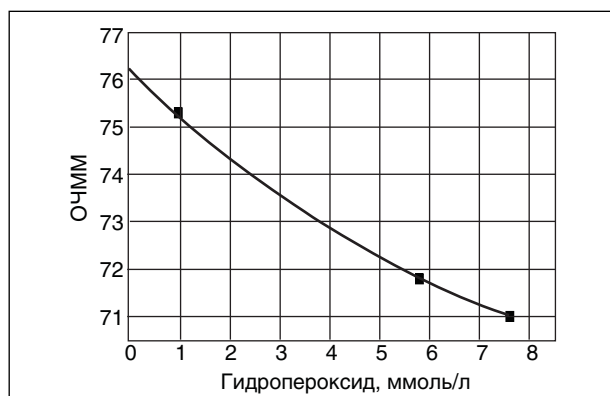


Рис. 3. Снижение ОЧММ бензина А-76 с повышением содержания ГПУВ

$$\text{ОЧ} = 47,6 + 21,24 \frac{C_{\text{Ар}}}{0,091} \quad (14)$$

Это уравнение полезно для оценки величины ОЧММ с помощью концентраций АрУВ в товарном бензине. Экспериментально было установлено, что ОЧММ в БФ снижается под действием ГПУВ [2].

Октановые числа бензинов понижаются под воздействием гидропероксидов УВ, как показано на рис. 3.

Гидропероксиды УВ интенсивно появляются при хранении бензина на свету, под воздействием солнечного света. Наличие сернистых соединений также повышает содержание ГПУВ в бензине и снижает ОЧММ. Добавки ионола в бензины замедляют процесс образования ГПУВ и замедляют снижение ОЧММ бензина. На рис. 3 представлена закономерность снижения ОЧ товарного бензина с повышением содержания ГПУВ в нем [2].

Из рис. 3 следует, что производная от ОЧ по C<sub>гп</sub> меньше нуля:

$$\frac{d\text{ОЧ}}{dC_{\text{гп}}} < 0, \quad (15)$$

поэтому функция

$$\text{ОЧ} = f(C_{\text{гп}}) \quad (16)$$

должна отражать эту закономерность. Эту функцию можно представить в таком виде:

$$\frac{d\text{ОЧ}}{dC_{\text{гп}}} = k_{\text{гп}} f(C_{\text{гп}}), \quad (17)$$

где

$$f(C_{\text{гп}}) = C_{\text{гп}}^0 + C_{\text{гп}} \quad (18)$$

Подставив (18) в (17), получим уравнение с разделяющимися переменными:

$$\frac{d\text{ОЧ}}{dC_{\text{гп}}} = k_{\text{гп}} (C_{\text{гп}}^0 + C_{\text{гп}}), \quad (19)$$

где C<sub>гп</sub><sup>0</sup>, C<sub>гп</sub> — начальная и текущая концентрация ГПУВ в БФ.

Разделяя переменные, получим следующее выражение:



$$-dOЧ = k_{rn} C_{rn}^0 dC_{rn} + k_{rn} C_{rn} dC_{rn} \quad (20)$$

Интегрируем от  $OЧ^0$  до  $OЧ$  и от  $C_{rn}^0$  до  $C_{rn}$ :

$$-\int_{OЧ_n}^{OЧ} dOЧ = k_{rn} C_{rn}^0 \int_0^{C_{rn}} dC_{rn} + k_{rn} \int_0^{C_{rn}} C_{rn} dC_{rn} \quad (21)$$

и получаем уравнение:

$$-(OЧ - OЧ_n) = k_{rn} C_{rn}^0 C_{rn} + k_{rn} \frac{C_{rn}^2}{2} \quad (22)$$

или

$$OЧ = OЧ_n - \alpha C_{rn} - k_{rn} \frac{C_{rn}^2}{2} \quad (23)$$

Подставляя данные, взятые из рис. 3, получим следующее уравнение математической модели:

$$OЧ = 75,6 - 0,56C_{rn} - 0,087 \frac{C_{rn}^2}{2} \quad (24)$$

Это уравнение описывает закономерность снижения октанового числа бензина А-76 с содержанием в нем ГПУВ.

То есть ГПУВ ингибирует процесс плавного сгорания топливно-воздушной смеси в ДВС.

В заключение можно отметить, что полученные уравнения математических моделей для расчета ОЧММ отражают важное влияние концентрации АрУВ в БФ на величину ОЧММ БФ. С другой стороны было установлено, что присутствие *i*-ПрУВ в БФ не отражает аудитивное изменение ОЧММ БФ, так как они характеризуются теми же октановыми числами, что и АрУВ. Это важный вывод, отражающий возможность создания матмоделей для расчета ОЧММ в зависимости от  $\int_4^{20}$  и  $C_{АрУВ}$ .

### Литература

1. Дриацкая З. В., Мучиян М. А., Жмыхова Н. М. Нефти СССР, т. 1. — М.: Химия, 1971. — 505 с.
2. Григорьев А. А. и др. Подземные хранилища. — М.: ОГК, 2006. — 384 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. 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.**

## Получение и исследование свойств биоразлагаемых эмульгаторов обратных эмульсий для применения в нефтяной отрасли

Р. С. Магадов, М. А. Силин, Л. З. Климова,  
Ю. И. Микиртумова, В. Р. Мкртычан  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Описан способ получения эмульгаторов термостабильных обратных эмульсий на основе растительных масел, интерес к которым сопряжен с экологичностью и возобновляемостью сырья. Условия получения целевого продукта на основе подсолнечного, льняного, рапсового масел были определены путем оптимизации технологических параметров проведения метанолиза. Это: молярное соотношение реагирующих веществ, температура, массовое содержание катализатора, время проведения реакции. Многократное увеличение термостабильности эмульсий достигнуто вследствие разработки композиционных составов продуктов метанолиза с азотсодержащими ПАВ. Оценка эффективности эмульгаторов осуществлялась на основании тестовых испытаний термостабильности обратных эмульсий, полученных на их основе.

Обратные эмульсии применяются в качестве технологических жидкостей для освоения и глушения скважин, обработки призабойной зоны продуктивных пластов, в том числе направленных кислотных обработок, в роли временно- и избирательно-блокирующих материалов для ограничения водопритоков и гидроразрыва пласта [1].

Целью настоящей работы является разработка эффективного способа получения эмульгатора обратных эмульсий, стабильных при 80°C, с использованием в качестве сырья масла растительного происхождения.

Работа проводилась на образцах подсолнечного (нерафинированного), рапсового (рафинированного) и льняного (рафинированного) масел. В растительных маслах содержится около 95–97% смешанных триглицеридов жирных

кислот, а после рафинации содержание их повышается до 98,5–99,5% [2].

Для триглицеридов характерны реакции переэтерификации:

- межмолекулярная — обмен радикалами жирных кислот между двумя молекулами глицеридов;
- внутримолекулярная — перемещение радикалов жирных кислот из  $\alpha$ - в  $\beta$ -положение и наоборот;
- ацидолиз — обмен радикалами между глицеридом и кислотой;
- алкоголиз — обмен радикалами между глицеридом и спиртом.

Для получения эмульгатора обратных эмульсий нами была использована реакция метанолиза — переэтерификация сложных эфиров природных триглицеридов в присутствии метилового спирта. Реакция метанолиза обратима и протекает в три последовательные стадии [3] (рис. 1).

Реакционная смесь может содержать в разных количественных соотношениях как исходные компоненты: триглицериды, метанол, так и получающиеся в результате метанолиза: ди-, моноглицериды, глицерин, метиловые эфиры жирных кислот.

Состав и свойства продуктов метанолиза определяются жирнокислотным составом растительных масел и технологическими параметрами проведения реакции [4]. Изменяя технологические параметры, можно осуществить химические превращения триглицеридов до определенной стадии и тем самым варьировать свойства конечного продукта.

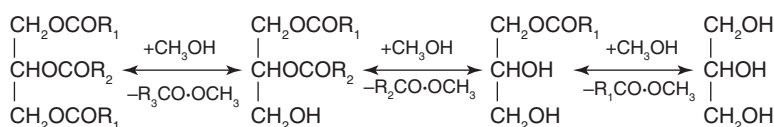


Рис. 1. Стадии реакции метанолиза

Табл. 1. Физико-химические свойства растительных масел

Показатель	Растительное масло		
	Рапсовое	Льняное	Подсолнечное
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	918	933	923
Вязкость кинематическая при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	34,4	35,1	31,8
Кислотное число, мг КОН/г	0,3	0,92	-
Температура, °C:			
вспышки	310	320	196
застывания	-10	-6	-17
Иодное число, мг I <sub>2</sub> /100 г	101	185	126
Число омыления, мг КОН/г	195	190	191
Содержание серы, мг/кг	70	-	50

На базе растительных масел получают смазочные материалы, присадки, пластичные смазки, ПАВ, заменители дизельного топлива [5].

### Экспериментальная часть

Для проведения опытов использовались следующие вещества:

1. Растительные масла, физико-химические свойства которых представлены в табл. 1. В табл. 2 отображен жирнокислотный состав растительных масел. Средняя молекулярная масса жирных кислот рапсового масла — 304,3, подсолнечного — 280,2, льняного — 272,3 г/моль [3].

Молекулярные массы масел рассчитывали, исходя из стехиометрии реакции этерификации глицерина соответствующим средним составом жирных кислот. Таким образом, молекулярная масса рапсового масла — 950,8; подсолнечного — 878,7; льняного — 855,0 г/моль.

2. Метанол – яд технический, ГОСТ 2222–78Е.

3. Калий гидроксид технический, ГОСТ 9285–78.

4. Топливо для ракетных двигателей (керосин ТС-1), ГОСТ 10227–86.

5. Ингибитор коррозии-эмульгатор Нефтехимеко-1, разработанный ЗАО «Химеко-ГАНГ», выпускается согласно ТУ 2483–022–1719–7708–94.

6. Эмульгатор МР (марка 100), разработанный ЗАО «Химеко-ГАНГ», выпускается согласно ТУ 2458-097-17197708-2005.

7. Кальция хлорид технический, ГОСТ450–77.

8. Минерализованная вода, содержащая пищевую поваренную соль и кальция хлорид технический.

Метанализ проводился в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром, капельной воронкой и помещенной в обогреватель с терморегулятором в присутствии катализатора. Полученные продукты подвергались атмосферной перегонке,

Табл. 2. Жирнокислотный состав растительных масел

Жирная кислота	Структурная формула	Масло		
		Рапсовое	Льняное	Подсолнечное
Миристиновая	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	–		до 0,1
Пальмитиновая	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1,0–3,0		3,5–6,4
Стеариновая	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,2–3,0	8,0–11,0	1,6–4,6
Арахидиновая	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	–		0,7–0,9
Бегеновая	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	0,6–2,5		–
Лигноцериновая	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	0,5–2,0		–
Олеиновая	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	15,0–32,0	21,7–28,4	25,0–35,0
Линолевая	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	13,0–25,0	12,2–20,7	55,0–72,0
Линоленовая	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	7,0–10,0	41,4–57,5	–
Эйкозеновая	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	8,0–15,0	–	–
Эруковая	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	40,0–54,0	–	–

затем — вакуумной при остаточном давлении 133,3 Па.

Тестовые испытания эмульгирующей способности продуктов метанолиза осуществлялись на эмульсии, полученной гомогенизацией минерализованной воды и раствора испытуемого образца в керосине ТС-1. Соотношение фаз вода/масло составляло 80:20 (об.). Термостабильность обратной эмульсии характеризовалась временем начала водоотделения при 80°C.

Реологические исследования тестовых эмульсий проводились на ротационном вискозиметре при 20 и 80°C. Напряжение сдвига и эффективная вязкость определялись в диапазоне скоростей сдвига от 1,5 до 656 с<sup>-1</sup>. Далее по специальной программе рассчитывались величины, характеризующие неньютоновское поведение обратных эмульсий как псевдопластичных жидкостей в соответствии с уравнением Оствальда-Рейнера

$$\tau = k D^n, \quad (1)$$

где  $\tau$  — напряжение сдвига, Па;  $D$  — скорость сдвига, с<sup>-1</sup>;  $k$  — мера консистенции жидкости, Па·с;  $n$  — характеристика степени неньютоновского поведения материала.

### Результаты и их обсуждение

Растительные масла не обладают эмульгирующим действием. Было проведено подробное исследование эмульгирующей способности продуктов метанолиза подсолнечного (нерафинированного), рапсового (рафинированного) и льняного (рафинированного) масел. Метанализ растительных масел проводился при варьировании следующих параметров:

- мольное соотношение реагирующих веществ в диапазоне: на 1 моль масла 1–6 молей метилового спирта;
- массовое содержание катализатора 0,5–2,0% мас. ;
- температура проведения реакции (25–60°C);
- время реакции 0,5–5,0 ч.

При равновесной многостадийной реакции в продуктах каждой стадии могут содержаться и компоненты других стадий [4]. Проведенные ранее исследования показали, что высокой эмульгирующей способностью обладает моноглицерид олеиновой кислоты. Образование моноглицерида соответствует второй стадии реакции метанолиза — соотношение масло/метанол составляет 1:2(М). Важно, чтобы глубина метанолиза была не более второй стадии, так как даже малое присутствие глицерина в

продукте-эмульгаторе значительно снижает его эффективность.

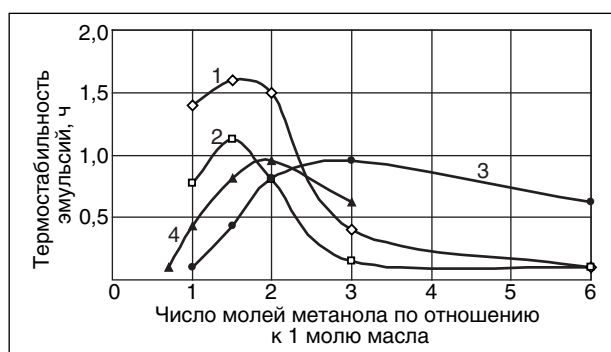
Метанол также не должен присутствовать в продукте-эмульгаторе по экологическим соображениям и вследствие своего деэмульгирующего действия. Поэтому продукт метанолиза подвергался перегонке при атмосферном давлении и температуре куба не выше 120°C. С целью удаления глицерина проводилась вакуумная перегонка полученного кубового остатка при остаточном давлении 133,3 Па.

Отгон фракции глицерина под вакуумом удалось идентифицировать в продуктах метанолиза, когда соотношение масло/метанол составляло 1:3(М) и более. При меньшем количестве введенного метанола у продукта метанолиза рапсового масла отгонялась фракция 177–183°C, представленная метиловым эфиром эруковой кислоты. У продукта метанолиза льняного масла — фракция 140–155°C, соответствующая метиловым эфирам олеиновой, линолевой и линоленовой кислот и подсолнечного — фракция 140–150°C, соответствующая метиловым эфирам олеиновой и линолевой кислот [2, 3].

Проведенные тестовые испытания показали, что отгоны и кубовые остатки после вакуумной перегонки не обладали сколько-нибудь заметным эмульгирующим действием. Возможно, это связано с термодеструкцией компонентов. Поэтому исследования свелись к анализу эмульгирующей способности кубовых остатков продуктов метанолиза растительных масел после атмосферной перегонки при температуре куба не выше 120°C.

Специфика жирнокислотного состава растительных масел оказывает влияние на глубину метанолиза и соответственно на эмульгирующие свойства продукта. На рис. 2 представлены графические зависимости термостабильности тестовых эмульсий, стабилизированных продуктами метанолиза растительных масел, от молярного соотношения прореагировавших веществ. Метанализ проводился при одинаковых технологических параметрах.

Как показано на рис. 2 (кривые 1 и 2) оптимальное молярное соотношение масло/метанол для получения продукта-эмульгатора на основе подсолнечного и льняного масел составляет 1:1,5 (М). Это соотношение по стехиометрии соответствует химическому превращению триглицеридов на стадии диглицерид-моноглицерид (1). В данном случае на стадии образования моноглицерида — соотношение масло/метанол 1:2 (М) — наблюдается снижение эффективности продуктов-эмульгаторов, причем на основе



**Рис. 2. Устойчивость эмульсий при 80°С в зависимости от молярного соотношения масло/метанол при получении продукта-эмульгатора: 1 — подсолнечное масло; 2 — льняное масло; 3 — рапсовое масло; 4 — рапсовое масло (факт.)**

льняного масла больше, чем подсолнечного. Вероятнее всего, это связано со сдвигом равновесия реакции в сторону образования глицерина. Следует отметить, что при соотношениях масло/метанол 1:1 – 1:3(М) метиловый спирт полностью вступал в реакцию. При атмосферной перегонке отгон его избытка наблюдался только при соотношении реагирующих веществ более, чем 1:3 (М).

Рапсовое масло в сравнении с подсолнечным и льняным имеет более низкую реакционную способность. Метиловый спирт, введенный при всех условиях эксперимента, полностью не вступал в реакцию, а частично отгонялся при атмосферной перегонке.

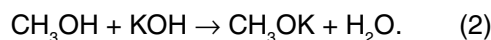
На рис. 2 представлена графически зависимость термостабильности эмульсий от введенного количества метанола при получении эмульгатора метанолизом рапсового масла — кривая 3, а кривая 4 — от реально вступившего в реакцию метанола. Присутствие в триглицеридах рапсового масла ацила высокомолекулярной эруковой кислоты затрудняет метанолиз, и положение равновесия в сравнении с равновесием в случае подсолнечного и льняного масел больше сдвигается в сторону образования глицеридов. Этим же можно объяснить оптимум эмульгирующей активности продукта метанолиза рапсового масла при молярном соотношении масло/метанол 1:2.

Зависимость термостабильности тестовых эмульсий от технологических параметров проведения метанолиза – температуры, концентрации катализатора, времени проведения реакции — носит экстремальный характер и имеет свои особенности для каждого масла.

Оптимальная температура проведения метанолиза исследованных масел находится в диапазоне 25–40°С. Проведение реакции при

60°С приводит к значительному снижению эффективности продукта-эмульгатора.

В качестве катализатора метанолиза был использован метилат калия, который образовывался при взаимодействии едкого кали с метиловым спиртом:



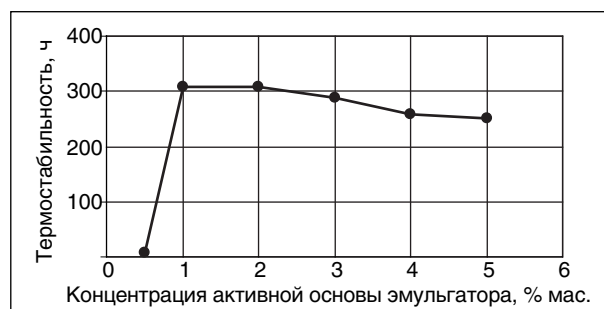
Показано, что в исследованном интервале концентраций едкого кали 0,5–2,0% мас. наибольшим эмульгирующим действием обладает продукт, полученный в присутствии 1,5% мас. КОН.

Время проведения метанолиза также влияет на состав реакционной смеси. Увеличение времени приводит к побочным реакциям как обмена радикалами жирных кислот между молекулами глицеридов, так и перемещения их из α- в β-положение, и наоборот [2]. Экспериментально показано, что оптимальное время проведения метанолиза — два-три часа.

На основании проведенной работы были найдены условия получения продуктов-эмульгаторов, обеспечивающих термостабильность обратных тестовых эмульсий до восьми часов.

Дальнейшие исследования были направлены на разработку композиционного состава эмульгатора обратных эмульсий. Наибольший эффект получен при использовании в качестве добавок к продукту метанолиза рапсового масла азотсодержащих ПАВ – МР (марка 100) и Нефтехимеко-1, разработанных ЗАО «Химеко-АНГ».

Показано, что обратные эмульсии, стабилизированные композиционным эмульгатором, обладают термостабильностью, многократно превышающей требования по тестовым испытаниям. На рис. 3 отображено влияние концентрации композиционного эмульгатора на термостабильность эмульсий.



**Рис. 3. Устойчивость эмульсий при 80°С в зависимости от концентрации композиционного эмульгатора на основе рапсового масла**



Рис. 4. Эффективная вязкость обратных эмульсий в зависимости от концентрации композиционного эмульгатора на основе рапсового масла: 1 — 80°C; 2 — 20°C

Термостабильность эмульсий в диапазоне концентраций 1–3% мас. активной основы составляет около 300 ч. При увеличении концентрации от 3 до 5% мас. активной основы наблюдается небольшое снижение устойчивости — до 250 ч.

Реологические характеристики обратных эмульсий чрезвычайно важны при использовании их в технологических процессах нефтяной отрасли. На рис. 4 показана зависимость эффективной вязкости обратных эмульсий при 20 и 80°C, скорости сдвига 170 с<sup>-1</sup> в интервале концентраций активной основы композиционного эмульгатора 0,5–5,0% мас.

Тенденция изменения эффективной вязкости обратных эмульсий при исследованных температурах одинакова: в диапазоне концентраций 1–2% мас. активной основы — остается постоянной, от 2 до 3% — происходит ее увеличение в два раза, от 3 до 5% — наблюдается небольшой рост.

Сопоставление физико-химических свойств обратных эмульсий позволяет представить, что при концентрации 1–2% мас. активной основы эмульгатора образуется оптимальный адсорбционно-сольватный стабилизирующий слой, обеспечивающий максимальную термостабильность и наименьшую эффективную вязкость эмульсии. С увеличением концентрации происходят межмолекулярные взаимодействия компонентов эмульгатора друг с другом, что приводит к образованию более объемного и рыхлого стабилизирующего слоя. В результате наблюдаются значительное увеличение эффективной вязкости и некоторое снижение термостабильности обратных эмульсий.

Для обратных эмульсий были определены величины, характеризующие их как неньютоновские жидкости. В уравнении Оствальда-Рейнера (1) это:  $n$  — характеристика степени неньютоновского поведения жидкости и  $k$  — мера консистенции. Чем больше  $n$  отличается от единицы, тем отчетливее проявляются неньютоновские свойства. Чем больше  $k$ , тем выше вязкость жидкости.

Величины меры консистенции ( $k$ ) для эмульсий при 20°C по мере роста концентрации эмульгатора возрастают с 2,1 до 6,2 Па·с; при 80°C — с 1,0 до 5,2 Па·с. При этом величина  $n$  снижается с 0,52 до 0,41 (20°C) и с 0,55 до 0,43 (80°C), что указывает на увеличение неньютоновских свойств эмульсий.

Таким образом, на основании проведенных исследований были установлены оптимальные параметры проведения метанолиза растительных масел и разработан способ получения экологически чистого эмульгатора термостабильных обратных эмульсий для применения в нефтяной отрасли.

### Литература

1. Орлов Г. А., Кендис М. Ш., Глущенко В. Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. — М.: Недра, 1991. — 224 с.
2. Тютюнников Б. Н. Химия жиров. — М.: Пищевая промышленность, 1974. — 448 с.
3. Беззубов Л. П. Химия жиров. — М.: Пищевая промышленность, 1975. — 280 с.
4. Mittelbach M. and Trathnigg B. Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil // Fat Sci. Technol. — 1990. — №4. — С. 145–148.
5. Евдокимов А. Ю., Фукс И. Г., Багдасаров Л. Н. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. — М.: ЭКОХИМТ, 1992. — 46 с.

## Математическая модель фрикционных автоколебаний при трибохимической кинетике трения

Е. А. Лукашев, А. Б. Мерзликин  
Российский государственный университет туризма и сервиса

Трение и износ являются сложными физико-химическими процессами, суммирующими большое число факторов и определяемыми поэтому интегральными характеристиками. Функция смазочных материалов сводится к снижению трения и износа. Попытки связать молекулярную структуру смазочного материала с вызываемым им эффектом предпринимаются постоянно [1–7]. Однако до настоящего времени задача оценки смазочных материалов на основании данных физико-химических анализов считается нерешенной [4, 7]. В связи с этим, например, для получения информации при смешанном режиме трения в условиях контактно-гидродинамической смазки необходимо проводить стендовые испытания. Это свидетельствует о том, что сложный процесс трения и износа теоретически не может быть реконструирован путем сочетания элементарных стадий, т. е. не существует возможности полно представить механизм процесса. Необходимость стендовых испытаний говорит об одном единственном пути дать приемлемую характеристику пары трения и смазочного материала: провести технологическое моделирование процесса трения и износа в некоторых стандартных условиях. Использование эмпирических закономерностей при обработке результатов стендовых испытаний фактически является не более как стандартной формой представления опытных данных.

Основной модельной интегральной характеристикой трения в случае стендовых испытаний является кривая Штрибека — Гарси, которая отражает влияние на коэффициент трения вязкости смазочного масла, нагрузки на подшипник и скорости скольжения. На этой кривой фиксируется переход от режима граничного трения к жидкостному, а также то, что снижение вязкости, вызываемое повышением температуры или напряжением сдвига, смещает рабочий диапазон подшипника в область смешанного трения. Считается, что действие высокой нагрузки приводит к увеличению вязкости и дает некоторую компенсацию этих двух воздействий. При пуске или остановке подшипник проходит область смешанного трения, в которой и происходит основной износ. С практической точки зрения кривая Штрибека — Гарси показывает, что при

подборе смазки должен быть найден компромисс в отношении вязкости масла между потерями на трение в области гидродинамического режима и износа при переходе через область смешанного трения.

Смазывание тяжелонагруженных, плохо пригретых и не приработанных поверхностей трения происходит в контактно-гидродинамическом режиме. Считается, что в условиях контактно-гидродинамического трения поверхности скольжения, испытывающие высокие нагрузки, находятся в квазилинейном взаимном контакте, при котором возможны упругие деформации. Они приводят к увеличению зоны, несущей нагрузку. Эти упругие деформации обратимы при снятии нагрузки. Предполагается, что в условиях упругой деформации вязкость сжимаемого в малом зазоре масла настолько сильно возрастает, что обеспечивает гидродинамический режим. При этом между изменением давления на трущейся поверхности в процессе трения и толщиной формирующегося смазочного слоя устанавливается определенное соотношение, которое обеспечивает необходимую толщину для реализации режима гидродинамической смазки. При математическом моделировании принимается, что эти явления взаимосвязаны уравнениями гидродинамики, уравнением состояния (вязкость – давление – температура) и уравнением упругости. Однако по изменению силы трения в момент пуска и в зоне перехода от граничного трения к смешанному не удастся получить расчетных результатов, которые были бы пригодны для практического применения. Более того, согласование расчетных и экспериментальных результатов не удастся получить, даже если ввести зависимость вязкости от давления (методика расчета Фогельполя с использованием критерия Зоммерфельда) [4].

Р. Хольм [8] настаивал на том, что параметра вязкости недостаточно, чтобы охарактеризовать смазочный материал. Он отмечал, что величина вязкости может меняться более чем на порядок, не оказывая при этом какого-либо влияния на коэффициент трения. Для обоснования своей точки зрения он приводил данные ряда работ. Так, в одной из них было установлено, что коэффициент трения не зависит от нагрузки и от

вязкости для случая, когда вязкость менялась в пределах от  $0,8 \cdot 10^{-2}$ – $0,4$  Па·с. В другой работе установлено постоянство коэффициента трения при изменении и вязкости в пределах  $4 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  Па·с, и относительной скорости от 1 до 16 м/с. Эксперименты с абсолютно плоскими контактами при большом усилии показали, что значения коэффициента трения лежали в пределах около 0,05–0,1 при таких различных видах смазочных материалов, как касторовое масло ( $\eta \approx 1$  Па·с), машинное масло ( $\eta \approx 0,1$  Па·с), олеиновая кислота и оксид свинца; кажущееся давление менялось от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $25 \cdot 10^8$  Па, но при этом коэффициент трения менялся незначительно.

Позицию Р. Хольма характеризует приведенная им иллюстрация режимов смазки. Он отмечает, что состояние, когда смазка уже не может более действовать гидродинамически, но, несмотря на это, помогает нести усилие и обеспечивает малый износ, называется граничной смазкой или смешанной смазкой. Строго говоря, понятие «граничная смазка» следует относить к случаю, когда часть контактной поверхности покрыта мономолекулярной жидкой пленкой и когда нет частей, совсем не покрытых жидкостью. С одной стороны, гидродинамическое заклинивание не может существовать при наличии двух сцепленных мономолекулярных слоев жидкости, а с другой — невероятно наличие чистой граничной смазки без непокрытых участков поверхности; в противном случае смазка будет смешанной.

Таким образом, в качестве отправной точки для моделирования трения может быть взят режим смешанной смазки, а все другие режимы (по Зоммерфельду: сухого и жидкостного трения [9]) могут рассматриваться как предельные. Подобный подход был развит в работах [10, 11]. В связи с этим особый интерес представляют фрикционные автоколебания, которые могут реализоваться как разрывные (релаксационные) и как колебания, близкие к гармоническим. Первые характеризуются плохой смазкой, когда фрикционная система в большей степени близка к режиму сухого трения; вторые – хорошей смазкой, когда реализуется режим гидродинамического (жидкостного) трения.

Однако сухое (или кулоново) трение должно характеризоваться тем, что коэффициент трения не зависит от скорости скольжения [9]. В то же время при рассмотрении фрикционных автоколебаний под сухим трением понимается режим, когда характеристика трения является, по крайней мере, падающей, т. е. коэффициент трения в

некотором интервале скоростей скольжения должен уменьшаться с ростом скорости скольжения [12]. Этот факт достаточно надежно установлен в экспериментах и методами математического моделирования [3]. Кроме того, для большого числа фрикционных систем характерным является такое поведение, когда в отсутствие смазки коэффициенты трения имеют малые значения, тогда как смазывание приводит к их резкому возрастанию. В этом случае при «сухом» трении фрикционные автоколебания не возникают, но могут возникнуть при введении смазки. Таким образом, вопрос о вкладе «сухого» трения в процесс возбуждения фрикционных автоколебаний остается открытым. Более того, фрикционные автоколебания могут существовать при «хорошей» смазке, когда схватывание поверхностей при скольжении относительно мало. Это привело к необходимости разделить фрикционные автоколебания на два вида: первый — с остановками, второй — без остановок (Б. В. Дерягин и соавторы [3]), т. е. в этом подходе было выделено три качественно различных режима скольжения: равномерное, гармонические автоколебания и разрывные (релаксационные) автоколебания. Однако в этом случае остается открытым вопрос о том, насколько резким является переход от одного режима к другому, от автоколебаний первого рода к автоколебаниям второго рода.

Таким образом, фрикционные автоколебания представляют собою достаточно сложное явление, и поэтому их изучение может дать информацию о вкладе того или иного механизма, тех или иных характеристик пары трения, включая смазочный материал, в особенности поведения фрикционной системы. Эти особенности, в свою очередь, могут стать основой для определения тех параметров смазочного материала, которые могли бы его характеризовать в различных условиях эксплуатации.

Один из подходов к решению задачи построения обобщенного критерия смазочного материала может быть основан на анализе влияния характеристик смазочного материала на параметры фрикционных автоколебаний, которые являются весьма чувствительными к изменению характеристик механической колебательной системы (жесткость привода, масса или момент инерции, нагрузка, скорость скольжения). В математической модели топохимической кинетики адгезионного схватывания, где трение представляется как образование и разрушение мостиков схватывания на пятнах контакта, характеристика смазочного материала задается некоторым интегральным параметром [10, 11]. Этот параметр



представляет собою условную скорость растекания веществ смазки по ювенильным участкам поверхности, образующимся при разрушении мостиков сваривания. Эта скорость связана с конкуренцией между процессами адсорбции и десорбции, т. е. со скоростями «захлопывания» ювенильных участков и «обнажения» поверхности фрикционного контакта с формированием аналогичных ювенильных участков в последующие моменты времени. Подобные представления имеют много общих черт с теорией эффекта пленочного голодания [3].

В математических моделях фрикционных автоколебаний, как правило, принимается, что зависимость силы трения от скорости скольжения может быть аппроксимирована кубической параболой, например в работе [12]

$$F(u) = q(\text{sign } u - \alpha_1 u + \alpha_3 u^3), \quad u = v - \dot{x}, \quad (1)$$

где  $\text{sign } u = 1$  (сигнатура) при  $v > \dot{x}$  и  $\text{sign } u = -1$  при  $v < \dot{x}$ ;  $v$  — скорость скольжения ленты,  $\dot{x}$  — скорость тела в лабораторной системе координат,  $u$  — скорость тела относительно ленты;  $q$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_3$  — положительные постоянные;  $q$  — множитель, который пропорционален силе нормального давления на ленту (механическая система в «примере Ван-дер-Поля»; рассмотрен ниже),  $q = mgf$  ( $m$  — масса тела на ленте,  $g$  — ускорение свободного падения,  $f$  — коэффициент сухого трения). В случае относительного покоя, когда тело относительно ленты не движется, т. е. при  $v = \dot{x}$  справедливо неравенство  $-q \leq F(0) \leq q$ .

Однако подобная аппроксимация является формальной, а параметры зависимости не отражают тех процессов, которыми сопровождается трение. Особенно это касается констант  $\alpha_1$  и  $\alpha_3$ , которые собственно и задают характер автоколебаний. В рамках этих моделей результаты эксперимента только отчасти поддаются интерпретации с позиций трибологии и физико-химической механики.

В работах [10, 11, 14] построены кинетические зависимости, описывающие адгезионное схватывание, и дающие все характерные особенности, которые фиксируются для механических систем в форме кинетической характеристики Шрибека-Гарси — зависимости коэффициента трения от скорости скольжения. Одна из таких зависимостей представляет собою решение для дифференциальных уравнений кинетики образования и роста ядер адгезионного схватывания (мостиков сваривания) на пятнах фрикционного контакта при трении скольжения. Предполагается, что топохимическая кинетика образования и роста этих ядер протекает в движущейся

двумерной среде, когда переменная времени в реагирующей системе связана с переменной скорости движущейся реакционной системы. В одном из вариантов формулировки задачи кинетики решение имеет вид

$$\alpha = 1 - (1 - \alpha_0) \exp \left\{ -A_0 k_y^2 t^2 (1 - \exp \{-k_x t\}) \right\}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — доля покрытия поверхности пятен фрикционного контакта адгезионными ядрами схватывания;  $\alpha_0$  — минимальное значение параметра  $\alpha$  (характерное значение для данной фрикционной пары);  $k_x$  — константа скорости перехода двумерных зародышей ядер схватывания в активные ядра схватывания;  $k_y$  — константа роста двумерного ядра схватывания;  $A_0 = \pi x_0 / S_0$  (здесь  $x_0$  — начальная концентрация потенциальных зародышей ядер схватывания на пятнах фрикционного контакта;  $S_0$  — площадь поверхности пятен фрикционного контакта). В этой модели согласование переменных  $t$  и  $v$  (скорость скольжения) вводится соотношением  $t = z/(u + u_0)$ , где  $z$  — характерная длина пробега,  $u_0$  — параметр, физический смысл которого устанавливается из соотношения, следующего из  $u_0 = (z/t) - u_0$ , как скорость захлопывания «чистых» (ювенильных) участков пятен контакта после их обнажения, которое происходит в результате разрушения (пропорционального  $u$ ) адгезионных ядер схватывания, т. е. скорость смачивания и растекания смазочного материала. Таким образом, параметр  $u_0$  характеризует материал смазки, растекание которого блокирует разрастание ядер адгезионного схватывания. Процесс растекания должен характеризоваться некоторой кинетикой, однако на данном этапе построения модели принято, что он характеризуется параметром  $u_0$ , который принимается постоянным для некоторых условий реализации процесса трения.

Качественного согласия теории и эксперимента для различных диапазонов изменения скоростей скольжения удастся достичь, если ввести условия функционирования пар трения как промежуточные между изотермическими и адиабатическими. Эти условия вводятся с помощью весовых коэффициентов, которые характеризуют преобразование внешней механической энергии в тепловую и химическую. Под механохимической активацией понимается следующее явление. Образование ядер схватывания в последующие моменты времени приводит к их разрушению при скольжении поверхностей друг относительно друга. Это разрушение будет давать другую поверхность (в энергетическом отношении) более богатую дефектами — активными центрами. Этот процесс можно отразить,

приняв следующую закономерность: снижение энергии активации (зарождения зародышей) пропорционально (в первом приближении) скорости относительно скольжения поверхностей или некоторой функции от скорости ( $k_x = k_x(u)$ ). Аналогичная закономерность предполагается и для константы скорости роста ядер схватывания ( $k_y = k_y(u)$ ), поскольку места разрушения ядер будут обладать повышенной поверхностной энергией, которая должна кинетически реализовываться в большей скорости распространения зоны реакции при росте вновь образовавшегося ядра.

Второй процесс — диссипация механической энергии должна приводить к разогреву места контакта поверхностей за счет необратимости процесса образования и роста ядра схватывания (с одной стороны) и разрушения ядра (с другой). Этот процесс можно отразить как локальное повышение температуры в зоне реакции ( $T = T(u)$ ).

Константа скорости химической реакции может быть представлена уравнением Аррениуса в обобщенном виде:

$$k_x = k_x^0 \exp \left\{ -\frac{h^* [E_A^* - \delta^* g(u)]}{E_T^* + \rho^* g(u)} \right\}, \quad (3 \text{ а})$$

$$k_y = k_y^0 \exp \left\{ -\frac{h [E_A - \delta g(u)]}{E_T + \rho g(u)} \right\}. \quad (3 \text{ б})$$

В представлении (3 а)  $E_A^*$  — энергия активации перехода зародыша в активно растущее ядро (для случая первоначальной, т. е. исходной поверхности),  $E_T^*$  — тепловой потенциал (в уравнении идеального газа  $RT$ ),  $g(u)$  — функция преобразования энергии:  $\delta^* g(u)$  — преобразование механической энергии в поверхностную энергию дефектов,  $\rho^* g(u)$  — преобразование механической энергии в тепловую энергию. Для целей качественного исследования принято  $\delta^* + \rho^* = 1$ . Коэффициенты  $\delta^*$  и  $\rho^*$  отражают близость условий зоны реакции (контакта поверхностей) к изотермическим или адиабатическим. Для условий, близких к изотермическим (хороший теплоотвод и высокая теплопроводность материала), предполагается  $\rho^* \approx 0$  и  $\delta^* \approx 1$ ; для условий, близких к адиабатическим (плохой теплоотвод и низкая теплопроводность материала), соответственно,  $\rho^* \approx 1$  и  $\delta^* \approx 0$ . В выражении (3 б) аналогичные величины имеют тот же физико-химический смысл.

В этом случае все характерные зависимости коэффициента трения от скорости скольжения представляются в форме единых закономерностей.

Верификация математической модели [15] путем сопоставления результатов расчета и эксперимента показала, что модель позволяет описывать сложные зависимости коэффициента трения от скорости скольжения, на которых фиксируется падение коэффициента трения с ростом скорости скольжения, максимум и минимум коэффициента трения, а также при совместном присутствии на характеристике трения максимума и минимума. Результаты верификации математической модели по экспериментальным данным зависимости коэффициента трения от скорости скольжения при различных давлениях нагружения и вариациях других факторов показали, что существует возможность оценивать вклад отдельных трибохимических процессов в общую последовательность с учетом близости условий фрикционного контакта поверхностей к изотермическим или адиабатическим.

Математическая модель фрикционных автоколебаний, как правило, строится на примере механической системы («пример Ван-дер-Поля»), в которой могут возникать самовозбуждающиеся колебания — автоколебания [12]. Эта механическая система схематично представляется в виде следующей конструкции. Тело (ползун) находится на шероховатой транспортной ленте, которая движется со скоростью  $v$ . Ползун прикреплен к неподвижной точке упругой пружины, создающей упругую силу, изменяющуюся по линейному закону (по закону Гука; тело Гука). Если скорость ленты  $v$  выбрана соответствующим образом, то ползун не будет находиться в покое, а будет совершать прерывистые колебания. Такое поведение ползуна связано с тем, что сила сухого трения (или кулонова трения) между ползуном и лентой не будет постоянной величиной, а будет изменяться в зависимости от скорости скольжения  $\dot{x}$  ползуна относительно ленты:  $\varphi(\dot{x})$ . Пока ползун находится в покое относительно ленты ( $\dot{x} = 0$ ), сила трения возрастает, оставаясь в каждый момент равной приложенной внешней силе. Когда внешняя сила достигает некоторого значения, равного критической величине силы трения, начинается движение ползуна относительно ленты, причем сначала сила трения будет уменьшаться при возрастании  $|\dot{x}|$ , а потом при достаточно большом значении  $|\dot{x}|$  — увеличиваться. Направления силы трения  $\varphi(\dot{x})$  и относительной скорости  $\dot{x}$  противоположны.

Предполагается, что положение ползуна определяется его расстоянием  $x$  от точки, в которой пружина не растянута и не сжата. Тогда скорость скольжения записывается в виде

$$\dot{x} = \xi - v. \quad (4)$$

Уравнение движения ползуна принимает вид

$$m\ddot{\xi} + \varphi(\dot{\xi} - v) + k\xi = 0. \quad (5)$$

Далее для удобства вводится новая переменная  $x_*$ , которая связана с  $x$  соотношением

$$x_* = \xi + \frac{1}{k}\varphi(-v). \quad (6)$$

Это соотношение означает, что положение ползуна отсчитывается теперь от точки, в которой он находится в равновесии при одновременном действии упругой силы и силы трения, так как согласно (5) равенство

$$\varphi(-v) + k\xi = 0 \quad (7)$$

характеризует положение равновесия. Дифференциальное уравнение для  $x_*$  принимает вид

$$m\ddot{x}_* + [\varphi(\dot{x}_* - v) - \varphi(-v)] + kx_* = 0 \quad (8)$$

или

$$m\ddot{x}_* + F(\dot{x}_*) + kx_* = 0, \quad (9)$$

где

$$F(\dot{x}_*) = \varphi(\dot{x}_* - v) - \varphi(-v). \quad (10)$$

Предполагается, что функция  $\varphi(\dot{x})$  имеет следующий вид: при росте  $|\dot{x}|$  она сначала убывает, а потом возрастает. Тогда существенным является то, что производная функции  $F(\dot{x}_*)$  должна иметь отрицательное значение при  $\dot{x}_* = 0$  (здесь  $x$  — координата тела на ленте, где за начало координат принята точка, в которой пружина и не растянута, и не сжата;  $x_*$  — координата тела на ленте, где за начало координат принята точка, в которой сила трения и сила натяжения пружины уравновешивают друг друга). Это требование будет выполняться, если  $v$  таково, что абсолютная величина трения между ползуном и лентой будет уменьшаться при возрастании  $v$ . Автоколебания могут иметь место в том случае, если сила затухания ведет себя упомянутым образом при малых значениях  $\dot{x}_*$ .

Для решения поставленной выше задачи в данной работе математическая модель фрикционных автоколебаний строится в соответствии с «примером Ван-дер-Поля». Однако функция, фиксирующая зависимость силы трения от скорости скольжения, задается в форме кинетического уравнения адгезионного схватывания как топохимической кинетики образования и разрушения «мостиков сваривания» на пятнах фрикционного контакта (2). Эта модель имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= x_2, \\ \dot{x}_2 &= -cx_1 - q(\varphi(x_2) - \varphi(0)), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $x_1$  — положение тела на ленте относительно точки, в которой тело неподвижно относительно ленты;  $x_2$  — скорость движения тела относительно ленты;  $c$  — жесткость пружины;  $q$  — нагрузка, которую тело оказывает на ленту. Трение представлено функцией  $\varphi(x_2)$  в форме (2)  $\alpha = \alpha(v)$  с учетом изменения направления движения при колебаниях ( $\alpha_* = 1 - \alpha_0$ ;  $\varepsilon$  — малый параметр; функция  $th((x_2 - v)/\varepsilon)$  задает разрыв при смене знака скорости относительного движения тела и ленты в «примере Ван-дер-Поля»):

$$\begin{aligned} \varphi(x_2) &= \left( th\left(\frac{x_2 - v}{\varepsilon}\right) \right) \times \\ &\times \left[ 1 - \alpha_* \exp\left\{ \frac{-A_0 k_y^2 z^2}{[(x_2 - v)sign(x_2 - v) + u_0]^2} \right\} \times \right. \\ &\times \exp\left\{ \frac{-E_y + \rho_y(x_2 - v)sign(x_2 - v)}{T_y + \delta_y(x_2 - v)sign(x_2 - v)} \right\} \left. \right] \times \\ &\times \left[ 1 - \exp\left\{ \frac{-k_x z}{(x_2 - v)sign(x_2 - v) + u_0} \right\} \times \right. \\ &\times \exp\left\{ \frac{-E_x + \rho_x(x_2 - v)sign(x_2 - v)}{T_x + \delta_x(x_2 - v)sign(x_2 - v)} \right\} \left. \right]. \quad (12) \end{aligned}$$

На математической модели (11), (12) был выполнен вычислительный эксперимент, в котором варьировались жесткость пружины, момент инерции (масса ползуна), нагрузка на фрикционный контакт (в расчете на геометрическую площадь), скорость скольжения, обобщенная характеристика смазочного материала в виде параметра  $u_0$  (условная скорость растекания), а также параметры, характеризующие топохимическую кинетику схватывания поверхностей при фрикционном контакте и входящие в функцию (12), на период автоколебаний, время остановки (точнее проскальзывания) и время скачка, амплитуду положения и амплитуду скорости ползуна относительно ленты.

Для иллюстрации результатов вычислительного эксперимента на рис. 1 приведены автоколебания положения и скорости ползуна на ленте и их фазовые портреты. На рис. 1, а, видно, что доля времени проскальзывания за весь период колебания при заданных значениях параметров фрикционной системы составляет небольшую величину, а релаксационность автоколебаний в данном случае может быть зафиксирована только по изменению скорости за период; колебания положения ползуна с трудом могут быть отличены от гармонических. Однако фазовый портрет надежно фиксирует то, что ав-

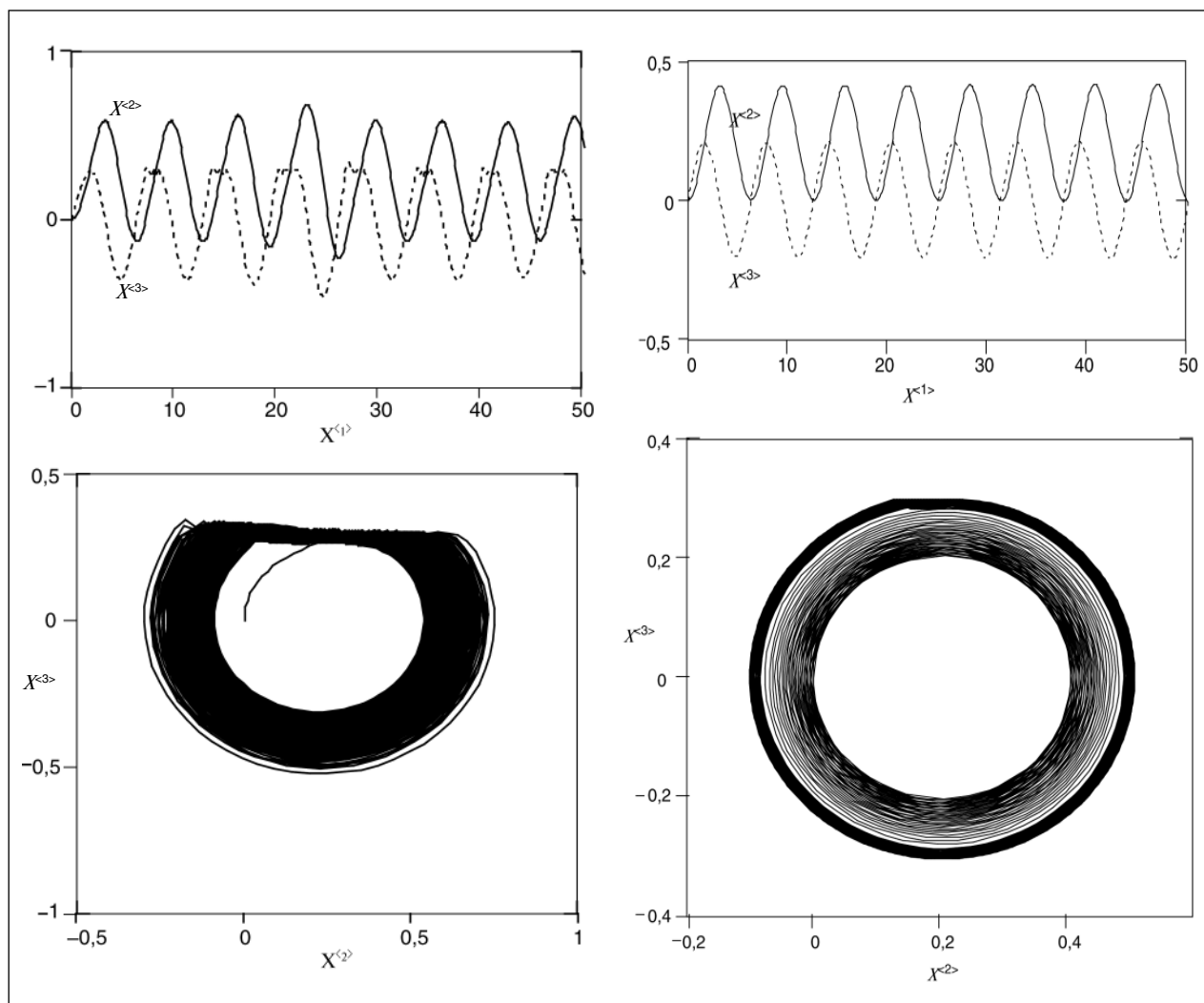


Рис. 1. Автоколебания и их фазовый портрет ( $X^{<1>}$  — безразмерное время,  $X^{<2>}$  - безразмерная координата,  $X^{<3>}$  — безразмерная скорость) при следующих значениях безразмерных параметров модели (11), (12):  $c = 1, q = 1, \varepsilon = 0,001, \alpha_x = 0,9, \nu = 0,3, A_0 k_y^2 z^2 = 1, u_0 = 0,05, E_y = 2, \rho_y = 0,9, \delta_y = 0,1, k_x z = 2, E_x = 2, \rho_x = 0,9, \delta_x = 0,1, \varphi(0) = 0,1127$ ; а —  $T_y = 0,4, T_x = 0,4$ ; б —  $T_y = 0,3, T_x = 0,3$ . Начальные условия  $x_1 = 0, x_2 = 0$

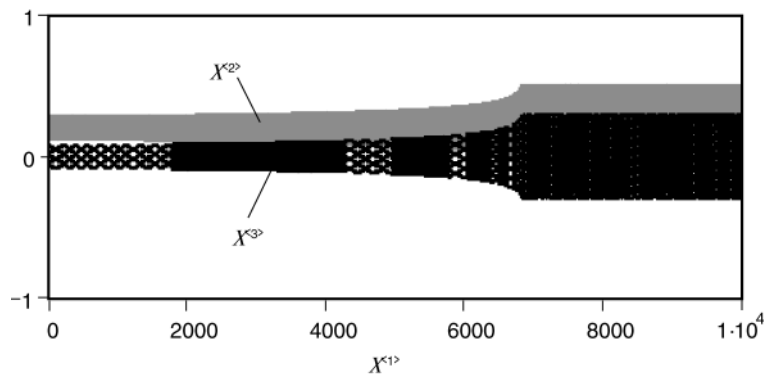


Рис. 2. Характер автоколебаний на всем расчетном временном интервале ( $0-1 \cdot 10^4$ ) при значениях параметров, соответствующих приведенным на рис. 1, но с другими начальными условиями:  $x_1 = 0,12, x_2 = 0$

токолебания являются релаксационными. Кроме того, вычислительный эксперимент показал, что автоколебания являются как бы «рыскающими», т. е. значение амплитуды каждого колебания попадает в некоторый интервал, который может быть достаточно узким или широким (величина этого интервала определяется схватыванием: чем больше схватывание, тем шире становится этот интервал). На рис. 1, б представлены автоколебания, которые являются практически гармоническими, что фиксируется также на фазовом

портрете. На рис. 2 (аналог рис. 1, б; изменены только начальные условия) показано, что колебания являются самовозбуждающимися, т. е. именно автоколебаниями, поскольку на больших временах фиксируется выход на стационарное значение амплитуды.

Качественное сопоставление результатов вычислительного эксперимента и имеющихся в литературе экспериментальных данных [3] авторы предполагают представить в следующей работе.

### Литература

1. Гаркунов Д. Н. Триботехника. — М.: Машиностроение, 1989. — 328 с.
2. Крагельский И. В. Трение и износ. — М.: Машиностроение, 1968. — 480 с.
3. Крагельский И. В., Гитис Н. В. Фрикционные автоколебания. — М.: Наука, 1987. — 184 с.
4. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты. — М.: Химия, 1988. — 488 с.
5. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. — М.: Гос. изд-во физико-математической литературы, 1963. — 472 с.
6. Кужаров А. С. Физико-химические основы смазочного действия в режиме избирательного переноса // Эффект безызносности и триботехнологии. — 1992. — № 2. — С. 3–14.
7. Юдин В. М., Лукашев Е. А., Ставровский М. Е. Методы трибохимических исследований. — М.: МГУС, 2004. — 235 с.
8. Хольм Р. Электрические контакты. — М.: Иностранная литература, 1961. — 464 с.
9. Зомерфельд А. В. К гидродинамической теории смазки. Гидродинамическая теория смазки / Под ред. Л. С. Лейбензона. — М. —Л.: Гос. технико-теоретическое изд-во, 1934. — С. 361–448.
10. Лукашев Е. А. Топохимическая кинетика адгезионного взаимодействия двух твердых тел в процессе трения скольжения // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. — 2003. — № 2 (7). — С. 13–22.
11. Лукашев Е. А., Ставровский М. Е. К построению математических моделей технической диагностики узлов трения // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. — 2004. — № 1 (10). — С. 10–19.
12. Стокер Дж. Нелинейные колебания в механических и электрических системах. — М.: Ин. лит, 1953. — 256 с.
13. Алифов А. А., Фролов К. В. Взаимодействие нелинейных колебательных систем с источниками энергии. — М.: Наука, 1985. — 328 с.
14. Лукашев Е. А., Коптев Н. П., Юркин Ю. А. Математические модели внешнего трения // Технологии нефти и газа. — 2007. — № 1 (48). — С. 34–45.
15. Юркин Ю. А. Верификация математических моделей механохимической кинетики трения и накопления повреждений в конструкционных материалах при разрушении. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М.: МГУС, 2007. — 27 с.

## 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.**

# Опыт внедрения потенциометрической методики определения сероводорода на Оренбургском газоперерабатывающем заводе

И. Н. Прыскалов, Н. К. Зайцев, С. В. Мещеряков  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

## Введение

Растущие требования к экологическому контролю и охране труда в газовой промышленности заставляют предприятия внедрять новые химико-аналитические методы. Одним из типовых загрязнителей окружающей среды в газовой промышленности является сероводород, который может как содержаться непосредственно в природном газе, конденсате, и сопутствующих водах, так и образовываться во вторичных процессах за счет химических и микробиологических превращений серосодержащих соединений. Сероводород ядовит. При концентрации сероводорода в воздухе выше критической он, подобно цианистому водороду, способен вызывать практически мгновенную смерть. В сточных водах токсическое действие сероводорода проявляется как непосредственно, так и в понижении концентрации растворенного кислорода. Нормативные документы, регламентирующие состав природных вод, предписывают отсутствие сероводорода.

Это требование задает достаточно высокие требования к методам измерения концентрации сероводорода в промышленных сточных водах. Для определения сероводорода возможны различные подходы: оптические, хроматографические, радиометрические, электрохимические. Настоящая работа посвящена опыту внедрения одного из электрохимических методов — прямой потенциометрии — для определения сероводорода в сточных водах одного из предприятий газовой промышленности.

## Теоретические основы метода

Сероводород является слабой двухосновной кислотой. Поэтому определение сероводорода производилось в два этапа: во-первых, определялась сумма концентраций сульфидов, во вторых, определяли величину pH раствора и рассчитывали концентрацию свободного сероводорода. Для определения суммы сульфидов к исследуемому образцу добавляли щелочной буфер-антиоксидант, который переводил все имеющиеся в растворе формы сероводорода в

сульфид-ионы, связывал в прочные комплексы мешающие определению металлы и предотвращал окисление сульфид-иона. В полученном растворе производится измерение концентрации сульфид-ионов с помощью иономера, снабженного сульфидно-серебряным электродом и электродом сравнения, защищенным от отравляющего действия сероводорода с помощью так называемого двойного ключа. Потенциал измерительного сульфидно-серебряного электрода линейно зависит от логарифма концентрации сульфид-ионов (при постоянстве коэффициента активности, что достигается за счет калибровки системы по растворам с известными концентрациями сульфид-иона, приготовленными на основе буфера-антиоксиданта в той же концентрации, которая добавляется к исследуемому образцу:

$$E = E^0 - RT/2F \ln [S^{2-}], \quad (1)$$

где  $E$  и  $E^0$  — измеренный и стандартный электродные потенциалы;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $F$  — число Фарадея; 2 — заряд сульфид-иона.

После этого измеряют pH раствора и рассчитывают концентрацию свободного сероводорода по формуле

$$[H_2S] = [S^{2-}] / (1 + K_1 [H^+] + K_1 K_2 [H^+]^2), \quad (2)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы диссоциации сероводорода по первой и второй ступени, соответственно.

## Экспериментальная часть

Средства измерений, вспомогательные устройства, посуда, реактивы и материалы, необходимые для измерения массовой концентрации сульфид-иона ( $S^{2-}$ ):

– анализатор жидкости «Эксперт-001» по ТУ 4215-001-52722949-00;

– сульфид-селективный электрод с крутизной градуировочной характеристики  $(27 \pm 2)$  мВ/pS и с отклонением градуировочной характеристики от линейности не более  $\pm 3$  мВ при температуре раствора  $20^\circ\text{C}$ ;

– электрод вспомогательный хлорсеребряный ЭСр 10101 по ТУ 4215-020-35918409-02;

– штатив лабораторный ШЛ-96 по ТО РБ 05796587 017-97;

– весы лабораторные технические по ГОСТ 24104–2001 с наибольшим пределом взвешивания не менее 100 г и с погрешностью взвешивания не более  $\pm 0,01$  г;

– весы лабораторные аналитические общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104–2001;

– меры массы Г-2–210 по ГОСТ 7328–2001;

– мешалка магнитная по ТУ 3615.009.23050963-98;

– плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919–83;

– шкаф сушильный;

– ячейка для титрования с бюреткой вместимостью 25 см<sup>3</sup> с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29251–91;

– насос для мерных пипеток «Bio Mark» или резиновая груша;

– термостат водяной с диапазоном температур от 0 до 100 °С и точностью поддержания температуры  $\pm 0,2$  °С по ТУ 25-02-200.351-84.

Посуда:

– колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74Е вместимостью 100, 500 и 1000 см<sup>3</sup>;

– пипетки мерные лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 29169–91 вместимостью 10 см<sup>3</sup>;

– стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82;

– цилиндры мерные не ниже 2-го класса точности вместимостью 25 и 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770–74Е;

– бутылки полиэтиленовые светонепроницаемые вместимостью от 150 до 1000 см<sup>3</sup> для хранения растворов, отбора и хранения проб;

– воронка лабораторная по ГОСТ 25336–82;

– стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336–82.

Реактивы и материалы:

– стандартный образец состава водного раствора сульфид-иона (ГСО 6092–91) с погрешностью установления массовой концентрации не более 1% или сульфид натрия 9-водный по ГОСТ 2053–77, ч.д.а.;

– нитрат калия по ГОСТ 4217–77, х.ч.;

– гидроксид натрия по ГОСТ 4328–77, х.ч.;

– салицилат натрия, х.ч.;

– аскорбиновая кислота по ФС 42–2668–95, фарм.;

– нитрат свинца по ГОСТ 4236–77, о.с.ч.;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026–76.

– стандарт-титры для приготовления рабочих эталонов рН 2-го разряда по ГОСТ 8.315–2004;

– электрод стеклянный лабораторный для измерения рН с крутизной градуировочной характеристики (55 $\pm$ 4) мВ/рН и с отклонением градуировочной характеристики от линейности не более  $\pm 0,1$  рН при температуре раствора 20 °С по ГОСТ 22261–94 (допускается применение комбинированного электрода, например ЭСК-10601/7 или др.);

– электрод вспомогательный хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ. 1 по ТУ 25. 05. 2181–77 (необходим только при использовании некомбинированного стеклянного электрода);

– штатив лабораторный ШЛ-96 по ТО РБ 05796587 017-97;

– весы лабораторные технические по ГОСТ 24104–2001 с наибольшим пределом взвешивания не менее 100 г и с погрешностью взвешивания не более  $\pm 0,01$  г;

– плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919–83;

– термостат водяной с диапазоном температур от 0 до 100 °С и точностью поддержания температуры  $\pm 0,2$  °С по ТУ 25-02-200.351-84.

### Ход определения

*Исходный буферный раствор.* На технических весах взвешивают 80 г гидроксида натрия, 320 г салицилата натрия и 72 г аскорбиновой кислоты. Гидроксид натрия переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и растворяют в ~500 см<sup>3</sup> свежеприготовленной дистиллированной воды (сразу после ее кипячения). Затем медленно при постоянном перемешивании добавляют салицилат натрия, не допуская образования хлопьев и комков. После полного растворения всех твердых частиц добавляют в раствор аскорбиновую кислоту и после ее растворения быстро охлаждают раствор до комнатной температуры. Наполняют колбу свежеприготовленной дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения зависит от продолжительности контакта раствора с воздухом и составляет в среднем 2–3 недели. Если раствор приобрел темно-коричневую окраску, это означает, что он окислился и использовать его больше не следует. Срок службы буферного раствора можно повысить, если хранить его в холодильнике при температуре 4–6 °С, но перед

работой раствор следует нагревать до комнатной температуры.

**25%-ный буферный раствор.** С помощью мерного цилиндра отмеряют 25 см<sup>3</sup> исходного буферного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, наполняют колбу свежеприготовленной дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед анализом и хранят не более 1 дня.

**Титрующий раствор нитрата свинца  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>.** На аналитических весах взвешивают 82,800 г предварительно высушенного в сушильном шкафу при 110 °С в течение 3 часов нитрата свинца, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, наполняют колбу дистиллированной водой до метки и перемешивают.

**Градуировочные растворы сульфид-иона натрия  $10^{-1} \dots 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.** Раствор с концентрацией сульфид-иона  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> готовят из стандартного образца состава водного раствора сульфид-иона (ГСО 6092–91) в соответствии с инструкцией по его применению или из реактива. В случае приготовления раствора из реактива необходимо учитывать, что у кристаллического сульфида натрия содержание воды может колебаться, поэтому сначала готовят раствор с расчетным значением концентрации сульфид-иона  $1,5 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, которое уточняют методом титрования.

Для приготовления раствора с концентрацией сульфид-иона  $1,5 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> на технических весах взвешивают 3,6 г 9-водного сульфида натрия, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют до метки 25%-ный буферный раствор и перемешивают. Точную концентрацию сульфид-иона в полученном растворе определяют путем титрования раствором нитрата свинца по приведенной ниже методике.

**Методика титрования.** В стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup> внести 25 см<sup>3</sup> раствора сульфид-иона в 25%-ном буферном растворе с ориентировочной концентрацией  $1,5 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>. Установить стакан на магнитную мешалку в ячейку для титрования, погрузить в раствор якорь магнитной мешалки, сульфид-селективный и вспомогательный электроды. Наполнить бюретку титрующим раствором нитрата свинца с концентрацией  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> и отрегулировать его уровень таким образом, чтобы нижний край мениска совпадал с нулевым делением шкалы бюретки.

Включить магнитную мешалку, медленно добавить 3 см<sup>3</sup> титрующего раствора и по достижении устойчивого показания анализатора

записать величину потенциала  $E_i$  и показания бюретки  $V_i$ . Продолжать добавление последующих порций титрующего раствора, каждый раз записывая установившееся значение потенциала  $E_i$  и показания бюретки  $V_i$ . Объем порций должен составлять 0,5 см<sup>3</sup>, а при приближении к конечной точке титрования (на что укажет быстрое изменение потенциала) — 0,1 см<sup>3</sup>. После прохождения конечной точки титрования объем порций титрующего раствора вновь увеличить до 0,5 см<sup>3</sup>. Титрование закончить после добавления примерно 12 см<sup>3</sup> титрующего раствора.

Построить график зависимости  $E_i$  (мВ) от  $V_i$  (см<sup>3</sup>) и по точке перегиба кривой титрования определить эквивалентный объем титрующего раствора  $V_0$ .

Рассчитать концентрацию сульфид-иона в растворе по формуле

$$C = 0,02 \cdot V_0,$$

где  $V_0$  имеет размерность см<sup>3</sup>, а  $C$  — моль/дм<sup>3</sup>.

Полученный раствор с точно установленной концентрацией сульфид-иона разбавляют 25%-ным буферным раствором до концентрации сульфид-иона  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> с помощью мерного цилиндра вносят  $100/C$  см<sup>3</sup> раствора сульфид-иона с точно установленной концентрацией  $C$  (моль/дм<sup>3</sup>), наполняют колбу до метки 25%-ным буферным раствором и перемешивают. Полученный раствор соответствует концентрации сульфид-иона  $1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>. Раствор с концентрацией сульфид-иона  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> готовят следующим образом: с помощью мерной пипетки отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией сульфид-иона  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, наполняют колбу 25%-ным буферным раствором до метки и перемешивают.

Раствор с концентрацией сульфид-иона  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> готовят следующим образом: с помощью мерной пипетки отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией сульфид-иона  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, наполняют колбу 25%-ным буферным раствором до метки и перемешивают.

Раствор с концентрацией сульфид-иона  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> готовят следующим образом: с помощью мерной пипетки отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией сульфид-иона  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, наполняют колбу 25%-ным буферным раствором до метки и перемешивают.

Раствор с концентрацией сульфид-иона  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> готовят следующим образом: с



помощью мерной пипетки отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией сульфид-иона 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, наполняют колбу 25%-ным буферным раствором до метки и перемешивают.

Градуировочные растворы с концентрацией сульфид-иона 10<sup>-1</sup> и 10<sup>-2</sup> моль/дм<sup>3</sup> хранят не более 1 недели. Градуировочные растворы с концентрацией сульфид-иона 10<sup>-3</sup>...10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> готовят непосредственно перед использованием и хранят не более 1 дня.

Процедура градуировки описана в руководстве по эксплуатации анализатора жидкости «Эксперт-001». Градуировку проводят по растворам сульфида натрия в 25%-ном буферном растворе с концентрациями сульфид-иона 10<sup>-1</sup>...10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>.

В стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносят по 20 см<sup>3</sup> каждого из градуировочных растворов. Поочередно в каждом из растворов, переходя от раствора с меньшей концентрацией сульфид-иона к большей, проводят измерения потенциала. Между измерениями электроды ополаскивают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Необходимо, чтобы температура всех растворов была одинаковой. Для этого их предварительно термостатируют при 25 °С. Время установления потенциала во время измерений составляет примерно 2 мин. Для каждого градуировочного раствора проводят три параллельных измерения потенциала и за результат принимают среднее арифметическое. Градуировочная зависимость сохраняется в памяти анализатора жидкости «Эксперт-001» до следующей градуировки.

Градуировку желательно проводить перед каждой серией измерений, но не реже одного раза в неделю. При замене сульфид-селективного (измерительного) или вспомогательного электрода проведение градуировки носит обязательный характер.

### Результаты и их обсуждение

Результаты калибровки электродной системы, полученные согласно процедуре, описанной выше, приведены в табл. 1.

Табл. 1. Зависимость потенциала сульфидно-серебряного электрода от концентрации сульфида натрия

Концентрация сульфида натрия, моль/л	Потенциал сульфидно-серебряного электрода, мВ
0,15	827,5
0,015	794,1
0,0015	764,4
1,5·10 <sup>-4</sup>	733,9
1,5·10 <sup>-5</sup>	696,7
1,5·3·10 <sup>-6</sup>	681,6

При концентрации сульфида натрия 1,5·3·10<sup>-6</sup> моль/л показание электродной системы не было устойчивым, наблюдался дрейф. Следовательно эта концентрация находится за пределами, доступными для измерения. Электродная система была оставлена в дистиллированной воде на ночь, после чего была выполнена повторная калибровка. Установлено, значения потенциала, приведенные в табл. 1, воспроизвелись с точностью около 1 мВ. Таким образом, можно выполнять калибровку системы по градуировочным растворам не чаще 1 раза в рабочий день.

Измерения содержания сероводорода в реальных образцах были выполнены параллельно потенциометрическим методом и с помощью собственной методики, ранее использованной заводом. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Применявшийся на заводе до настоящего момента метод определения сероводорода был основан на осаждении сероводорода в форме сульфида цинка или кадмия, отделении осадка с последующим растворением осадка окислителем и титрованием остатка окислителя йодометрическим путем. Перед осаждением сероводорода раствор не фильтровали (чтобы в процессе фильтрования не потерять сероводород). Поэтому помимо сульфида кадмия или цинка в осадке могли находиться другие восстановители, которые при таком подходе могли восприниматься как сероводород. Таким образом, измеренная применявшимся ранее методом концентрация

Табл. 2. Результаты определения сероводорода в заводских пробах, полученные различными методами

Место отбора пробы	Результат определения сероводорода потенциометрическим методом, мг/л	Результат определения сероводорода методом титрования после предварительного осаждения сульфидов, мг/л.
Узел 1	0,12	0,30
Узел 2	1100	2400
Узел 3 (очищенный сток)	0	0

сероводорода могла быть завышенной относительно истинного значения.

На практике мы наблюдаем, что значения концентрации сероводорода в трех различных сточных водах измеренные потенциометрическим методом и методом титрования после предварительного осаждения сульфидов коррелируют между собою, однако при определении сероводорода методом титрования после предварительного осаждения сульфидов результаты всегда выше. Причина ошибки может быть указанная выше – присутствие в осадке других восстановителей помимо сероводорода, которые воспринимаются как сероводород. В случае

корректно применяемого потенциометрического метода при определении сероводорода практически нет мешающих влияний, поэтому нет причин предполагать, что результат занижен. Кроме того, при потенциометрическом методе меньше трудозатраты и быстрее получается конечный результат. Таким образом, внедрение потенциометрического метода определения сероводорода с использованием недорогой и простой в обращении отечественной аппаратуры позволяет упростить процесс определения и избежать завышенных результатов определения концентрации сероводорода в сточных водах предприятия газовой промышленности.

---

## **Вниманию специалистов!**

**В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов**

### **МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ**

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости. Изложены основные теоретические и практические вопросы, относящиеся к определению детонационной стойкости и воспламеняемости моторных топлив на современных одноцилиндровых установках, их техническое обслуживание, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга предназначена в качестве практического руководства для работников лабораторий нефтеперерабатывающих и нефтесбытовых предприятий, для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также широкому кругу инженерно-технических работников, будет полезна аспирантам и студентам вузов и техникумов.

**М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.**

**В. А. Казарян**

### **ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ**

В книге рассмотрены методы исследования и конструкции приборов для измерения плотности, вязкости и теплопроводности газов и жидкостей в широком диапазоне давлений и температур. Приводится обширный справочный материал по теплофизическим свойствам индивидуальных углеводородов, газовых конденсатов и их фракций.

Книга интересна инженерно-техническим работникам научно-исследовательских институтов и проектных организаций нефтегазовой отрасли.

**М.: Издательство «Техника», 2002. — 448 с.**

# ИЗВЕСТИЯ

Российской академии естественных наук

## РАЕН



## К вопросу об обратимости адсорбции водорастворимых полимеров на минеральных адсорбентах

С. В. Крупин, Г. Д. Шилоткач, Ф. А. Губайдуллин,  
Е. С. Кривцова, В. П. Барабанов

Казанский государственный технологический университет

### Введение

Вопросы адсорбции водорастворимых полимеров (ВРП) представляют практический интерес для технологических процессов повышения нефтеотдачи пласта и ограничения водопритоков в нефтяные скважины при разработке нефтяных месторождений. В случае заметной адсорбции ВРП на поверхности пористого тела горной породы – коллектора нефти — адсорбированные на промытых водой зонах пласта макромолекулы ВРП способны создать сопротивление потокам воды, то есть регулировать фазовую проницаемость воды и нефти.

Технологическая эффективность использования ВРП определяется также поверхностным натяжением на различных границах пористого тела и смачиваемостью породы — коллектора нефти — водой. По изменению свойств и строения мицелл неионогенных ПАВ [1] зарегистрировано влияние на их поверхностную активность минерализации пластовых вод. Очевидно, что полиэлектролиты должны быть в еще большей степени лабильны в поверхностной активности при аналогичных условиях.

Использование полиэлектролитов для выравнивания фронта движения вытесняющей жидкости в послойно-неоднородном пласте осуществляется путем последовательной закачки раствора полимеров и реагента — структурообразователя. Такая технология исключает применение дисперсных составляющих водоизоляционного комплекса и позволяет придерживаться концепции нагнетания компонентов состава в порядке убывающей плотности [2].

Во всех рассматриваемых ситуациях существенную роль должна играть термодинамическая обратимость адсорбции ВРП с различной кислотно-основной природой. Исходя из обратимости адсорбции высокомолекулярных соединений (ВМС), И. Ликлема [3] обосновывает применимость термодинамического и статистического методов исследования адсорбции ВМС, приводя в качестве аргумента способность к замещению адсорбированных макромолекул и

возможность их десорбции при замене растворителя. Об обратимости адсорбции макромолекул ВМС также позволяют судить сведения о перестройке структуры адсорбционного слоя из-за вновь сорбирующихся макромолекул, приведенные в работах Ю. С. Липатова [4, 5] и В. Н. Измайловой [6].

В связи с полемическим характером обратимости адсорбции макромолекул ВМС А. А. Баран [7] предлагает судить о степени обратимости адсорбции полимеров на основании прямых измерений. С этой целью, а также с целью однозначного толкования процесса адсорбции полиэлектролитов в области отрицательных значений и для определения прочности связей адсорбата с адсорбентом, адсорбция полиакриловой кислоты (ПАК) на аэросиле и полиакриламида (ПАА) на кварцевом песке была оценена радиохимическим и интерферометрическим методами. При этом адсорбция измерялась как по радиоактивности адсорбента, так и по радиоактивности равновесных растворов. Концентрация полиоснования поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ) определялась интерферометрически.

### Экспериментальная часть

Концентрация исследованных полимеров (ПАК, ПАА и ПДМДААХ) в растворе определялась интерферометрически (ИТР-2), путем сравнения показателей преломления эталонного и исследуемого раствора. В качестве эталонного раствора использовался растворитель. Измерения проводились в кювете интерферометра длиной 40 мм и при температуре  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Для каждого полимера были построены калибровочные кривые. Погрешность измерения 2%.

Для введения в состав ПАК и ПАА изотопа  $\text{C}^{14}$  осуществлялся препаративный синтез [8, 9]. При этом в качестве инициатора полимеризации использовалась перекись бензоила-7, отвечающая требованиям ТУ 95.7070–74. Равновесная концентрация полимеров в растворе определялась по калибровочному графику, при этом равновесие устанавливалось менее чем за 72 ч, а

объемы радиоактивных растворов подбирались с учетом исключения их влияния на интенсивность радиоактивного излучения. Радиоактивность полимеров в пленках определялась при ее удельной массе менее 0,15 мг/см<sup>2</sup>, не требующей поправок на самопоглощение радиоактивного излучения; пленки формировались на алюминиевых чашечках выпариванием 0,2 см<sup>3</sup> растворов ВРП при температуре 30–35°С. Измерения радиоактивности производились с помощью прибора 2154-1М в комплекте с проточным газовым 4л счетчиком. Верхний предел измеряемой активности 10<sup>4</sup> распадов/с. Эффективность прибора при регистрации β-частиц с энергией выше 300 кэВ не менее 95%. Относительная погрешность определения абсолютной активности при 95%-ной достоверной вероятности составляет 3% при времени счета образцов 10 мин [10].

Адсорбция поликислот, определенная по радиоактивности равновесных растворов, контролировалась интерферометрическими измерениями, а также посредством измерения электрокинетического потенциала частиц адсорбента.

Адсорбция полимеров осуществлялась в стеклянных пробирках со шлифом. Массовое отношение адсорбента к раствору полимера составляло 1:100. Навеску адсорбента и исследуемый раствор полимера вводили последовательно, после чего пробирки встряхивались во встряхивателе. По мере достижения кинетического равновесия для освобождения растворов полимеров от частиц адсорбента пробирки центрифугировались. Величина гиббсовской адсорбции  $\Gamma$  рассчитывалась по соотношению

$$\Gamma = (C - C_0)V/m,$$

где  $C$  и  $C_0$  — исходная и равновесная концентрации полимера в растворе г/л;  $V$  — объем раствора полимера в пробирке, мл;  $m$  — навеска адсорбента, г.

Электрокинетический потенциал частиц аэросила определяли при помощи микроэлектрофореза на автоматическом измерительном микроскопе PARMOQUANT (Карл Цейс). Погрешность измерений 3%.

Эксперимент по вытеснению ПАА более высокомолекулярным полимером (рис. 1) базируется на информации о радиоактивности равновесного раствора. Кривые 1–3 получены по изменению радиоактивности раствора ПАА ( $M = 150000$  Да) после достижения адсорбционного равновесия в результате его адсорбции на кварцевом песке. Кварцевый песок, получаемый путем дезагрегации песчаника — горной породы, коллектора нефти Ярегского месторождения —

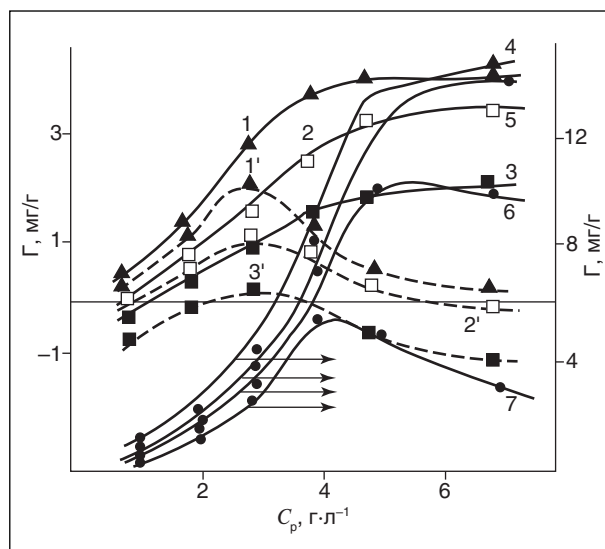


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1–3) и десорбции (1'–3') ПАА ( $M=150000$  Да) на дезагрегированном песчанике с различной степенью очистки: путем холодного экстрагирования (1, 1'), путем горячего экстрагирования (2, 2'), путем отжига (3–3'); изотермы адсорбции (4) и десорбции (5–7) ПАА ( $M=750000$  Да) на диспергированном анионите АН-10 при различном содержании хлористого натрия ( $M$ ): 5 — 0,2; 6 — 0,4; 7 — 0,6

подвергался различной степени очистки — путем холодного экстрагирования, горячего экстрагирования и путем отжига.

Введение в равновесный раствор эквимольного количества раствора нерадиоактивного ПАА с молекулярной массой 750000 Да осуществлялось путем замены удаленной части объема равновесного низкомолекулярного раствора ПАА. Спектры ЭПР кварцевого песчаника получены с помощью радиоспектрометра SEIX-2544 RadioPAN. Съемка производилась в кварцевой ампуле  $D = 5$  мм с использованием рабочей частоты 9430 МГц

### Обсуждение результатов

В соответствии с экспериментальными данными кривые гиббсовской адсорбции, полученные сопоставляемыми методами, полностью совпали и представлены одной кривой 2 (рис. 2), а изотерма ленгмюровской адсорбции, построенная по радиохимическим измерениям, свидетельствует о начале адсорбции макроцепей ПАК с самых малых концентраций. Сопоставление кривых гиббсовской и ленгмюровской адсорбции указывает, что при низких значениях равновесных концентраций ПАК происходит преобладающая адсорбция растворителя и симбатно

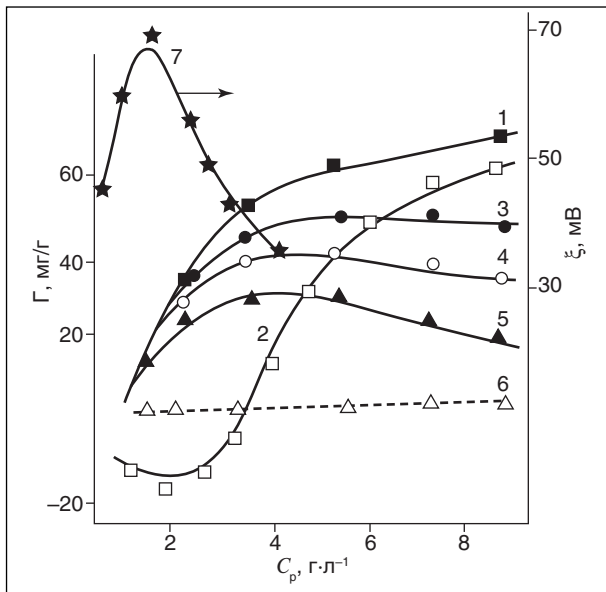


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1, 2) и десорбции (3–6) ПАК по радиохимическим (1–6) и интерферометрическим (2) измерениям; по радиоактивности адсорбента — 1, 3–6; по радиоактивности равновесного раствора (2); влияние температуры (°C) (3, 4) и pH среды (5, 6) на десорбцию ПАК: 1 – (T = 18, pH = 6), 3 – (T = 25, pH = 6), 4 – (T = 60, pH = 6), 5 – (T = 18, pH = 8), 6 – (T = 18, pH = 10); 7 — зависимость электрокинетического потенциала частиц аэросила от концентрации ПАК в растворе

регистрируется отрицательная адсорбция ВМС, что указывает на преимущественную адсорбцию растворителя, а точка пересечения изотермой адсорбции оси абсцисс соответствует состоянию адсорбционной азеотропии.

Судя по зависимости изменения электрокинетического потенциала аэросила от концентрации ПАК (см. рис. 2), его увеличение в области низких равновесных концентраций может быть объяснено аддитивностью зарядов макромолекул ПАК и поверхностных зарядов аэросила, приводящей к возрастанию поверхностного заряда. Последующее снижение электрокинетического потенциала с дальнейшим ростом концентрации ПАК вероятно связано с расширением плотной части ДЭС и со смещением плоскости скольжения вглубь жидкой фазы.

Совмещение лэнгмуровской и гиббсовской изотерм адсорбции позволило определить величину адсорбции ПАК в точке адсорбционной азеотропии (50 мг/г) и толщину слоя адсорбционно-связанной воды (280 нм), что сопоставимо по порядку с величинами, полученными для глинистых минералов [11]. Расчет произведен при условии равенства мольных долей конкури-

рующих компонентов соотношению их мольных долей (в пересчете на мономерное звено) в точке адсорбционной азеотропии.

Экспериментальным подтверждением основополагающей роли водородного связывания  $-COO...HOSi\equiv$  послужила радиохимическая регистрация десорбции ПАК с поверхности аэросила (см. рис. 1) при изменении pH от 6 до 10, что является условием роста ионизации силанольных групп аэросила и карбоксильных групп поликислот. Энергия теплового движения, способная к разрушению водородного связывания, также ведет к десорбции макромолекул. На прочность образования адсорбционных связей ПАК с аэросилом оказывает влияние и конформация макромолекул в растворе. Судя по рис. 2, в области низких концентраций макромолекула развернута и способна обеспечить большое число контактов с поверхностью адсорбентов. Поскольку вероятность одновременного разрыва большого числа адсорбционных связей очень мала, то десорбция наиболее вероятна для молекул с компактной конформацией, которая имеет место в области умеренных и высоких концентраций макромолекул в растворе, что и подтверждается десорбцией ПАК с поверхности аэросила с ростом температуры.

С целью подтверждения способности к замещению адсорбированных макромолекул нами был выполнен эксперимент по вытеснению макроцепей радиоактивного ПАА, меченого изотопом  $C^{14}$  (молекулярной массы 150000 Да) с поверхности кварцевого песка. Кварцевый песок, полученный путем дезагрегации нефтеносного песчаника, изъятый из нефтеносных пластов штолен Ярегского месторождения, подвергался очистке от следов нефти путем экстракции (холодной и горячей — при 20 и 60°C) и путем прокаливанию. В качестве замещающего полиакриламида использовался полимер с ММ = 150000 Да; в качестве высокомолекулярного полиакриламида использовался полимер с ММ = 750000 Да.

Как следует из рис. 1, для всех трех образцов песчаников различной степени очистки замещение низкомолекулярных фракций ПАА фракциями высокомолекулярными идентично и выражено в виде ниспадающих ветвей кривых 1'-3'. Совпадение изотерм адсорбции и десорбции при концентрации ПАА ниже 0,3 г/100 см<sup>3</sup> также указывает на низкую интенсивность десорбции. Отмечаемые при этом различия для образцов песчаников, подвергнутых отжигу и экстрагированию, могут быть обусловлены отсутствием или наличием парамагнитных цен-

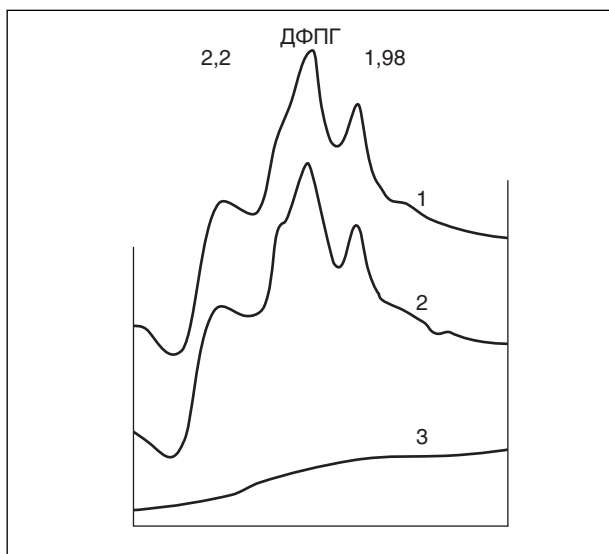


Рис. 3. Спектры ЭПР дезагрегированного кварцевого песчаника после различной степени очистки: 1 — путем холодного экстрагирования; 2 — путем горячего экстрагирования; 3 — путем отжига. Ось ординат – интенсивность  $g$ -фактора спектра ЭПР; ось абсцисс — напряжение магнитного поля  $H$  (мТ)

тров, формируемых в нефтяной пленке тяжелыми металлами — железом, хромом, титаном, о чем можно судить по сравнению спектров ЭПР для песчаников с различной степенью очистки (рис. 3).

Не чем иным, как обратимостью адсорбции полимеров не может быть квалифицировано свойство полиэлектролитных комплексов вступать в реакции интерполиэлектролитного обмена и замещения, когда реализуется перенос цепей блокирующего полиэлектролита из частиц полиэлектролитного комплекса на вводимые в раствор цепи второго лиофилизующего полиэлектролита [12], а обнаруженная авторами цитируемой работы независимость константы скорости интерполиэлектролитного обмена от температуры свидетельствует о том, что основной вклад в энергию Гиббса этого процесса вносит энтропийная составляющая, что также свидетельствует в пользу обратимой адсорбции полиэлектролитов.

Идентичность ионообменного характера адсорбции полиэлектролитов с реакциями интерполимерного обмена проиллюстрирована при оценке десорбции радиоактивного ПАА с поверхности высокодисперсного анионита АН-10 под действием однозарядных солей. Из рис. 2 следует, что с ростом концентрации хлористого натрия адсорбция ПАА падает. Такой характер адсорбционно-десорбционного равновесия

полностью соответствует действию однозарядных солей на кооперативность интерполимерных взаимодействий, также реализованную при адсорбции гидролизованного полиакрилонитрила на анионите АВ-17 [13]. Подтверждением ионного характера взаимодействия при адсорбции служит изотерма адсорбции полиоснования (ПДМДААХ) на кварцевом песке (рис. 4), когда снижение адсорбции обусловлено большим содержанием в промышленном полимере хлористого натрия (до 13% мас.).

Сопоставление кривых 1 и 5 рис. 4, соответствующих изотермам адсорбции полиоснования в отсутствие и в присутствии хлористого натрия, который сопровождает промышленные образцы полиоснования в силу условий технологического процесса синтеза, свидетельствует о более эффективной адсорбции положительно заряженных макромолекул полиоснования на поверхности песка. Усиление адсорбции обусловлено отсутствием в растворе полиоснования хлористого натрия, который способен конкурировать за ионные

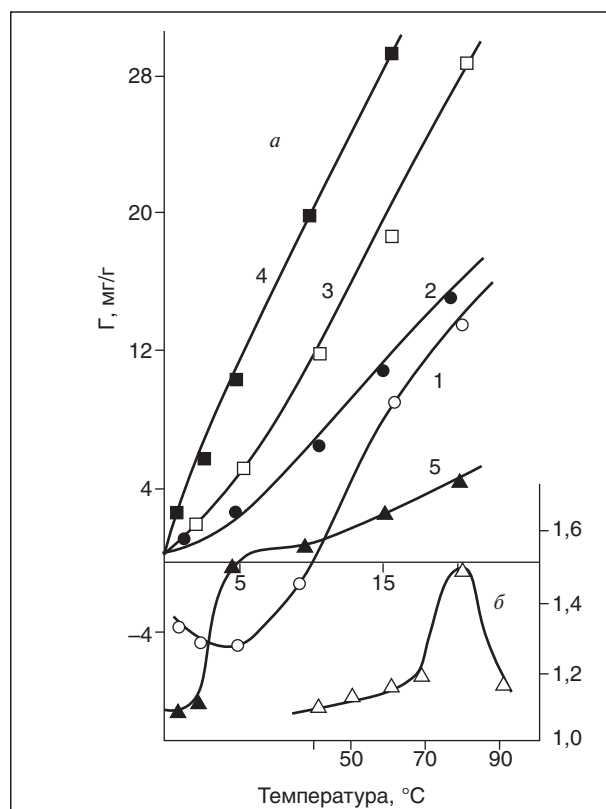


Рис. 4. Изотермы адсорбции ПДМДААХ (а) (освобожденного от солей) на кварцевом песке при различных температурах (°С): 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 70; 5 — то же для промышленного полимера при 20°С; зависимость приведенной вязкости растворов ПДМДААХ (б) концентрации  $7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  от температуры

связи между макромолекулами полиоснования и отрицательно заряженной поверхностью песка; очищение ПДМДААХ от солей осуществлялось путем переосаждения в неводной среде.

Усиление адсорбции полиоснования из раствора, освобожденного от хлористого натрия, с ростом температуры в диапазоне 20–70°C (кривые 1–4) свидетельствует о хемосорбционном характере взаимодействия катионактивного полиоснования с анионактивной поверхностью адсорбента, что вполне ожидаемо при формировании ионных связей между партнерами адсорбционного взаимодействия.

Как было показано ранее [13], адсорбция полиоснований осложняется существенным вкладом гидрофобного взаимодействия, специфичность которого выражается в эндотермичности [14] и проявляется в усилении адсорбции с ростом температуры. Это положение достаточно однозначно подтвердилось при исследовании адсорбции ПДМДААХ из водных растворов на диоксиде кремния (рис. 4)

Кроме того, поглощение тепла возрастает по мере перехода макромолекул полиоснования из раствора на твердую поверхность, что свидетельствует о преобладании энергетических, а не энтропийных факторов, и самопроизвольный процесс адсорбции может быть связан с перераспределением компонентов между объемной и поверхностной фазами, которое должно соответствовать изменению конформации макромолекул при их переходе на твердую поверхность

и сопровождаться десорбцией молекул воды с твердой поверхности. Увеличение адсорбции полиоснования с ростом температуры также указывает на возможность изменения качества растворителя и связанное с этим структурирование полимера в растворе, о чем свидетельствует аномальное возрастание вязкости растворов ПДМДААХ (рис. 4).

### Выводы

Таким образом, в результате выполненных исследований показана взаимосвязь адсорбции поликислот и оснований на адсорбентах с различной кислотно-основной природой с качеством растворителя, определяемого концентрацией ионов водорода, температурой и ионной силой раствора. При этом приведены экспериментальные сведения, свидетельствующие о термодинамической обратимости процесса адсорбционного связывания полиэлектролитов из водных растворов на твердой поверхности в случае физической адсорбции.

Приведенные экспериментальные данные подтверждают точку зрения о термодинамической обратимости адсорбции отдельных сегментов макромолекулярной цепи и в то же время об отсутствии десорбции макроцепей в целом при сохранении внешних условий, что служит свидетельством неизменности поверхностных свойств коллекторов нефти после продвижения через пористое пространство нефтяного коллектора растворов адсорбирующихся полимеров.

### Литература

1. Хлебников В. Н., Ганиев Р. Р. Сборник трудов Международной конференции «Проблемы комплексного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка), т. 3. — Казань, 1994. — С. 740–744.
2. Нигматуллин М. М., Боровиков Г. Г., Камардин Г. Б. и др. Труды 12-го Европейского симпозиума «Повышение нефтеотдачи пластов. Освоение трудноизвлекаемых запасов нефти». — Казань, 8–10 сентября 2003 г. — С. 148–150.
3. Ликлема И. ., Флеер Г. И., Схейтъенс Г. Коллоид, журн. — 1987. — Т. 49. — Вып. 2. — С. 211–216.
4. Тодосичук Т. Т., Липатов Ю. С. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем, т. 1. Наполненные полимеры. — Киев: Наукова думка, 1986. — 376 с.
5. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. — Киев: Наукова думка, 1984. — 343 с.
6. Измайлова В. Н., Ямпольская Т. П., Сумм Б. Д. Поверхностные явления в белковых системах. — М.: Химия, 1988. — 240 с.
7. Баран А. А. Полимерсодержащие дисперсные системы. — Киев: Наукова думка, 1986. — 204 с.
8. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. — Л.: Химия, 1979. — 145 с.
9. Акцептованная заявка № 35-7591, Япония, НКИ 26 В 151. Способ получения полиакриламида.
10. Лукьянов В. Б. Радиоактивные индикаторы в химии. — М.: Высшая школа, 1975. — 327 с.
11. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. — Киев: Наукова думка, 1968. — 290 с.
12. Кучанов С. И., Бакеев К. Н., Изумрудов В. А. и др. Кинетический подход к описанию интерполимерных реакций // Водорастворимые полимеры и их применение. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции. — Иркутск, 1987. — С. 71.
13. Барабанов В. П., Крупин С. В., Шайдулин К. Ш. и др. Тезисы докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. — М.: Наука, 1981. — С. 152.
14. Nemethy G. — Angew Chim. — 1967. — В. 70. — № 6. — Р. 260–271.



# Интерпретация аномалий гравитационного поля с применением значений его вертикального градиента

Т. Н. Саркаров  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

При решении обратной задачи гравиразведки большое значение имеет знание вертикального градиента поля. Значение вертикального градиента можно использовать при определении параметров источников аномалий как самостоятельно, так и совместно со значениями исходного гравитационного поля. Совместная интерпретация аномалий силы тяжести и ее вертикальной составляющей позволяет решать ряд новых задач, например определенные формы источников поля, делает возможным получение более достоверных и надежных сведений о геометрии и местоположении аномальных тел.

Кроме того, значения вертикального градиента имеют и вспомогательное значение. Их применяют при определении поправки за аномальный вертикальный градиент.

В работе [1] показано, что, во-первых, аномалии вертикального градиента гравитационного поля на различных площадях могут достигать значительных величин (3000  $E$  и более), следовательно, их легко можно заметить и измерить, во-вторых, с их помощью легко можно обнаружить скомпенсированные в поле силы тяжести плотностные неоднородности геологического разреза. В работах [2, 4] показана необходимость более точного учета вертикального градиента гравитационного поля при высокоточных работах.

В настоящее время отсутствует вертикальный градиентометр гравитационного поля, но работы по его разработке ведутся. Тем не менее значения вертикального градиента можно измерить с необходимой точностью путем измерения силы тяжести на разных высотах при помощи современных высокоточных гравиметров. Расчеты показывают, что такие измерения можно производить с точностью от 10  $E$  до 3  $E$  с применением для наблюдений треноги высотой 3 м. Измерения вертикального градиента гравитационного поля должны сопровождать любые высокоточные гравиметрические съемки, но они совершенно необходимы при решении более тонких задач, связанных с изучением процессов переноса масс в нефтегазовых пластах, когда значения поля измеряются с точностью до величин нескольких микрогал.

В настоящей работе рассматривают вопросы необходимости и точности учета поправки за вертикальный аномальный градиент поля, возможности измерений вариаций вертикального градиента во времени и ряд других вопросов — все те вопросы с которыми приходится иметь дело в основном при высокоточных гравиметрических съемках, проводимых с целью изучения приливных явлений в земной коре и неприливных вариаций силы тяжести.

## 1. Учет значения аномального вертикального градиента

Рассмотрим сначала вопрос учета аномального вертикального градиента. Оценим вначале возможные его значения на примерах тел правильной формы, наиболее часто применяемых на практике.

Выражения аномалий вертикального градиента силы тяжести от них [5]  $v_{zz}$  приведены в таблице. Там же даны и выражения, определяющие максимальные значения этих производных. В таблице приняты следующие обозначения:  $h$ ,  $h_1$  и  $h_2$  — глубины залегания центра или осевой линии, верхней и нижней границ тел;  $G$  — гравитационная постоянная;  $\lambda = \sigma S$  — линейная плотность;  $S$  — площадь сечения тела;  $\mu$  — поверхностная плотность;  $\mu = \sigma \Delta h$ ;  $\Delta h$  — мощность слоя.

Для анализа рассмотрим ниже только максимальное значение вертикального градиента от указанных тел при значении избыточной плотности  $\sigma = 0,1$  г/см<sup>3</sup>.

1) Бесконечный горизонтальный круговой цилиндр.

$$v_{zz} = 41,9(R/h)^2. \quad (1)$$

При  $R = m/h$  получим

$$v_{zz} = 41,9m^2(E), \quad (2)$$

где  $m \leq 1$ .

Здесь и ниже результат приводится в этвешах и в миллигалах на метр, если остальные размеры тела, например  $R$ ,  $h$ ,  $l$ ,  $\Delta h$ , выражены в тех же единицах. При  $m = 0,5$  получим

$$v_{zz} = 10,5E = 0,00105 \text{ мГал/м.}$$

**Выражения вертикальной производной аномалий силы притяжения от некоторых тел правильной формы**

№ п/п	Наименования источника поля	Выражение для $v_{zz}$	Выражение для максимального значения аномалий
1	Бесконечная горизонтальная материальная линия (круговой цилиндр)	$2G\lambda \frac{h^2 - x^2}{(x^2 + h^2)^2}$	$\frac{2G\lambda}{h^2}$
2	Бесконечная горизонтальная материальная полоса шириной $2l$	$2G\mu \left[ \frac{x+l}{(x+l)^2 + h^2} - \frac{x-l}{(x-l)^2 + h^2} \right]$	$\frac{4G\mu l}{l^2 + h^2}$
3	Бесконечная вертикальная материальная полоса при $h_1 = h, h_2 \rightarrow \infty$ .	$2G\mu \frac{h}{x^2 + h^2}$	$\frac{2G\mu}{h}$
4	Бесконечная горизонтальная материальная полуплоскость	$2G\mu \frac{x}{x^2 + h^2}$	$\frac{G\mu}{h}$
5	Вертикальный контакт	$2G\sigma \left( \arctg \frac{h_2}{x} - \arctg \frac{h_1}{x} \right)$	$2G\sigma \left( \arctg \sqrt{\frac{h_2}{h_1}} - \arctg \sqrt{\frac{h_1}{h_2}} \right)$
6	Шар массы $M$	$GM \frac{2h^2 - x^2}{(x^2 + h^2)^{5/2}}$	$\frac{2GM}{h^3}$

Здесь учтено, что  $1E = 10^{-4}$  мГал/м. Максимальное значение градиента получим при  $m = 1$ :

$$v_{zz} = 41,9E = 0,00419 \text{ мГал/м.}$$

2) Бесконечная горизонтальная материальная полоса

$$v_{zz} = 26,7 \frac{\Delta h l}{l^2 + h^2}. \quad (3)$$

При  $\Delta h = 0,1$  км,  $l = 2$  км и  $h = 1$  км получим

$$v_{zz} = 1,07E = 0,0001 \text{ мГал/м.}$$

При  $\Delta h = 0,1$  км,  $l = 0,05$  км и  $h = 0,06$  км значение

$$v_{zz} = 21,9E.$$

3) Бесконечная вертикальная материальная полоса (при  $h_1 = h, h_2 \rightarrow \infty$ ). В этом случае

$$v_{zz} = 13,3 \frac{\Delta h}{h} E. \quad (4)$$

При  $\Delta h = 0,1$  км и  $h = 1$  км получим

$$v_{zz} = 1,33E = 0,0001 \text{ мГал/м.}$$

Когда  $h \rightarrow 0$ , значение  $v_{zz}$  будет стремиться к бесконечности. При  $h = 0,05$  км величина  $v_{zz} = 26,6E$ .

4) Бесконечная горизонтальная материальная полуплоскость.

Из таблицы получим

$$v_{zz} = 6,7 \frac{\Delta h}{h} E. \quad (5)$$

При  $\Delta h = 0,2$  км и  $h = 1$  км

$$v_{zz} = 1,34E = 0,0001 \text{ мГал/м,}$$

т. е. получим такое же значение, что и в пункте 3. И в данном случае  $v_{zz}$  будет возрастать при  $h \rightarrow 0$ . Например, при  $\Delta h = 0,2$  км и  $h = 1$  км получим значение  $13,4E$ .

5) Вертикальный контакт:

$$v_{zz} = 13,3 \left( \arctg \frac{h_2}{h_1} - \arctg \frac{h_1}{h_2} \right) E. \quad (6)$$

При  $h_2/h_1 = 2$  получим

$$v_{zz} = 4,4E = 0,00044 \text{ мГал/м.}$$

Максимальное значение вертикального градиента получим в предельном случае, когда  $h_2 \rightarrow \infty$ . В этом случае

$$v_{zz} = \pi G\sigma. \quad (7)$$

При  $\sigma = 0,1$  г/см<sup>3</sup> получим значение

$$v_{zz} = 20,9E = 0,00209 \text{ мГал/м.}$$

6) Шар:

$$v_{zz} = 55,8 \left( \frac{R}{h} \right)^3 E. \quad (8)$$

Полагая  $R = 0,5h$ , найдем

$$v_{zz} = 6,98E = 0,00070 \text{ мГал/м.}$$

При  $R = h$  получим значение  $55,8E$ .

Из рассмотренных примеров видно, что значение вертикального градиента поля силы тяжести может достигать 40–50  $E$  или величины 0,004–0,005 мГал/м. При  $H = 10$  м получим  $\Delta g = 0,04$ – $0,05$  мГал, т. е. вполне ощутимые значения

поля, которые необходимо учесть. Это при избыточной плотности  $\sigma = 0,1 \text{ г/см}^3$ . При больших значениях  $\sigma$  и  $\Delta h$ , а также для других более мощных источников поля получим еще больше величины изменения силы тяжести. Об этом свидетельствуют и данные работы [1]. Отсюда следует, что при высокоточных гравиметрических съемках рассматриваемой точности необходимо всегда учесть поправку за аномальный вертикальный градиент.

Для определения величины этой поправки необходимо иметь карту аномалий вертикальной производной гравитационного поля. Такую карту можно построить, вычисляя соответствующими способами значения производной по картам аномалий силы тяжести или по данным непосредственных измерений вертикального градиента в разных точках площади.

## 2. Возможности применения вариаций вертикального градиента

Возможности применения вариаций вертикального градиента при изучении явлений изменения массы в пластах рассмотрим на примере двух источников гравитационного поля, разной формы – бесконечных горизонтальных кругового цилиндра и материальной полосы. Рассмотрим только выражения для максимальных значений аномалий  $v_z(x)$  и ее вертикального градиента  $v_{zz}(x)$ , которые наблюдаются при  $x = 0$  (см. таблицу):

Бесконечный горизонтальный круговой цилиндр

$$v_z(0) = \frac{2G\lambda}{h}, \quad (9)$$

$$v_{zz}(0) = \frac{2G\lambda}{h^2}. \quad (10)$$

Бесконечная горизонтальная материальная полоса

$$v_z(0) = 4G\mu \operatorname{arctg} \frac{l}{h}, \quad (11)$$

$$v_{zz}(0) = 4G\mu \operatorname{arctg} \frac{l}{l^2 + h^2}. \quad (12)$$

Выше было показано, что данные источники могут вызывать на поверхности земли значения поля  $v_{zz}$ , превышающие в несколько раз погрешности наблюдений. Выражения (9) и (11) используются в настоящее время в качестве моделей поля при изучении вариаций силы тяжести на практике. Поэтому анализ возможных значений аномалий  $v_z$  и  $v_{zz}$  по амплитуде здесь не рассматривается. Рассмотрим только, когда и при каких значениях параметров  $l$  и  $h$  имеет смысл при-

менять вариации вертикального градиента при изучении процессов переноса массы в пластах.

Прежде всего рассмотрим выражения (9) и (10). Получаемые по ним значения и в первом и во втором случаях являются возрастающими при уменьшении глубины залегания источника, причем значения  $v_{zz}$  возрастают быстрее, чем  $v_z$  и тем сильнее, чем меньше  $h$ . Отсюда следует, что вариациями вертикального градиента можно пользоваться при значениях  $h \leq 1 \text{ км}$  и особенно при изучении явлений переноса масс в приповерхностных слоях при  $h \rightarrow 0$ , например, при определении положения грунтовых вод, изучении обводнения пластов и др.

Рассмотрим теперь выражения (11) и (12). И в данном случае аномалии, определяемые по ним, растут при уменьшении  $h$ , но только до определенного предела. Максимальное увеличение, соответствующее при конечном  $l$  значению  $h = 0$ , составляет для равенства (11)

$$v_z(0) = 4\pi G\mu, \quad (13)$$

для равенства (12)

$$v_{zz}(0) = \frac{4G\mu}{l}. \quad (14)$$

Более подробный анализ показывает, что при постоянном значении поверхностной плотности источника выражение (12) определяет возрастающую функцию при увеличении  $l$ , но только до значения  $l = h$ . При дальнейшем увеличении  $l$  функция (12) является убывающей. Поэтому этим выражением лучше всего пользоваться только до  $l = h$ . При малых глубинах  $h$ , как видно из равенства (14), появляется более сильная зависимость от  $l$  — чем меньше  $l$ , тем больше значения вертикального градиента силы тяжести.

Из рассмотренного анализа выражений (10) и (12) видно, что для изучения процессов переноса массы в нефтегазовых пластах при контроле за эксплуатацией месторождений, вариациями вертикального градиента силы тяжести можно пользоваться и лучше всего пользоваться ими при малых глубинах залегания слоев и на начальном этапе обводнения пластов (при малых  $l$ ).

Одновременно совместное использование вариаций силы тяжести и ее вертикального градиента расширяет возможности решения задач, позволяет получать более надежные сведения о процессах изменения массы в пластах и особенно в пределах закрытых территорий. Например, поделив выражения (9) и (10), сразу же можно определить глубину залегания пласта, с которым

связано изменение вариаций гравитационного поля. Из выражений (11) и (12) можно определить отношение  $l$  к  $h$ .

Таким образом, над источниками гравитационного поля могут наблюдаться значения вертикального градиента, по амплитуде превы-

шающего погрешность измерений в несколько раз. При малых глубинах залегания источников вариации вертикального градиента могут быть более интенсивными, чем вариации исходного гравитационного поля. Поэтому их измерение представляет определенный интерес.

#### Литература

1. Антонов Ю. В. Плотностные неоднородности в земной коре // Геофизика. — 2005. — №1. — С. 62–68.
2. Бычков С. Г. Особенности обработки результатов современной гравиметрической съемки // Геофизический вестник. — 2005. — №12. — С. 9–13.
3. Маловичко А. К., Костицын В. И. Гравиразведка. — М.: Недра, 1992. — 357 с.
4. Немцов Л. Д. Высокоточная гравиразведка. — М.: Недра, 1967. — 235 с.
5. Серкерев С. А. Гравиразведка и магниторазведка. — М.: Недра, 1999. — 437 с.

### Вниманию специалистов!

**А. Г. Калинин, В. И. Власюк, О. В. Ошкордин, Р. М. Скрябин**

#### ТЕХНОЛОГИЯ БУРЕНИЯ РАЗВЕДОЧНЫХ СКВАЖИН

Учебник по бурению скважин при поисках и разведке полезных ископаемых. Отражены требования новых учебных программ, включены разделы, содержащие теоретические и практические основы разведочного бурения, направленного бурения, техники и технологии бурения разведочных скважин на россыпные, жидкие и газообразные полезные ископаемые. Представлены различные технологии бурения. Описаны специальные работы. Приводятся сведения о физико-механических свойствах пород. Рассмотрены технические средства и оборудование для бурения геологоразведочных скважин. Особое внимание уделено проблемам очистки ствола и забоя и креплению скважин, геофизическим исследованиям в стволе скважины, проблемам искусственного искривления скважин. Приводятся материалы по организации работ в бурении, а также по технике безопасности ведения буровых работ и экологии.

Книга предназначена широкому кругу специалистов, а также студентам и аспирантам геологоразведочных специальностей вузов.

**М.: Издательство «Техника», 2004. — 528 с.**

**В. Е. Емельянов, В. Н. Сворцов**

#### МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости. Изложены основные теоретические и практические вопросы, относящиеся к определению детонационной стойкости и воспламеняемости моторных топлив на современных одноцилиндровых установках, их техническое обслуживание, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга предназначена в качестве практического руководства для работников лабораторий нефтеперерабатывающих и нефтесбытовых предприятий, для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также широкому кругу инженерно-технических работников, будет полезна аспирантам и студентам вузов и техникумов.

**М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.**

## Моделирование разработки нефтяной оторочки при нагнетании воды и газа

А. И. Ермолаев, И. И. Ибрагимов  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

### Введение

Целью работы является исследование эффективности технологий разработки нефтяных оторочек газовых месторождений, основанных на нагнетании воды или газа. Существует широкое разнообразие применяемых в мировой и отечественной практике технологий и систем разработки нефтегазовых залежей [1], что подтверждает сложность рассматриваемой проблемы и необходимость индивидуального подхода к разработке отдельной залежи. Проблемы возникают в первую очередь из-за особенностей залегания в единой гидродинамической системе нефти, газа и воды и большого числа факторов, влияющих на эффективность процессов освоения нефтегазовых (газонефтяных) залежей. К таким факторам прежде всего следует отнести соотношение запасов нефти и газа, коллекторские свойства продуктивных пластов, физико-химические свойства флюидов, активность природной водонапорной системы. Очевидна важность таких показателей, как уровень цен на добываемое сырье, действующая в районе нефтедобычи налоговая политика и т. п.

Согласно многим исследованиям [2, 3] одновременная и опережающая разработка газовой

шапки приводит к быстрому расформированию нефтяной оторочки и, следовательно, к безвозвратным потерям нефти. С другой стороны, длительная разработка нефтяной оторочки приводит к консервации газовых запасов и снижению экономических показателей разработки месторождения. Необходимость опережающей разработки нефтяной оторочки за короткий срок дает основания предположить, что рациональная разработка нефтяных оторочек возможна на основе методов воздействия на пласт с применением горизонтальных скважин. Применение горизонтальных скважин позволяет вести разработку с меньшими депрессиями и репрессиями, тем самым складываются менее благоприятные условия для прорыва газа и воды к забоям добывающих скважин. Указанная технология разработки является предметом исследования в данной работе.

### 1. Постановка задачи и описание модели

Для оценки эффективности извлечения нефти с помощью закачки воды или газа в нефтяную оторочку предлагается решить профильную двумерную трехфазную задачу фильтрации. Рассматриваемая область представляет собой элемент разработки нефтяной оторочки (рис. 1).

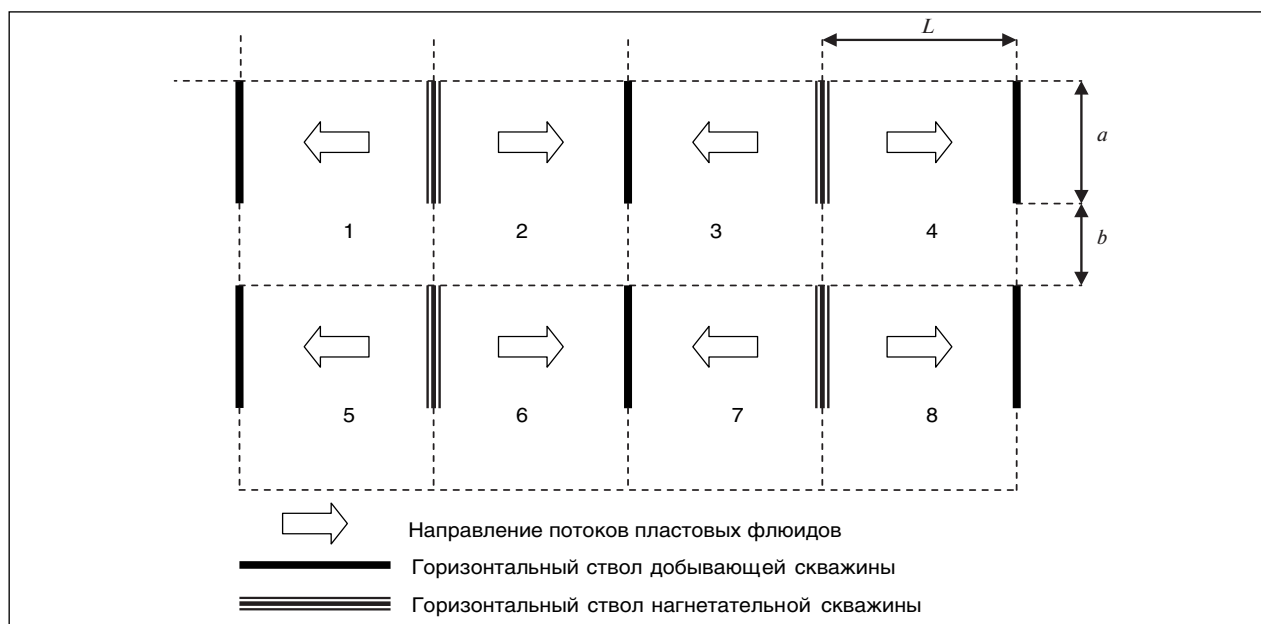


Рис. 1. Схема размещения 8 элементов разработки на фрагменте залежи

Элемент разработки включает половину (вдоль оси) горизонтального участка добывающей и половину горизонтального участка нагнетательной скважин. Границы рассматриваемой области, занимаемой элементом разработки, считаются непроницаемыми. Нефтяная оторочка находится под газовой шапкой, снизу подстилается водоносным пластом.

Выбор двумерной задачи вместо трехмерной модели обусловлен следующими причинами:

1) условия сходимости расчетной схемы и точность результатов ухудшаются с ростом размерности задачи;

2) длина горизонтального ствола превышает расстояние между скважинами ( $a > b$ ), следовательно, в большей части элемента разработки фильтрация в перпендикулярном к вертикальной плоскости направлении пренебрежимо мала.

Для обеспечения высокой точности решения поставленной задачи предлагается применение неявных разностных схем и мелких (детальных) сеток.

При решении поставленной задачи будем считать выполненными следующие предположения.

1. В модели присутствует подстилающая вода. Нижняя граница водяной зоны непроницаема. В рассматриваемом процессе важно учесть наличие подстилающей воды, а активность природной водонапорной системы (ПВС) в условиях закачки воды или газа в нагнетательные скважины проявляется в незначительной степени. Следует, тем не менее, отметить, что идентификация активности ПВС для нефтегазовых месторождений является отдельной проблемой.

2. Вертикальные границы области непроницаемы, за исключением узлов, совпадающих с положением скважин, в которых задаются режимы их эксплуатации. Считается, что флюиды не перетекают между элементами разработки и скважины влияют в равной степени на элементы разработки, в состав которых они входят. Интерференция скважин не учитывается, так как основное внимание уделяется моделированию процесса, происходящего в пространстве между нагнетательной и добывающей горизонтальными скважинами.

3. Моделирование массивной газовой шапки позволяет учесть соотношение запасов нефти и газа в залежи и упругий запас энергии газовой части, который оказывает огромное влияние на процесс разработки нефтяной оторочки. С учетом малой вязкости газа, быстрого выравнивания давления в газовой части в процессе разработки для реальных залежей, размещение

в модели газовой шапки над нефтяной толщей оказывается правомерным.

При моделировании разработки нефтяной оторочки следует учесть, что по мере выработки нефтяных запасов к забою добывающей скважины прорвутся вода и газ. Прорыв газа ведет к истощению газовых запасов. Снижение давления в газовой части ускорит прорыв воды в газую часть от нагнетательной скважины и миграцию нефти в газую часть.

4. Построение модели базируется на линейной фильтрации по закону Дарси. Учитываются сжимаемость флюидов, зависимости относительных фазовых проницаемостей, распределение проницаемости и анизотропия пласта, зависимости от давления проницаемости пласта и вязкости флюидов. Не учитываются капиллярные давления, растворимости фаз друг в друге и силы гравитации. Два последних допущения обоснованы тем, что, во-первых, выделение газа из нефти и выпадение конденсата из газа при малых депрессиях, на которых эксплуатируются добывающие скважины, незначительны и, во-вторых, при разработке тонких нефтяных оторочек малопроницаемых пластов влияние сил гравитации не существенно.

Уравнение неразрывности для  $i$ -й фазы имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{k_i}{\mu_i \beta_i} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{k_i}{\mu_i \beta_i} \frac{\partial p}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left( m \frac{s_i}{\beta_i} \right), \quad i = \overline{1, 3}, \quad (1)$$

где индексы 1, 2 и 3 соответствуют воде, газу и нефти;  $x, y$  — направление горизонтальной и вертикальной осей, соответственно;  $p = f(x, y, t)$  — искомое поле давления, изменяющееся во времени. Замыкающие соотношения:  $k_x, k_y$  — распределение абсолютной проницаемости, зависящее от давления;  $k_i = f(s_i)$  — относительная фазовая проницаемость;  $\mu_i, \beta_i = f(p)$  — зависимости вязкости и объемного коэффициента от давления, соответственно;  $m$  — пористость;  $s_i$  — насыщенность фазы.

После ряда преобразований с учетом

$$\sum_{i=1}^3 s_i = 1,$$

получаем дифференциальное уравнение параболического типа

$$\sum_{i=1}^3 \left\{ \beta_i \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{k_i}{\mu_i \beta_i} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \beta_i \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{k_i}{\mu_i \beta_i} \frac{\partial p}{\partial y} \right) \right\} = \sum_{i=1}^3 m \beta_i s_i \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{1}{\beta_i} \right) \frac{\partial p}{\partial t}. \quad (2)$$

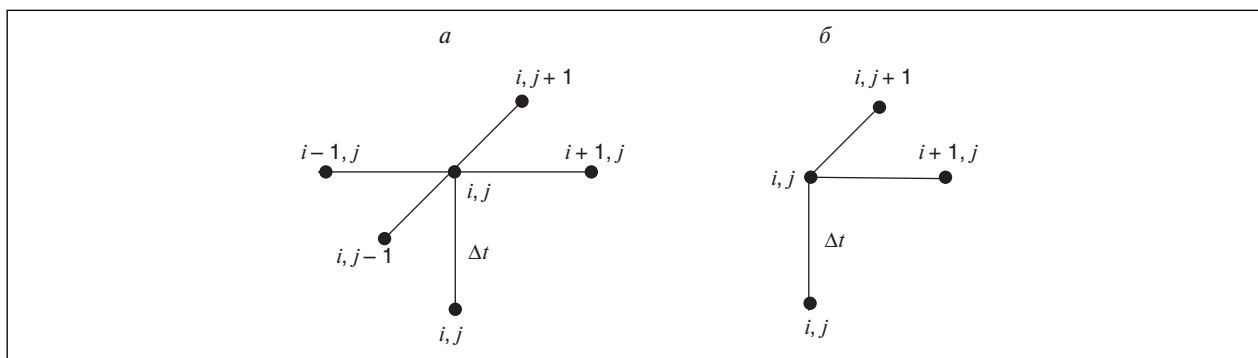


Рис. 2. Неявные схемы аппроксимации уравнений: а — по давлению; б — по насыщенности

Уравнение (1) после ряда преобразований приводится к гиперболическому виду:

$$k_i \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{k_x}{\mu_i \beta_i} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{k_x}{\mu_i \beta_i} \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial k_i}{\partial s_i} \frac{\partial s_i}{\partial x} + k_i \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{k_y}{\mu_i \beta_i} \frac{\partial p}{\partial y} \right) + \frac{k_y}{\mu_i \beta_i} \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial k_i}{\partial s_i} \frac{\partial s_i}{\partial y} = \frac{m}{\beta_i} \frac{\partial s_i}{\partial t} + m s_i \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{1}{\beta_i} \right) \frac{\partial p}{\partial t}, \quad i=\overline{1,3}. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) с описанными ранее замыкающими соотношениями представляют собой систему дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих трехфазную фильтрацию в двумерной области. Уравнения решаются численными методами при заданных начальных и граничных условиях.

В данной работе применяются «неявные схемы» аппроксимации по времени как для параболического уравнения по давлению, так и для гиперболических уравнений по насыщенности

(рис. 2). Алгоритм расчета полей давления и насыщенностей на новом временном слое построен на итерационном процессе (рис. 3), при котором сначала решаются параболические уравнения по давлению, по известным из предыдущего шага полям насыщенности, а далее по полученному давлению решаются гиперболические уравнения по насыщенности.

На следующей итерации для уточнения поля давлений используются найденное распределение насыщенностей и так далее. Итерационный процесс продолжается до выполнения условия выхода из итераций. При этом на каждой итерации уточняются значения нелинейных и квазилинейных членов уравнений системы. Описанный алгоритм расчета позволяет получать результаты с высокой точностью.

Решение системы уравнений, описывающей фильтрацию в пласте, на мелких сетках воз-

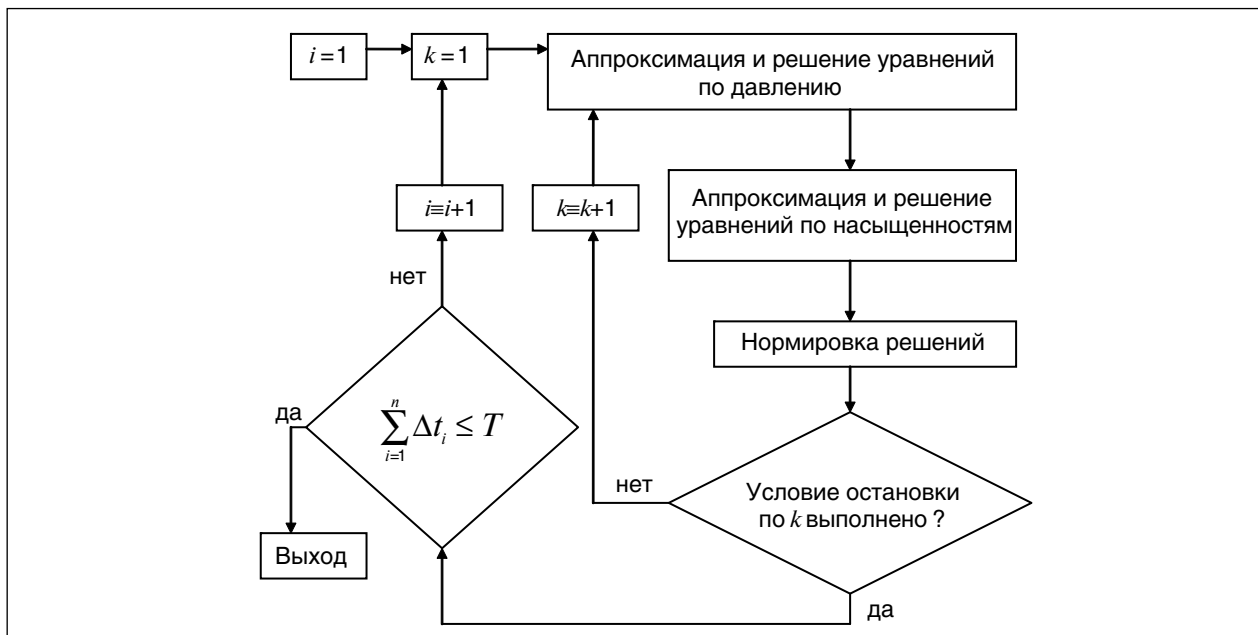


Рис. 3. Схема алгоритма

можно только по «неявным схемам». «Явные схемы», часто используемые для моделирования целых месторождений, не подходят для решения поставленной задачи, вследствие строгого требования для шага по времени для мелких сеток. Подчеркнем, что итерационная процедура решения уравнений необходима, так как первая итерация дает слишком грубое приближение к решению на мелких сетках, а более точный результат достигается за счет большего числа итераций. Реализован алгоритм автоматического подбора временного шага, благодаря которому количество временных слоев во всем периоде разработки близко к минимально возможному. Это снижает негативный эффект от накопления ошибок.

Для решения поставленной задачи составлена программа в среде Matlab, которая позволяет моделировать вытеснение нефти из нефтяной оторочки нагнетанием воды или газа при заданных зависимостях вязкости, проницаемости, объемного коэффициента от давления, фазовой проницаемости от насыщенности, начальных данных, начальных и граничных условий.

## 2. Исходные данные для численного моделирования

В качестве примера рассмотрим случаи вытеснения нефти водой и вытеснения нефти газом при идентичных условиях и проанализируем результаты. Задачи решались для следующих условий:  $L = 100$  м – расстояние между скважинами,  $h_n = 25$  м – толщина нефтяной оторочки,  $h_r = 50$  м – толщина газовой шапки,  $h_b = 25$  м – толщина водяной подушки,  $k_x = 0,1$  мкм<sup>2</sup> – проницаемость по напластованию,  $k_a = k_y/k_x = 0,1$  – коэффициент анизотропии,  $\mu_n = 2$  мПа·с – вязкость нефти,  $\mu_b = 1$  мПа·с – вязкость воды,  $\mu_r = 0,1$  мПа·с – вязкость газа,  $\beta_n = 1$  – объемный коэффициент нефти,  $\beta_b = 1$  – объемный коэффициент воды,  $\beta_r = 10^5/p$  – объемный коэффициент газа,  $r_c = 0,1$  м – радиус скважин, совершенных по характеру вскрытия, скважины размещены посередине между ВНК и ГНК. Зависимости фазовых проницаемостей взяты из примера, приведенного в работе [4], графики которых даны на рис. 5:

$$k_n(s_n) = 1,6(s_n - 0,2)^{2,1},$$

$$k_b(s_b) = 0,9 \cdot (s_b - 0,25)^{2,2},$$

$$k_r(s_r) = 0,75 \cdot (s_r - 0,1)^{1,5}.$$

Начальные условия:  $p_0 = 10$  МПа – начальное пластовое давление. Распределение насыщенности:

$$(s_n; s_b; s_r) = \begin{cases} (0; 0,25; 0,75), & y > y_{ГНК} \\ (0,75; 0,25; 0), & y_{ГНК} \geq y > y_{ВНК} \\ (0; 0; 1), & y \leq y_{ВНК} \end{cases}$$

Граничные условия:  $p_b = 9,6$  МПа – забойное давление в добывающей скважине,  $p_n = 10,4$  МПа – забойное давление в нагнетательной скважине,  $\partial p/\partial n = 0$  – условие непроницаемости границ,  $s_{вн} = 0,8$  – насыщенность воды в нагнетательной скважине в случае нагнетания воды. Задача решалась на равномерной сетке размерами  $MN = 101 \times 11$  узлов, где  $M$  и  $N$  – число узлов по осям  $y$  и  $x$ , соответственно. Давление в узле и в скважине связываются соотношениями, приведенными в работе [5].

## 3. Результаты моделирования нагнетания воды

По результатам расчетов построен график изменения коэффициента нефтеотдачи  $\eta_n$  и газоотдачи  $\eta_r$  в зависимости от  $\rho = V_{зв}/V_{н0}$  – отношения объема закачанной воды к начальному объему нефти в элементе (рис. 4).

Высокий коэффициент газоотдачи достигаемый в период разработки нефтяной оторочки обусловлен небольшим соотношением объема газовой и нефтяной части. В данном примере отношение равно 2, хотя для реальных нефтегазовых месторождений это отношение часто превышает 20. Для реальных месторождений, со значительным преобладанием газовых запасов над нефтяными, неизбежный отбор газа при разработке нефтяной оторочки не приведет к значительному снижению давления в газовой шапке, лишь малая часть газовых запасов будет выработана.

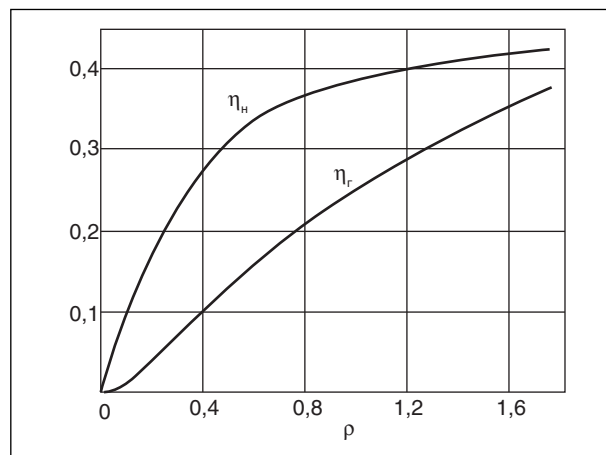


Рис. 4. Зависимость нефте- и газоотдачи от прокачанного объема воды



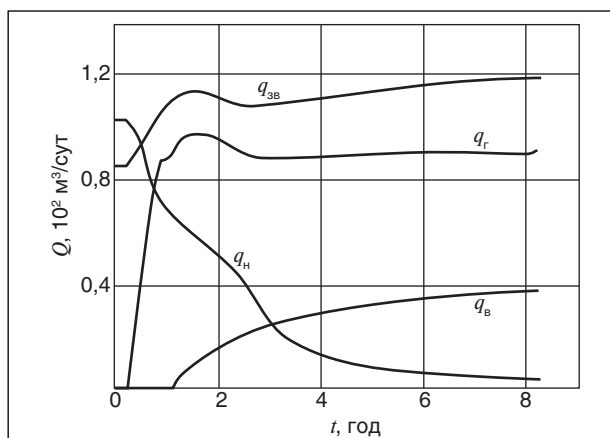


Рис. 5. Динамика показателей для элемента разработки

Динамика изменения дебитов нефти  $q_n$ , газа  $q_r$  и воды  $q_v$ , приведенных к пластовым условиям, а также объем закачки воды  $q_{зв}$  для элемента разработки приведены на рис. 5. Отметим, что одна добывающая скважина работает на два элемента разработки.

Следовательно, для реальной скважины показатели будут в два раза выше приведенных. В данном случае длина горизонтального ствола составляет 500 м.

Результаты расчетов показывают, что заводнение, как искусственный метод воздействия на пласт, позволяет вовлечь в разработку основные запасы нефтяной оторочки, что при заданных условиях было бы невозможно при разработке на естественных режимах. В процессе заводнения наблюдаются неизбежные процессы конусообразования, миграции нефти в газовую и водяную части пласта, что ведет к расформированию нефтяной оторочки и неизбежным потерям нефти. Вода, «размазывая» нефть по пласту, опережает ее и смешивается с газом. Таким образом, наблюдается заводнение газовой части, что, безусловно, негативно влияет на дальнейший коэффициент газоотдачи. Отрицательное влияние процесса разработки нефтяной оторочки с помощью заводнения на газовые запасы требует отдельного исследования и обсуждения.

Несмотря на ряд негативных особенностей предлагаемой технологии заводнение возможно является рациональным и применимым методом воздействия на пласт при разработке нефтяных оторочек нефтегазоконденсатных залежей.

#### 4. Результаты моделирования нагнетания газа

Ниже приведены результаты моделирования нагнетания газа при аналогичных исходных

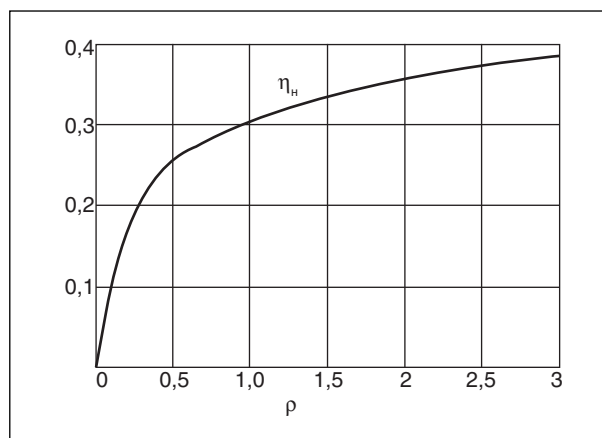


Рис. 6. Зависимость нефтеотдачи от прокачанного объема газа

условиях. Насыщенность газа в нагнетательной скважине равна  $s_{гн} = 0,55$ . На рис. 6 представлен полученный на основе расчетов график зависимости нефтеотдачи  $\eta_n$  от  $\rho = V_{гр}/V_{н0}$  — отношения объема закачанного газа, приведенного к пластовым условиям, к начальному объему нефти в пласте.

Динамика изменения дебитов нефти  $q_n$ , газа  $q_r$  и воды  $q_v$ , приведенных к пластовым условиям, а также объем закачки газа  $q_{зг}$  для элемента разработки приведены на рис. 7. Длина горизонтального ствола скважины выбрана равной 500 м.

#### 5. Влияние толщины нефтяной оторочки на нефтеотдачу

Разработанная в рамках данного исследования программа, моделирующая процесс вытеснения нефти из нефтяной оторочки, позволяет определять влияние различных факторов на технологические показатели разработки. Рассмотрим влияние толщины нефтяной оторочки

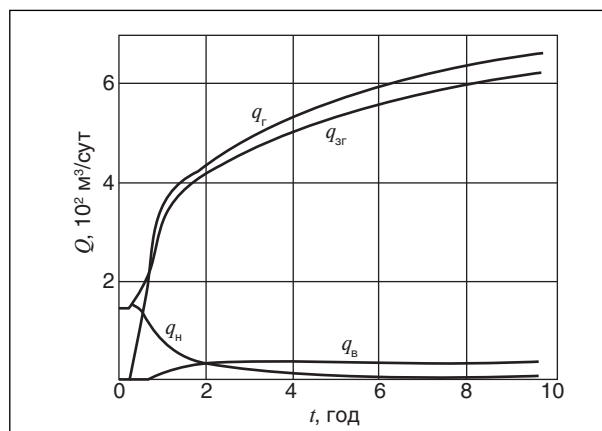


Рис. 7. Динамика показателей элемента разработки

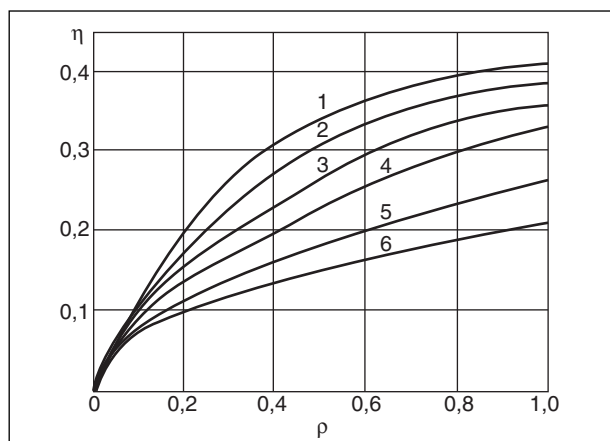


Рис. 8. Зависимость КИН от прокачанного объема воды для различных значений  $\epsilon$  для пласта с анизотропией  $k_a=0,1$ : 1 — 0,31; 2 — 0,25; 3 — 0,21; 4 — 0,18; 5 — 0,14; 6 — 0,11

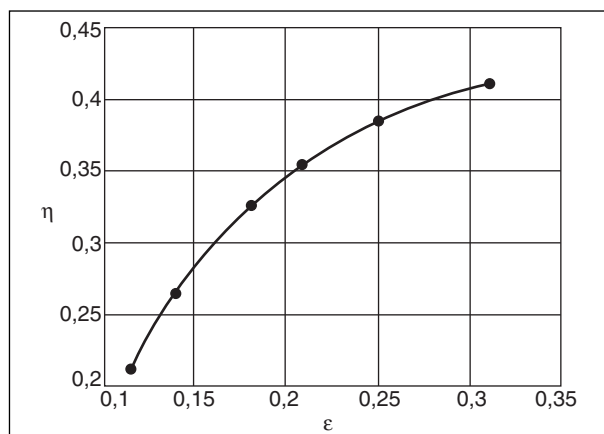


Рис. 9. Зависимость КИН от параметра  $\epsilon$  при  $\rho=1$

на нефтеотдачу в случае применения воды в качестве вытесняющего реагента.

Очевидно, что чем больше толщина нефтяной оторочки  $h_n$ , чем меньше коэффициент анизотропии  $k_a = k_y/k_x$ , чем меньше расстояние между горизонтальными скважинами  $L$ , тем выше КИН. Например, пусть  $h_n = 25$  м,  $L = 100$  м,  $k_a = 0,1$ . Тогда при нагнетании воды в нефтяную оторочку КИН = 38% (при прокачке воды в размере одного порового объема) и КИН = 44% (при прокачке воды в размере двух поровых объемов).

Рассмотрим влияние безразмерного параметра  $\epsilon = h_n/L$  на нефтеотдачу в элементе. Приведем результаты нескольких численных экспериментов. Задача решалась для различных  $L \in \{80, 100, 120, 140, 180, 220 \text{ м}\}$ , т. е. для следующих значений  $\epsilon \in \{0,31; 0,25; 0,21; 0,18; 0,14; 0,11\}$ . Остальные зависимости и исходные данные взяты из ранее рассмотренного случая. Графики зависимости КИН от отношения накопленного объема нагнетания воды к начальному объему нефти  $\rho$  для различных значений  $\epsilon$  приведены на рис. 8.

На рис. 9 приведена зависимость КИН от  $\epsilon$  при  $\rho = 1$ .

### Заключение

Результаты расчетов показывают, что закачка газа, как искусственный метод воздействия на пласт, позволяет разработать основные запасы

нефтяной оторочки. В процессе закачки газа, как и в случае закачки воды, наблюдаются неизбежные процессы: миграция нефти в газовую и водяную зоны, прорыв вытесняющего агента в газовую и водяную части пласта, образование конусов воды и газа.

Случай закачки газа характеризуется большими объемами добычи и закачки газа. Для достижения высоких коэффициентов нефтеотдачи необходимо прокачивать большие объемы газа. Это вызвано прорывами газа из газовой шапки к забою добывающей скважины и из нагнетательной скважины в газовую часть. Это подтверждает, что разработка нефтяной оторочки с помощью нагнетания газа позволяет совмещать сайклинг процесс, когда из добываемого газа отбирается конденсат, а высушенный газ снова закачивается в пласт. Большое содержание конденсата в газе, особенно в приконтактной к нефтяной оторочке зоне, повышает интерес к предлагаемой технологии. Совместные процессы добычи нефти из оторочки и газового конденсата требуют отдельного более детального исследования.

Таким образом, проведенные исследования дают основания считать, что разработка нефтяных оторочек газовых и газоконденсатных месторождений с применением горизонтальных скважин и систем поддержания пластового давления может оказаться рентабельной, что подкрепляется высокими ценами на нефть и неуклонным совершенствованием горизонтального бурения.

### Литература

1. Косачук Г. П., Сагитова Д. З., Титова Т. Н. Опыт разработки газовых и газоконденсатных месторождений с нефтяными залежами и оторочками // Газовая промышленность. — 2005. — № 3. — С. 27–30.

2. Желтов Ю. В., Мартос В. Н., Мирзаджанзаде А. Х., Степанова Г. С. Разработка и эксплуатация нефтегазоконденсатных месторождений — М.: Недра, 1979. — 254 с.
3. Закиров С. Н. Разработка газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. — М.: Струна, 1998. — 628 с.
4. Крылов В. А. Особенности конусообразования при разработке месторождений нефти и методы борьбы с ними. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 2003. — 178 с.
5. Каневская Р. Д. Математическое моделирование гидродинамических процессов разработки месторождений углеводородов. — Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. — 140 с.
6. Азис Х., Сеттари Э. Математическое моделирование пластовых систем. — М.: Недра, 1982. — 407 с.

## **Вниманию специалистов!**

**С. В. Дейнеко**

### **ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ. ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ**

В сборнике рассматриваются практические задачи оценки надежности объектов систем газонефтепроводов на стадии эксплуатации. В задачах используются конструкции реальных объектов и реальные статистические данные. Рассмотрены основные этапы и особенности построения структурных моделей – схем надежности систем газонефтепроводов, а также задачи, связанные с обработкой статистической информации о наработках на отказ и построением вариационных рядов. Заключительным этапом расчетов является количественная оценка надежности систем газонефтепроводов на основе построения структурных схем. Приводится решение задач.

Сборник задач предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ» и для инженерно-технического персонала, связанного с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

**М.: Издательство «Техника», 2007. — 80 с.**

**С. В. Дейнеко**

### **ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

В лабораторном практикуме рассматриваются модели расчета надежности технологических элементов газонефтепроводов. Представлены основные этапы построения моделей и этапы компьютерного моделирования для решения задач оценки надежности.

Приводятся описание и примеры использования методов компьютерного моделирования для решения инженерных задач надежности в среде Excel.

Построение моделей объектов проводится на основе реальных статистических данных.

Лабораторный практикум предназначен для студентов, магистрантов и аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ» и для инженерно-технического персонала, связанного с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

**М.: Издательство «Техника», 2007. — 80 с.**

## Чувствительность показателей разработки к изменению параметров фильтрационной модели морского газового месторождения при различных концепциях обустройства

И. Л. Евстафьев, А. М. Семенов, Ю. Я. Чернов  
ООО «ВНИИГАЗ»

В настоящее время при различных технико-экономических обоснованиях освоения выявленных и прогнозных морских месторождений предполагаются две концепции обустройства: первая, основанная на использовании стационарных оснований (платформ) и вторая, предусматривающая использование подводных добычных комплексов (ПДК). Сравнение достоинств и недостатков, присущих им, приводится, например, в [1].

В настоящей статье сделана попытка анализа чувствительности одного из основных показателей эффективности разработки — накопленного объема газа за период эксплуатации месторождения — от величин латеральной проницаемости и коэффициента анизотропии для систем разработки, базирующихся на этих двух концепциях обустройства.

Расчеты проводились в рамках геологической модели залежи одного из морских газовых месторождений севера России. При расчетах использовалась 11-слойная двухкомпонентная (GASWATER) фильтрационная модель, содержащая ~100 000 ячеек, созданная в программном комплексе VIP версия 2003. 4.0.2 (Landmark).

В процессе проектирования разработки газовых залежей, находящихся на суше, разработчики стараются использовать схемы расположения скважин, обеспечивающие наиболее высокую степень дренирования залежи и равномерность дренирования. Для морских месторождений применение подобных равномерных систем может оказаться экономически невыгодным хотя бы из-за ограниченного периода навигации (на Севере) и невозможности круглогодичного доступа к скважинам. С другой стороны, системы разработки, использующие стационарные ледостойкие основания, позволяющие производить круглогодично как буровые работы, так и работы по ремонту скважинного оборудования, неизбежно вызывают концентрацию добывающих скважин вокруг основания, что вызывает низкий охват залежи дренированием, соответственно, локальное понижение пластового давления и по-

вышение вероятности ускоренного продвижения воды к забоям скважин.

Увеличение степени дренирования за счет применения скважин с большим отходом от устья, вызывает увеличение объемов и стоимости буровых работ, а также увеличение потерь энергии при движении газа в подъемном лифте большой длины.

На рис. 1 приведены результаты расчетов для шести схем расположения 24 добывающих скважин с различными профилями. Длина горизонтального ствола в продуктивном горизонте для всех схем — 500 м, величина отхода забоя от проекции устья составляет соответственно 1,5, 2, 3 и 3,5 км для вариантов 1–4, вариант 5 — комбинированный (отходы 1,5, 2 и 3,5 км), а в варианте 6, предполагающем использование ПДК и обеспечивающем максимальную степень дренирования, характеристики скважин аналогичны варианту 1.

Как и следовало ожидать, шестой вариант с наиболее равномерным распределением скважин по площади месторождения обеспечивает наибольший накопленный отбор газа за 30 лет разработки.

Необходимо отметить, что данный результат был получен для детерминированной геологической и фильтрационной модели, исходной информацией для которых служили результаты испытаний четырех разведочных скважин, находящихся на расстоянии 5–7 км друг от друга, и интерпретации 3D-сейсмике.

При этом для получения минимального расхождения между результатами испытаний разведочных скважин и расчетными парами значений (дебит газа — депрессия) величина латеральной проницаемости во всех 11 слоях принималась на уровне 20% от величины  $K_x = K_y$ , принятой в геологической модели, а коэффициент анизотропии  $K_z/K_x = 0,02$ .

Однако любая геологическая модель неоднозначна: может существовать несколько вариантов геологической модели, согласующихся с исходными данными. При этом практически единствен-

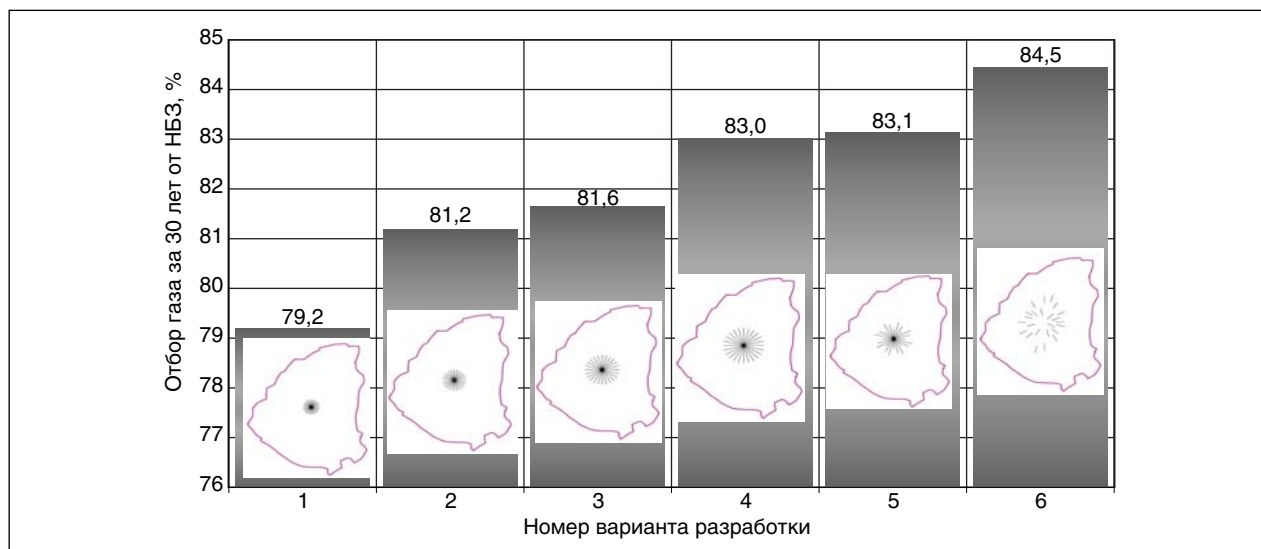


Рис. 1. Сравнение величин отбора газа от НБЗ за 30 лет эксплуатации месторождения при различных системах разработки

ным критерием выбора (отбраковки) вариантов геологической модели является их способность обеспечить совпадение с историей разработки при гидродинамическом моделировании [2].

Но на этапе создания модели месторождение находится в начальной стадии разработки, поэтому получение необходимой стохастической информации о плотностях распределения вероятностей для технологических параметров не представляется возможным (число точек и замеров параметров недостаточно для статистически обоснованных выводов).

По сравнению с вкладами различных неопределенных геологических параметров в общую

неопределенность предполагаемого отбора, вклад от возможного изменения проницаемости коллектора имеет наибольшее значение. При расчете показателей разработки для определенной схемы размещения скважин (варианта разработки) с детерминированной величиной проницаемости коллектора любое изменение величины проницаемости (безразлично, уменьшение или увеличение) для одной и той же величины запасов приводит к значительному изменению динамики отбора газа и обводнения скважин.

На рис. 2 приводится распределение величины латеральной проницаемости залежи по

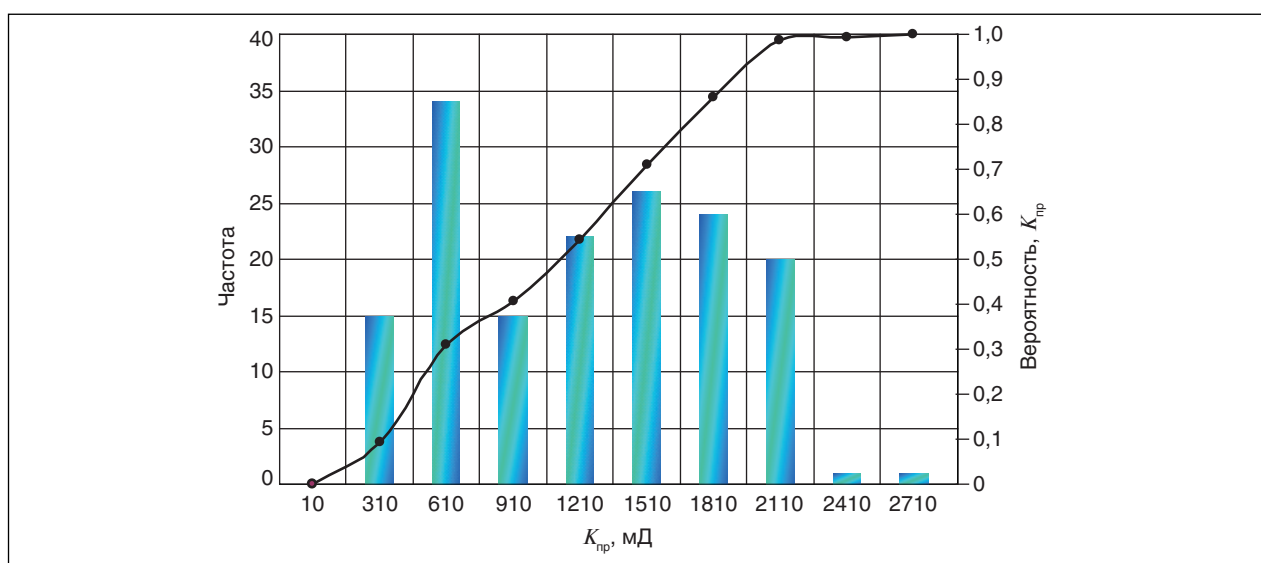


Рис. 2. Распределение проницаемости по результатам исследования керна четырех разведочных скважин (158 измерений)

результатам исследования керна четырех разведочных скважин.

Статистическая обеспеченность даже в максимумах распределения дает погрешность более чем  $\pm 20\%$ , а проницаемости, полученные в результате гидродинамических исследований скважин, составляют от 200 до 400 мД, т. е. величина проницаемости, полученная в результате исследований керна,кратно превосходит значения проницаемости, вычисленные по ГДИ.

Объем части пласта, из которой отбирается керновый материал, подвергаемый лабораторным исследованиям, находится в диапазоне от 0,00004 до 0,00016% от объема пласта даже при длительной эксплуатации месторождения [2]; геофизические исследования и гидродинамические испытания разведочных скважин также несут информацию лишь о незначительной части продуктивного пласта. Поэтому оценка возможности достижения проектной величины такого, например, важнейшего параметра, как величина отбора газа за определенный срок разработки, требует большого количества расчетных «испытаний» (метод Монте-Карло) данной схемы разработки месторождения при различных возможных комбинациях распределений, по крайней мере, важнейших параметров, определяющих процессы фильтрации и отбора флюидов.

Однако необходимость расчета методом Монте-Карло большого количества реализаций для получения достаточной статистической обеспеченности результата (сотни, а лучше тысячи реализаций), при времени расчета каждой (для данной модели около часа) делает использование фильтрационной модели для подобных задач достаточно сложным. Кроме того, желательна генерация нескольких «равновероятных» альтернативных вариантов геологической модели пласта, согласованных с сейсмическими и промысловыми данными, что также требует значительных затрат времени [3].

Поэтому при недостатке исходной информации, требуемой для проведения детального статистического моделирования, можно использовать анализ чувствительности к возможному изменению наиболее критичных параметров относительно величин, принятых при проектировании разработки месторождения, т. е. рассчитать небольшое количество реализаций, отличающихся значительным (в разы) изменением параметра, с дальнейшей аппроксимацией полученных величин во всем исследуемом диапазоне.

Для оценки чувствительности величины отбора газа за 30 лет разработки  $Q_{30}^N$ , где  $N$  — номер варианта, к возможному изменению

проницаемости была проведена серия расчетов для вариантов расположения скважин 1 и 6 по следующей схеме: для каждого из четырех значений коэффициента изменения латеральной проницаемости  $K_x$  (0,1; 0,2; 0,4; 0,8) производились расчеты динамики добычи при коэффициентах анизотропии  $K_z/K_x$  (0,1; 0,02; 0,004). Таким образом, были получены наборы из 12 реализаций для вариантов 1 и 6 и построены соответствующие функции  $Q_{30}^N(K_x, K_z/K_x)$  — рис. 3.

При детерминированном расчете (см. рис. 1) вариант 6 имеет явное преимущество перед вариантом 1, обеспечивая накопленный отбор газа  $Q_{30}^6$  на  $\sim 5,3\%$  более. Однако при возможном изменении проницаемости и анизотропии продуктивного пласта величина  $Q_{30}^6$  показывает большую чувствительность к изменению проницаемости и анизотропии, чем  $Q_{30}^1$ . То есть при расположении скважин по круговой батарее накопленный за период разработки отбор газа меньше зависит от возможных вариаций проницаемости, чем при более или менее равномерном распределении скважин по площади месторождения.

Несмотря на возможность достижения больших, чем в варианте 1, накопленных отборов газа при реализации высоких проницаемостей пласта  $K_x \geq 0,7$ ,  $K_z/K_x \geq 0,1$ , линии равных значений  $Q_{30}^6$  показывают более высокую степень изменчивости для малопроницаемых, но более вероятных реализаций  $K_x \geq 0,4$ ,  $K_z/K_x \leq 0,05$  (см. рис. 3). Более детально поведение функции отбора от проницаемости для фиксированных значений коэффициента анизотропии приведено на рис. 4.

Из рис. 3, б, видно, что при реализации высокой степени вертикальной анизотропии и величине латеральной проницаемости менее 0,35 от принятой в модели вариант с размещением скважин по круговой батарее имеет заметное преимущество по сравнению с вариантом, обеспечивающим дренирование большей площади залежи. Это связано, в основном, с особенностью модели — в купольной части залежи в пределах радиуса  $\sim 3$  км проницаемость на 35–40% выше, чем на периферии. Однако при реализации анизотропии на уровне  $>0,02$  размещение скважин по варианту 6 обеспечивает большие отборы газа.

При реализации высокой латеральной проницаемости (0,5 от принятой в модели и выше), наблюдается уменьшение различий в уровнях отбора газа для вариантов 1 и 6 (рис. 4, б, в). Это связано с более высоким темпом обводнения добывающих скважин при размещении их по ва-

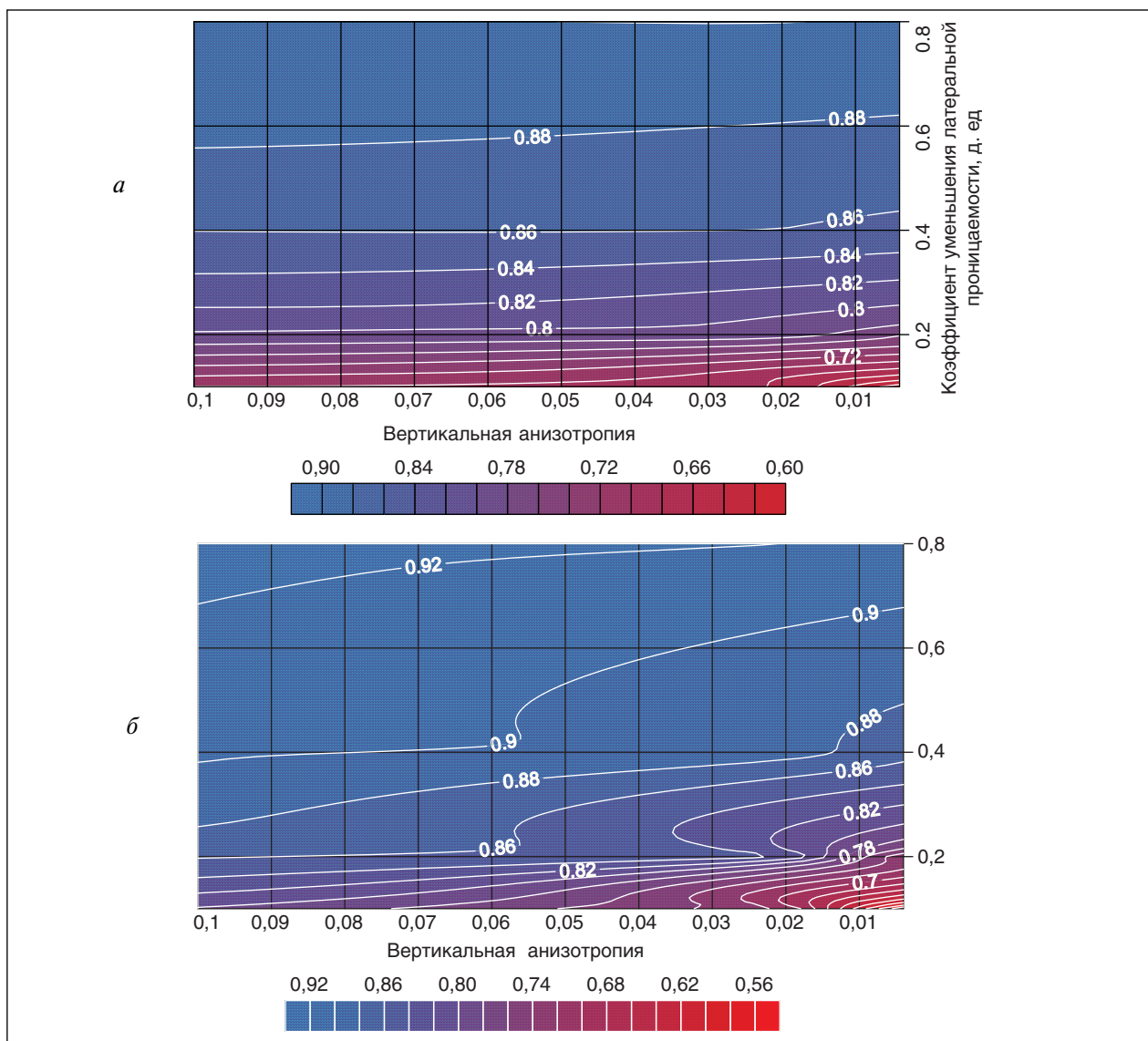


Рис. 3. Распределение накопленного отбора газа в зависимости от параметров фильтрационной модели для схемы размещения скважин по варианту 1 (а) и 6 (б)

рианту 6, поскольку вариант 1 предусматривает размещение скважин в границах 50-метровой изопакиты, а в варианте 6 часть скважин находится в пределах 40-метровых толщин, соответственно, на 10 м ближе к ГВК.

### Выводы

Геологическая и фильтрационная модели месторождения создавались на основе информации, полученной из результатов исследований 4 разведочных скважин, находящихся на значительных расстояниях (5–7 км) друг от друга. Поэтому зональная неоднородность модели в пределах меньших расстояний (~3 км) относительно невелика. Это приводит к более высокой чувствительности показателей разработки к изменениям

параметров модели для варианта с равномерным размещением скважин (максимальное расстояние между скважинами ~12 км) по сравнению с батарейным размещением (максимальное расстояние между скважинами 3 км).

При реализации в реальности высоких уровней вертикальной анизотропии  $K_z/K_x \leq 0,01$  вариант 6 не имеет преимуществ по уровню накопленного отбора газа по сравнению с вариантом 1. Этот результат фактически не зависит от реализации величины латеральной проницаемости в принятом диапазоне ее изменения (0,1–0,8).

В случае если вертикальная анизотропия  $K_z/K_x \geq 0,02$  вариант 6 имеет заметные преимущества перед вариантом 1 при реализации малых

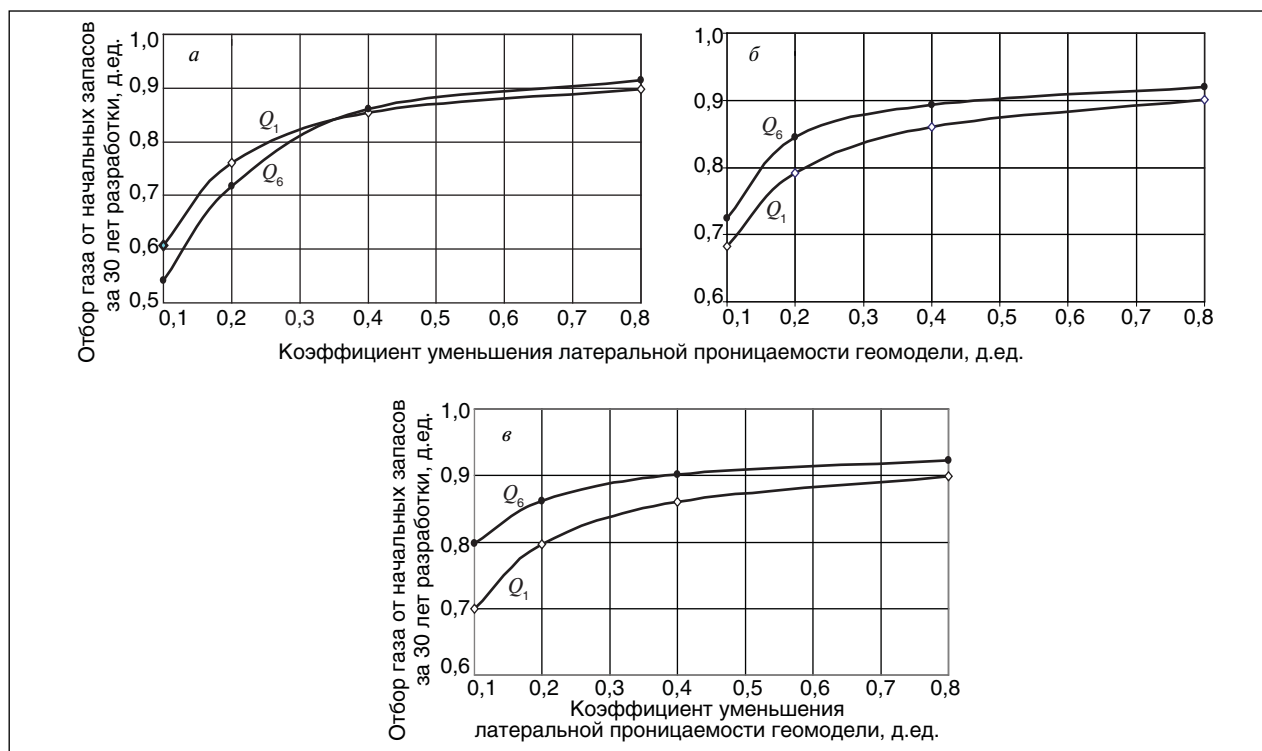


Рис. 4. Сравнение величин отборов газа при изменении латеральной проницаемости для вариантов размещения скважин 1 и 6 при различных коэффициентах анизотропии:  $a$  — 0,004;  $b$  — 0,02;  $v$  — 0,1

значениях латеральной проницаемости (0,1–0,5). С увеличением проницаемости разница в накопленной добыче между вариантами падает

за счет более быстрого обводнения скважин в варианте 6 (меньшие расстояния от забоев скважин до ГВК).

#### Литература

1. Семенов А. М. К проблеме обоснования рациональных технико-технологических решений при освоении газовых месторождений в акватории Обской и Тазовской губ // сб. «Состояние и перспективы освоения морских нефтегазовых месторождений». -М.: ВНИИГАЗ, 2003.
2. Регламент по созданию постоянно действующих геолого-технологических моделей нефтяных и газонефтяных месторождений. РД 153–39. 0–047–00.
3. Семенов А. М. Применение метода Монте-Карло для оценки геолого-технологических рисков при проектировании разработки газовых месторождений // Основные проблемы и задачи дальнейших работ по поиску, разведке и разработке морских месторождений нефти и газа. — М.: ВНИИГАЗ, 2002.

**Вниманию специалистов!**

**М. М. Элланский, Цзинь Чжицзюнь, Г. Качофа**

#### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОИСКОВО-РАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ НА НЕФТЬ И ГАЗ**

Рассматриваются методы моделирования поисково-разведочных работ на нефть и газ как целостной единой системы. В эту систему входят следующие подсистемы: количественный прогноз ресурсов нефти и газа, создание систем поисковых и разведочных скважин, прогноз процедуры открытия новых залежей по величине их запасов, динамика поисково-разведочного процесса, геолого-экономическая оценка эффективности поисково-разведочных работ с учетом геологических и экономических рисков. Показывается, что моделирование поисково-разведочного процесса необходимо как для планирования поисково-разведочных работ на нефть и газ, так и для управления этими работами.

**М.: Издательство «Техника», 2007. — 160 с.**