

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№2⁽⁶¹⁾ 2009

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

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

М. И. Левинбук, В. П. Кочикян, А. А. Штина

О НЕКОТОРЫХ КОНЦЕПТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМАХ
МОДЕРНИЗАЦИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ
ОТРАСЛИ В РОССИИ..... 3

ИССЛЕДОВАНИЯ

В. М. Фомин, А. Ш. Аюпов, Р. Ф. Хамидуллин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
КОАЛЕСЦЕНЦИИ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ
И ОБЕССОЛИВАНИИ НЕФТИ 12

В. В. Скудин, Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров,
С. Г. Стрельцов

ВЛИЯНИЕ МЕМБРАННОГО ЭФФЕКТА
НА КИНЕТИКУ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА
В ПРОПИЛЕН В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕН-
КЕРАМИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА 21

А. М. Киямова, Г. П. Каюкова, В. И. Морозов,
Г. В. Романов

ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТЕЙ
НА ПОЗДНЕЙ СТАДИИ РАЗРАБОТКИ ПРОДУКТИВНЫХ
ПЛАСТОВ РАЗНОВОЗРАСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ 27

В. В. Кадет, П. С. Корюзлов

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА
В ТОНКОЙ ЩЕЛИ 36

А. Н. Козинцев

ПОЛУЧЕНИЕ ЙОДА
ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД..... 41

ГЕОЛОГИЯ

М. Р. Шакиров

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ
АНОМАЛИЙ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ..... 43

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

В. Д. Лысенко

КАК РАДИКАЛЬНО УВЕЛИЧИТЬ ДОБЫЧУ НЕФТИ
И НЕФТЕОТДАЧУ ПЛАСТОВ 46

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

ОБ ОПТИМИЗАЦИИ РАДИУСА ОТХОДА
ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН
НА МОРСКОМ ГАЗОВОМ
МЕСТОРОЖДЕНИИ 49

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

С. В. Дейнеко

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ НАДЕЖНОСТИ
СЛОЖНЫХ СИСТЕМ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ
НА СТАДИИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ 52

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В. А. Бузановский

ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ
СИСТЕМА СОСТАВА И СВОЙСТВ
ПРИРОДНОГО ГАЗА 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

№2⁽⁶¹⁾ 2009

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

О некоторых концептуальных проблемах модернизации нефтеперерабатывающей отрасли в России

М. И. Левинбук, В. П. Кочикян, А. А. Штина
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
МГУ им. М. В. Ломоносова

Для адаптации к современным экономическим, экологическим реалиям российской нефтепереработки потребуются серьезные усилия и в направлении коренной модернизации производственных мощностей, и в создании новых продуктов, отвечающих международным требованиям по качеству. Государство только начинает осознавать необходимость подобных изменений, еще не разработаны четкие механизмы перевода нефтеперерабатывающих заводов на новый уровень производства. Поэтому частые компании должны сами брать инициативу в свои руки. Однако для этого, прежде всего, необходимо понимание основных тенденций развития мировой и отечественной нефтеперерабатывающей промышленности.

Одними из основных показателей эффективности любого промышленного предприятия являются уровень прибыли и рентабельность производства. Традиционно для повышения уровня этих показателей требуются увеличение объемов производства, повышение качества производимых продуктов, появление новых рынков сбыта. Нефтеперерабатывающие предприятия не являются исключением. Для их эффективного функционирования специалистам необходимо учитывать изменения спроса на продукты нефтепереработки, норм экологического законодательства, изменения качества поставляемого сырья на НПЗ, а также передовые достижения в области технологий переработки исходного сырья для корректировки стратегий своих компаний и принятия актуальных бизнес-решений.

На сегодняшний день существует ряд проблем в области нефтепереработки, от решения которых на каждом отдельно взятом НПЗ зависит в конечном счете перспектива дальнейшего развития всего предприятия.

В последние годы на первое место выходит проблема постепенного истощения разведанных месторождений нефти. Так, например, на месторождениях Западной Сибири темпы добычи нефти снизились с 8% в 2000 г. до 2,1% в 2006 г., и по прогнозам продолжают снижаться до 1,5% в 2008–2010 гг. [1]. Обоснованные опасения вызывает и тот факт, что за последние 10 лет из недр

России извлечено 3,3 млрд т нефти, а прирост разведанных запасов составил лишь 2,7 млрд т. При этом большая часть прироста запасов была получена геологоразведкой уже на ранее выявленных месторождениях [2].

Это связано в первую очередь с тем, что доля нефтяных месторождений, явно не подходящих под традиционные технологии законтурного заводнения, широко используемые для добычи нефти, в России превысила 60%. Для освоения новых более эффективных технологий (например, более производительной технологии гидроразрыва пласта, технологии закачки в обводненные пласты полимер-дисперсных систем, технологии закачки углекислого газа) и разведки новых месторождений необходимы значительные инвестиции в размере до 11 млрд долл. в год [1], или 14,62 долл./барр. Для поддержания же существующего уровня добычи в соответствии с утвержденной Правительством РФ «Энергетической стратегией до 2020 г.» потребуется порядка 900 млрд долл. до 2030 г. (или 41 млрд долл. в год) [3].

Необходимо отметить, что в реальных мировых ценах средняя себестоимость добычи нефти в России (10–16 долл./барр. на действующих месторождениях, 22–26 долл./барр. на новых месторождениях) превышает себестоимость добычи нефти в странах Персидского Залива (2–5 долл./барр.) в 3–4 раза, а в сравнении с районом Северного моря в 2 раза [4]. При этом отсутствие сегодня (рис. 1) необходимых инвестиций в разведку и разработку новых месторождений, а также существующая практика добычи нефти существенно увеличивают размеры инвестиций и эксплуатационных затрат отрасли, что значительно снижает ее будущую инвестиционную привлекательность. Увеличению размера затрат, а значит, и себестоимости нефти способствует и тот факт, что стоимость транспорта нефти в России в 2–4 раза выше ближневосточной или Норвежской (для сравнения в России средняя дальность доставки нефти составляет 2000–3000 км, а в Ливии — 600 км).

Поэтому уже сегодня государству необходимо разработать комплекс мер, позволяющих регулировать соотношение объемов добычи и запасов

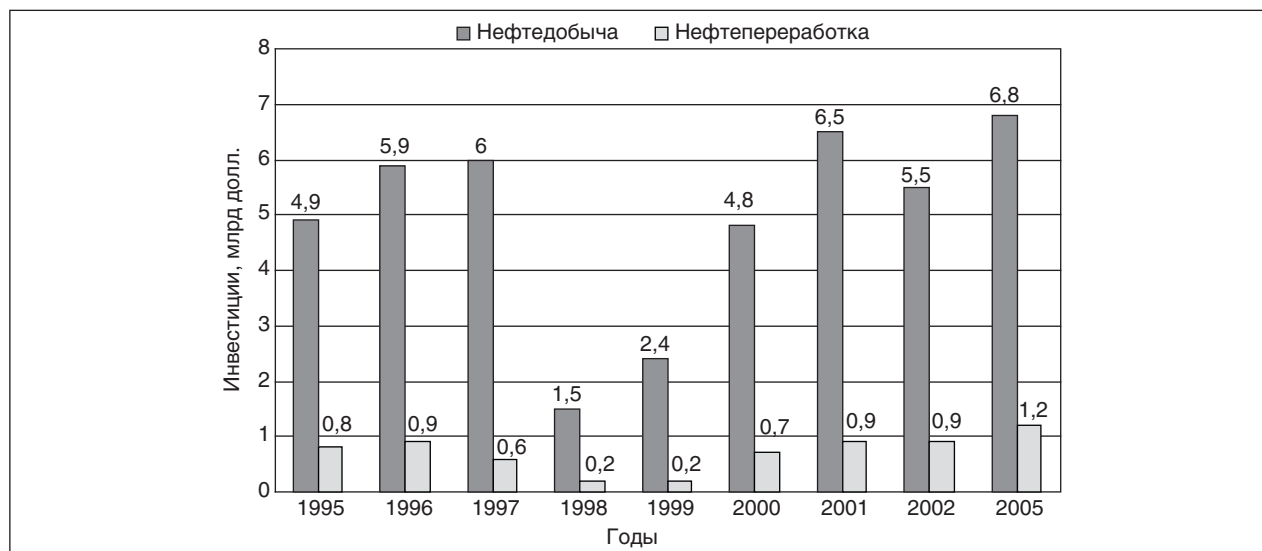


Рис. 1. Объем инвестирования в нефтедобычу и нефтепереработку в России

нефти в России и обеспечивающих применение нефтяными компаниями технологий, позволяющих с максимальной отдачей извлекать нефть из месторождений в долгосрочной перспективе (средний коэффициент нефтеотдачи нефтяных скважин в России составляет 0,35–0,5).

Второй не менее значимой тенденцией развития мировой нефтеперерабатывающей отрасли является изменение структуры спроса на рынке нефтепродуктов (рис. 2).

Так, во многих европейских странах спрос на печное топливо упал из-за того, что в значительной части оно было заменено природным газом, а печное топливо, технические условия на которое менее жестки, чем на дизельное топливо, было естественной областью применения для легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК). Аналогичным образом падает спрос на топочный мазут, вследствие этого еще одна область экономически выгодного применения ЛГКК — в качестве корректора вязкости — становится бесперспективной.

Основной причиной замены мазута природным газом на европейских электростанциях стало принятие Киотского протокола, в соответствии с которым в Европе должны быть сокращены выбросы парниковых газов (прежде всего CO₂) на 5,2% от уровня 1990 г. (или на 124 млн т/год).

В свою очередь, потребление дизельного топлива во всех странах продолжает расти (рис. 3). Так, например, спрос на дизельное топливо составляет 40–45% [5] от общего спроса на нефтепродукты.

Из рис. 3 также видно, что вторым по величине спроса продуктом, производимым на НПЗ мира, является автомобильное топливо. Наименее востребованным на рынке нефтепродуктов является тяжелый газойль (мазут). На рис. 4 приведен прогноз изменения объемов продаж средних дистиллятов по сравнению с бензином в различных регионах мира в течение ближайшего десятилетия. Ожидается, что спрос на дизельное топливо и бензин в странах Северной Америки

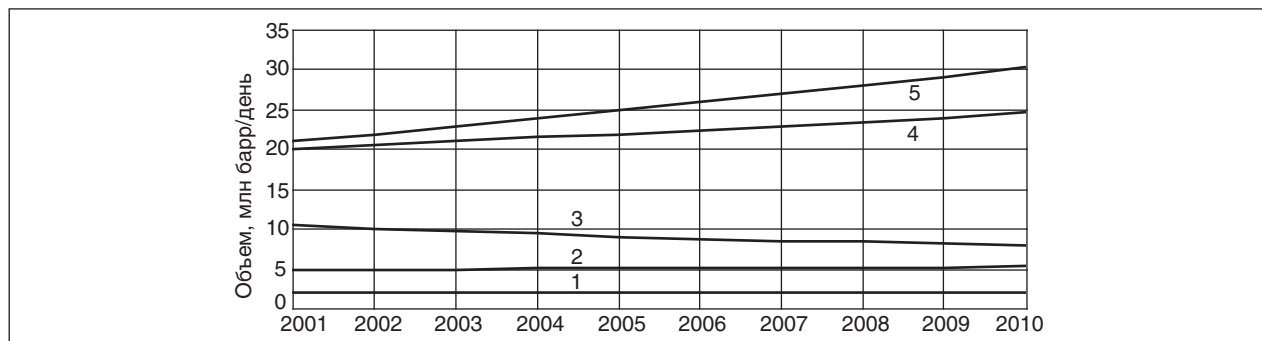


Рис. 2. Прогноз мировой потребности в нефтепродуктах: 1 — керосин; 2 — реактивное топливо; 3 — печное топливо; 4 — бензин; 5 — дизельное топливо

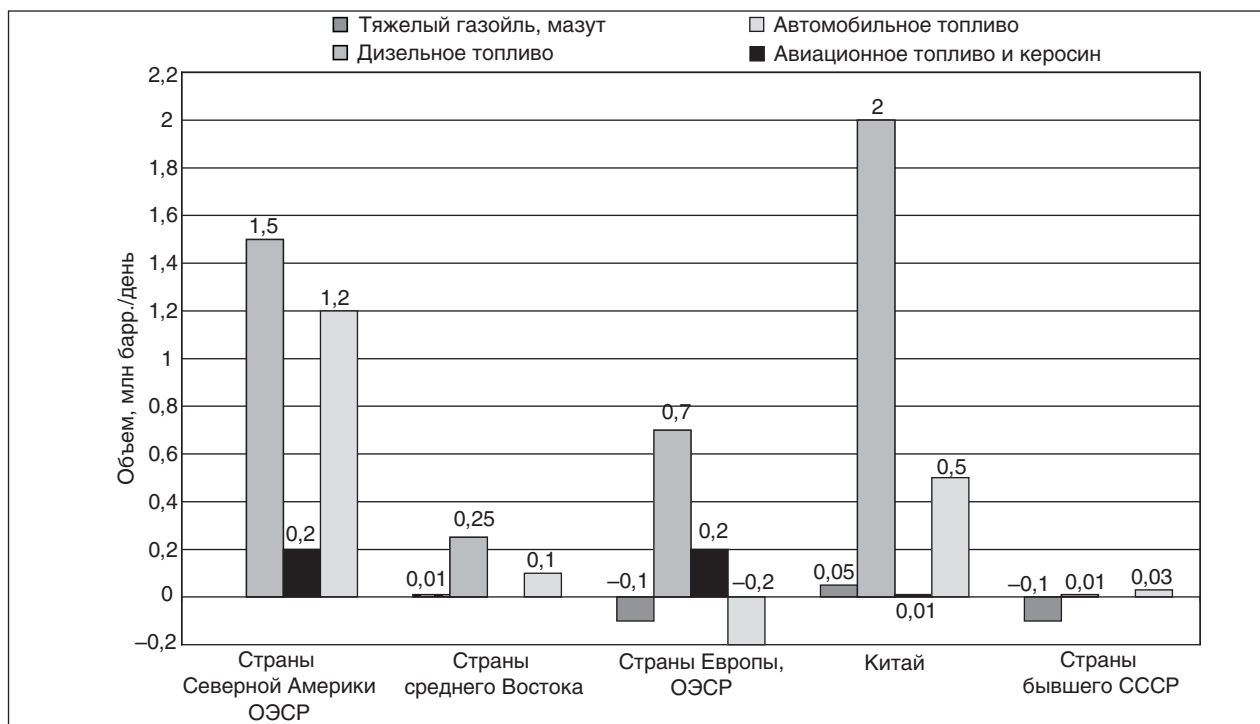


Рис. 3. Динамика спроса на основные виды нефтепродуктов в мире в 2006 г.

будет расти примерно равными темпами, а в Азиатско-Тихоокеанском регионе спрос на дизельное топливо будет расти несколько быстрее. В Европе же согласно приведенным данным темпы роста объема продаж на дизельное топливо будут значительно опережать темпы роста объемов продаж на бензин.

Таким образом, основной проблемой, стоящей перед НПЗ, является увеличение объемов выпускаемого дизельного топлива с одновременным снижением доли топочного и других видов мазута и без увеличения объемов производства бензина.

Третьим ключевым фактором развития нефтеперерабатывающей промышленности является постоянное повышение стандартов качества на моторные топлива (табл. 1). В связи с этим на НПЗ необходимо постоянно модернизировать производственные мощности, разрабатывать новые технологии, позволяющие производить максимальное количество высокостойких продуктов, прежде всего дистиллятных топлив и автомобильных бензинов.

Однако проблема повышения качества производимых нефтепродуктов осложняется постепенным сокращением поставок на НПЗ так



Рис. 4. Прогноз соотношения объемов продаж дизельного топлива по сравнению с бензином

Табл. 1. Стандарты качества на моторные топлива

Показатель	Euro-2	Euro-3	Euro-4	Euro-5	Класс 2	Класс 3	Класс 4	Класс 5
Автомобильный бензин								
Октановое число по исследовательскому методу, не менее	92 (95)	95 (98)	95 (98)	95 (98)	92	95	95	95
Содержание:								
бензола, % об., не более	5	1	1	1	5	1	1	1
серы, ppm, не более	500	150	50	10	500	150	50	10
аренов, % об., не более	42	35	30	30	–	42	35	35
олефинов, % об., не более	–	18	14	14	–	18	18	18
кислорода, % мас., не более	–	2,3	2,7	2,7	–	2,7	2,7	2,7
Давление насыщенных паров, кПа, не более	60	60	60	60	–	Летний период 45–80 Зимний период 50–100		
Дизельное топливо								
Цетановое число, не менее	49	51	51	54 (58)	45	51	51	51
Содержание:								
серы, ppm, не более	500	350	50-10	10	500	350	50	10
полиароматических углеводородов, % мас. не более	–	11	11	(2)	11	11	11	11
Наличие общих присадок	–	Да	Да	Да	–	–	–	–

называемой легкой нефти. Связано это не только с сокращением запасов этого вида нефти, но и с высокой ее стоимостью (см. рис. 4).

Анализ вышеприведенных данных показывает, что разрыв в стоимости легкой и тяжелой нефти постоянно увеличивается. Этот разрыв будет поддерживаться ростом спроса на нефть и потребностью в легкой нефти с низким содержанием серы и тяжелых металлов со стороны НПЗ, не обладающих мощностями для переработки тяжелой нефти. Однако для большинства НПЗ мира это означает только то, что для снижения стоимости сырья (а значит, и себестоимости выпускаемой продукции) следует вкладывать средства в строительство и модернизацию ком-

плексов глубокой переработки тяжелой нефти, а по сути, мазута (табл. 2).

Из приведенных данных следует, что наиболее динамично развиваются технологии гидрокрекинга, однако наибольшее распространение в настоящее время получил процесс гидроочистки (процесс очистки сырья и нефтепродуктов под давлением водорода). Важно, что наряду с удалением серы этот процесс позволяет проводить общее облагораживание сырья и продуктов — снижение содержания азота, насыщение олефинов, гидрирование ароматических углеводородов. Вследствие этого повышается качество нефтепродуктов: в первую очередь повышение характеристик,

Табл. 2. Прогноз роста мировой производительности нефтеперерабатывающих установок, млн т/год [6]

Процесс	Факт			Прогноз			Среднегодовой темп роста (2010/2006)
	2005 г.	2006 г.	2007 г.	2008 г.	2009 г.	2010 г.	
Сырая нефть	3995,75	4065,62	4136,93	4209,20	4282,90	4358,04	101,75%
Вакуумная перегонка	1399,24	1423,82	1448,39	1473,99	1499,59	1525,70	101,75%
Коксование	222,14	228,82	234,99	241,68	248,36	255,56	102,84%
Каталитический крекинг	694,63	702,30	709,97	718,12	726,27	734,42	101,12%
Риформинг	472,05	473,30	474,56	475,81	477,48	478,73	100,28%
Гидрокрекинг	282,98	298,01	314,03	330,56	348,59	367,12	105,34%
Гидроочистка	2114,30	2198,55	2286,66	2378,17	2473,06	2572,32	104,00%

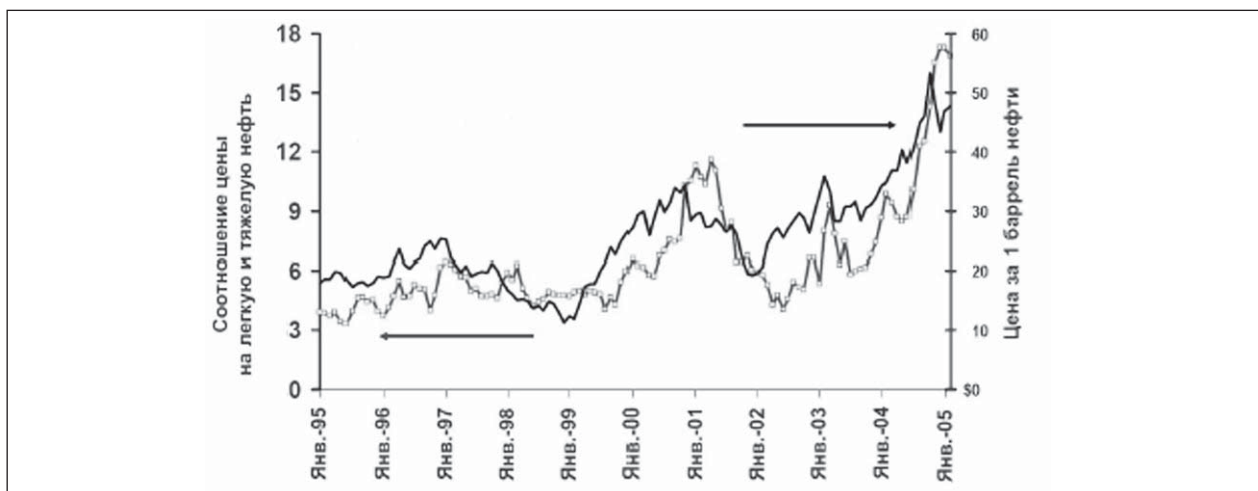


Рис. 5. Разница в мировых ценах на тяжелую (1) (запасы густых, высоковязких углеводородов, содержащие тяжелые металлы и серу) и легкую (2) нефть

связанных с горением топлива, улучшение низкотемпературных свойств средних топлив и нефтяных масел, а также снижение содержания серы и других вредных элементов во всех производимых продуктах.

Таковы общемировые тенденции развития нефтеперерабатывающей отрасли. Их необходимо учитывать при планировании структуры НПЗ, роли и направленности процессов переработки, их взаимосвязи, а также планировании направлений сбыта. Российские нефтеперерабатывающие компании не являются исключением из этого правила. Вместе с тем не стоит забывать о внутренних особенностях развития отечественной нефтепереработки.

В первую очередь следует сказать о том, что до настоящего времени сохраняется сырьевая

направленность российской экономики. Выражается это прежде всего в том, что доля добычи сырья (в данном случае нефтяного) более чем в два раза превышает долю его переработки как в целом по стране (рис. 6), так и на ведущих НПЗ (рис. 7).

Однако из анализа приведенных на рис. 6 данных следует, что в России в 2005–2006 гг. доля внутренней переработки нефти возросла на один процент, однако считать, что такой рост будет постоянным, необоснованно. Среднегодовой темп роста в 2004–2006 гг. (2003 г. — базовый) составляет 99%. Стоит отметить, что в сравнении с ведущими компаниями США и Западной Европы доля добычи в переработке в отечественных ВИНКах остается слишком высокой, о чем свидетельствуют данные рис. 7.

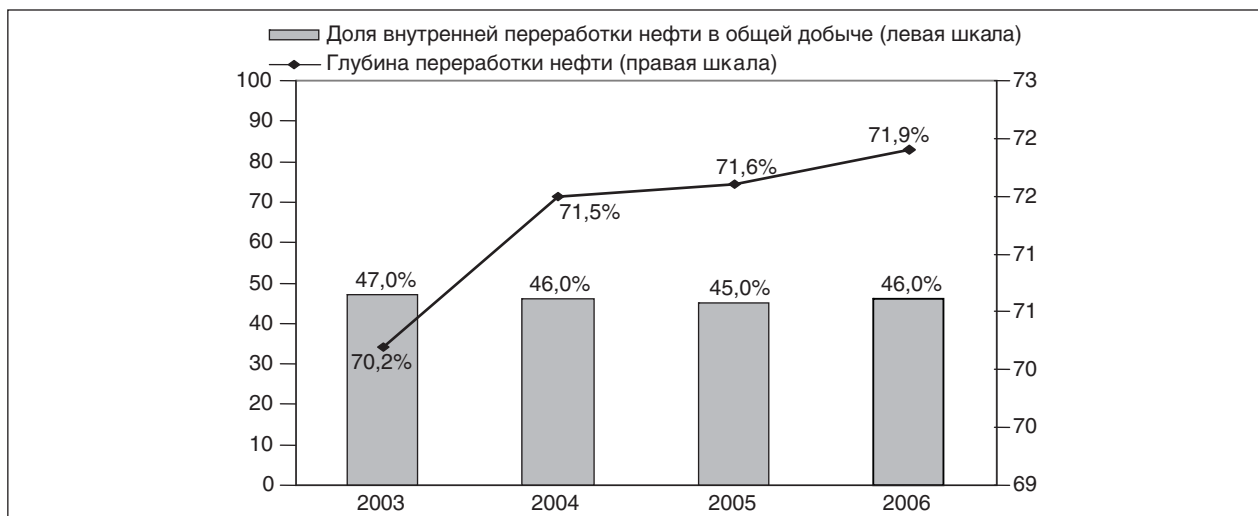


Рис. 6. Изменение доли внутренней переработки нефти и глубины ее переработки в России в 2001–2006 гг.

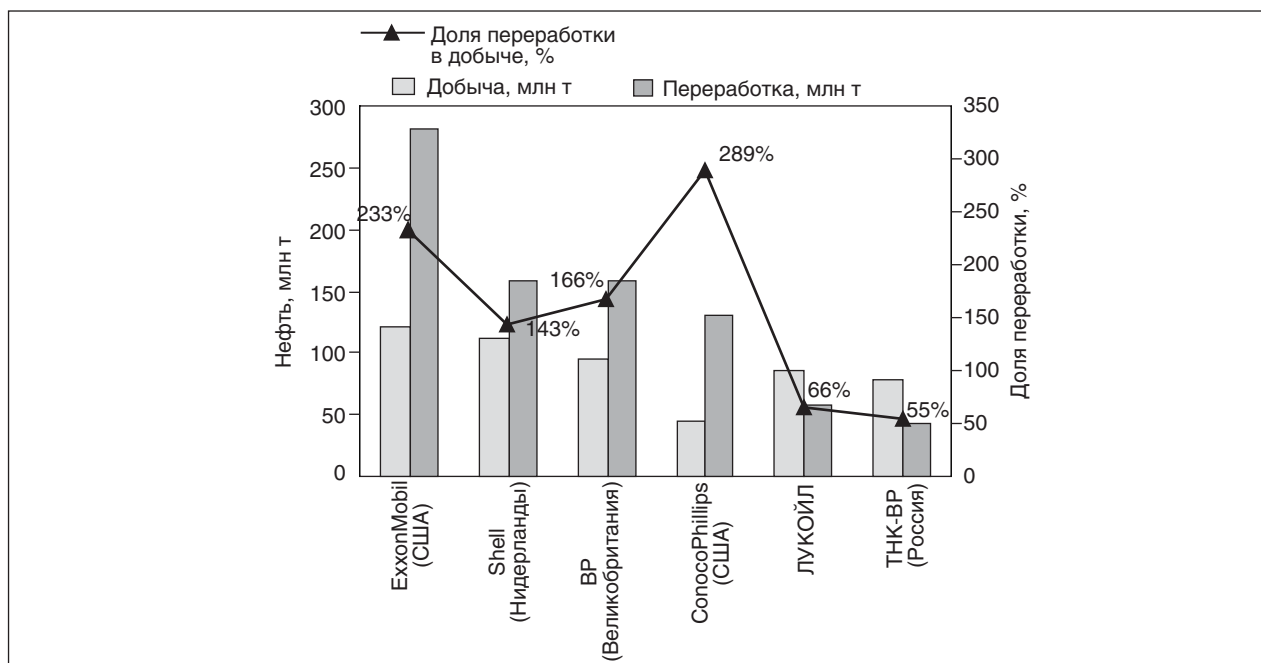


Рис. 7. Объем переработки нефти крупнейшими нефтегазовыми компаниями России и мира в 2005 г.

Причин такого отставания несколько. В первую очередь следует сказать о низком уровне развития всей промышленности в России: металлургии, электроэнергетики, машиностроения, химической промышленности и пр. Предприятия этих отраслей являются одними из основных потребителей продукции НПЗ.

Другой не менее важной причиной является сохранившийся ценовой перекокс между сырьем и продуктами его переработки на НПЗ. В годы перестройки была сформирована такая система ценообразования, которая позволяла обеспечивать высокий уровень рентабельности экспортных поставок сырья. В основе этой системы лежит «искусственно» заниженная себестоимость добычи нефти, сформировавшаяся в

результате девальвации рубля в августе 1998 г. с 6 руб./долл. до 24 руб./долл., а также легитимация различных схем налогообложения с использованием трансфертных цен и оффшорных зон. В результате российские ВИНК смогли получать сверхприбыли (рис. 8) от экспорта нефти, продажи нефтяных полуфабрикатов и тяжелых остатков фактически за счет средств государственного бюджета (уход от уплаты налогов) [7].

Более того, имеющееся на сегодня соотношение внутренних и внешних цен (благодаря поддерживаемому курсу доллара) на сырую нефть позволило ВИНК выстроить стратегию развития нефтегазового комплекса России только на экспорте сырьевых ресурсов [7]

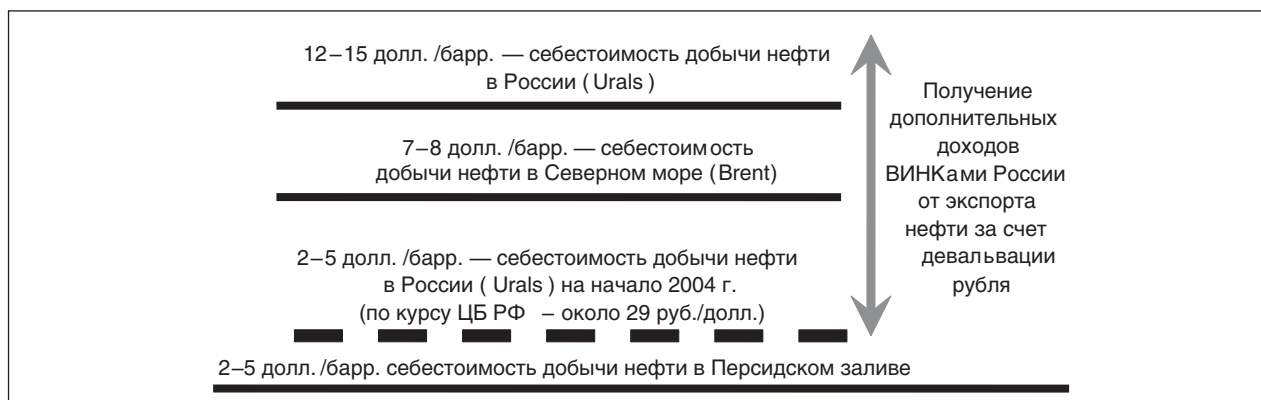


Рис. 8. Соотношение себестоимости добычи нефти в различных регионах мира

Табл. 3. Сопоставление средних мировых и внутренних российских цен на сырую нефть и основные нефтепродукты

	Российский рынок	Мировой рынок
Сырая нефть	База*	База × 2,2
Этилен и пропилен	База × 2,4	База × 5,8 Экспортируются из России в небольших количествах
Бензин Аи-95	База × 2,7	База × 2,9 (бензин европейского стандарта «Premium») Не экспортируется из России
Бензин Аи-92	База × 2,4	База × 2,4 (бензин европейского стандарта «Regular») Не экспортируется из России
Прямогонный бензин	База × 1,8	База × 2,4
Керосин	База × 2,6	База × 2,9 Не экспортируется из России
Дизельное топливо (0,2% серы)	База × 2,5	База × 2,8
Мазут	База × 0,8	База × 1,3
Битум	База × 0,7	База × 1,43 Не экспортируется из России

*База — внутрикорпоративная цена нефти российских ВИНК.

В табл. 3 наглядно показано, что экспортная цена 1 т мазута выше цены сырой нефти на внутреннем рынке (в отличие от соотношения цен на мазут и сырую нефть на внутреннем рынке). Благодаря такой «оптимизации» цен обеспечивалась высокая эффективность значительных объемов производства и экспорта мазута.

Немаловажным является тот факт, что получаемые прибыли не инвестировались в надлежащем количестве ни в развитие нефтеперерабатывающих отраслей, ни в отраслевую науку и разработку новых технологий. Более того, лишь часть средств направлялась на увеличение добычи нефти. Остальной же капитал вывозился из страны.

Понятно, что такая «стратегия» не отвечает описанным выше перспективным потребностям мирового рынка и ведет экономику России в тупик.

Именно поэтому на сегодняшний день проблема изменения структуры производства в пользу увеличения доли высокооктановых продуктов и сокращения доли тяжелых остатков является более, чем актуальной. Подтверждением этому служат данные государственных органов, согласно которым количество автомобилей в России возрастет к 2015 г. на 70%, до 42–47 миллионов единиц. Причем основным фактором роста станет почти трехкратное увеличение числа иномарок. Это, в свою очередь, станет причиной 50%-ного роста потребления автобензинов, в особенности высокооктановых, до 32–38 млн т. В настоящее же время в России общий объем бензинового фонда составляет 31, 9 млн т в

год, октановое число производимого топлива в среднем равно 82 (при необходимом 90–92).

В пользу необходимости развития нефтеперерабатывающих мощностей говорит и тот факт, что согласно Постановлению Правительства № 609 с января 2010 г. Россия перейдет на потребление (а следовательно, и производство) топлива, соответствующего стандарту Евро-4 (класс 4). Это означает, что к 2010 г. производство низкооктановых (76 и 80) сортов должно быть полностью прекращено.

Еще одной причиной отставания нефтеперерабатывающей промышленности России является высокая степень износа основных фондов, составляющая до 80%, а также использование устаревших энергоемких, экологически вредных и экономически несовершенных технологий. Удельный расход энергоресурсов на действующих российских заводах в 2–3 раза превышает зарубежные аналоги. Следствие этого — высокая материалоемкость и низкая рентабельность отечественных НПЗ.

В результате этого некоторые НПЗ постепенно начинают осуществлять реконструкцию своих производственных мощностей, строительство новых комплексов глубокой переработки исходного сырья.

Объем капитальных вложений варьируется от 15 до 140 долл на 1 т сырой нефти в зависимости от мощности НПЗ и выбранной программы модернизации [8].

Цели таких технических и технологических преобразований различны и зависят от условий функционирования отдельно взятого НПЗ. Среди основных задач отметим следующие: увеличение

Табл. 4. Пророст выпуска светлых нефтепродуктов и сокращение объемов выхода мазута в результате ввода новых комплексов глубокой переработки нефти на российских НПЗ (тыс. т в год)

Нефтяная компания	Нефтепродукты				
	Нафта	Автомобильное топливо	Реактивное топливо	Дизельное топливо	Мазут
«ЛУКОЙЛ», Пермь	+365			+1382	-1850
«Славнефть», Ярославль	+400		+254	+665	-1448
ТНК-ВР, Рязань	+151	+1234		+504	-2034
«ТАИФ», Нижнекамск		+431			-636
Всего	+916	+1665	+254	+2551	-5968

объемов первичной переработки (Ухтинский НПЗ, ЛУКОЙЛ) и совершенствование глубокой переработки (Одесский НПЗ, ЛУКОЙЛ), повышение качества (Ачинский НПЗ, Юкос) и расширение номенклатуры выпускаемой продукции (переход на производство бензинов марки ЭКТО компании ЛУКОЙЛ). Кроме решения производственных задач, в процессе модернизации заводов достигается снижение эксплуатационных расходов (Куйбышевский НПЗ, Юкос), безвозвратных потерь (ООО «Афипский НПЗ»), рост чистой прибыли (Омский НПЗ, ОАО «Сибнефть»). Более того, улучшается экологическая ситуация в регионах благодаря снижению выбросов (Хабаровский НПЗ) и использованию технологий очистки воды (Сызранский НПЗ, Юкос) в результате перевода предприятий на глубокую переработку исходного сырья.

Следует, однако, отметить, что неотъемлемой частью почти всех программ модернизации НПЗ является изменение структуры производимых продуктов (табл. 4).

Однако, несмотря на такую положительную динамику, объем производства мазута в России почти в два раза превышает производство автомобильных бензинов (рис. 9). Среднегодовые темпы роста в производстве бензина и топочного мазута в период с 2003 по 2006 г. (2002 г. базовый) равны между собой и составляют 103%. Аналогичные показатели по дизельному топливу и первичной переработке составляют, соответственно, 105% и 104%. То есть можно говорить о несоответствии структуры производимой в России продукции требованиям мирового и отечественного спроса на нефтепродукты.

Таким образом, анализ текущей ситуации на мировом рынке нефтепереработки позволяет сделать следующие выводы:

1) все большую долю спроса на продукты переработки будут составлять незаменимые виды топлива для транспорта: бензины, дизельное топливо, авиационное топливо;

2) спрос на тяжелые продукты — топочный мазут и печное топливо — будет продолжать

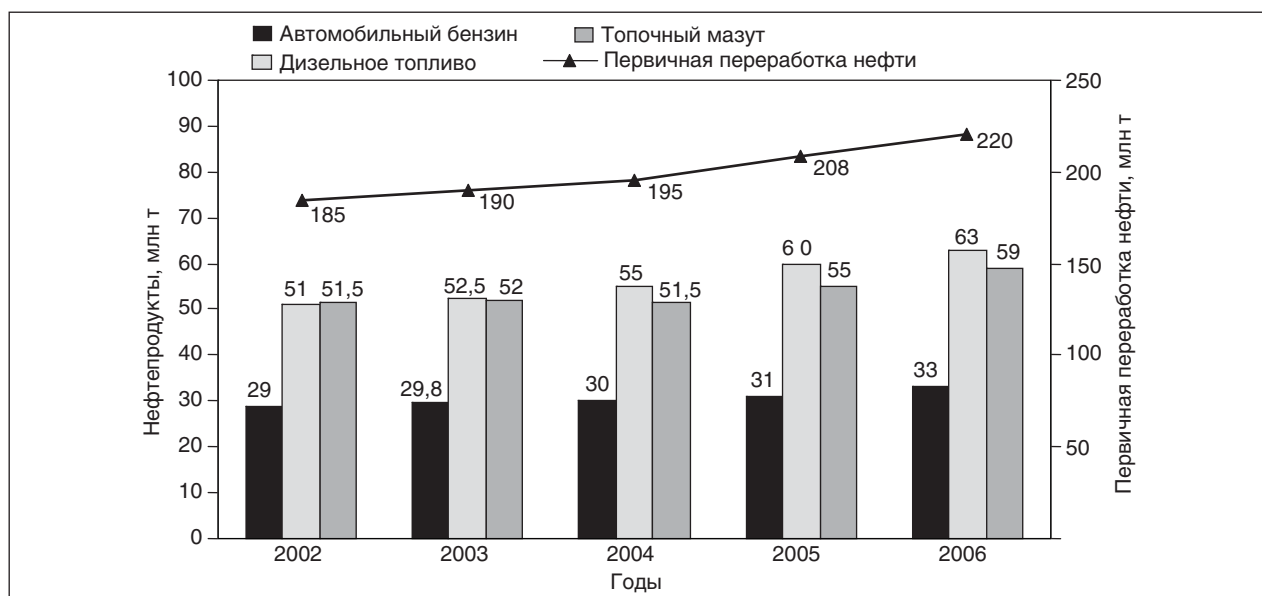


Рис. 9. Основные показатели нефтепереработки в России в 2002–2006 гг.

падать как в абсолютных показателях, так и в процентах к общему объему продукции нефтеперерабатывающей отрасли;

3) высокий уровень цен на нефть сегодня обусловлен в основном соглашениями между США и Саудовской Аравией и стимулирует нефтеперерабатывающие предприятия реализовать различные крупномасштабные инвестиционные проекты по модернизации собственного производства;

4) многие НПЗ мира предпочтут обеспечение конверсии и переход к переработке более тяжелой нефти для того, чтобы восстановить ассортимент своей продукции и воспользоваться преимуществами, которые дает переработка более дешевого сырья;

5) увеличение глубины переработки исходного (нефтяного) сырья, а следовательно, выпуск большего количества продуктов с более высокой добавленной стоимостью становится одной из основных мотивов модернизации для большинства НПЗ;

6) ужесточение экологических норм способствует активизации процессов модернизации оборудования заводов.

Для того чтобы Россия стала равноправным участником на мировом рынке нефтепродуктов, необходимо предпринять следующие шаги:

- разработать новую государственную программу развития нефтегазовой отрасли, отвечающей современным тенденциям развития мирового и отечественного рынка;

- создать справедливую политику ценообразования на нефтепродукты с целью стимулирования глубокой переработки исходного сырья;

- внедрить программу государственной поддержки НПЗ, на которых внедряются комплексы вторичной переработки нефти;

- разработать эффективную налоговую и таможенно-тарифную политику для снижения затрат при доставке сырья к местам переработки, а также при транспортировке готовой продукции;

- снизить акцизы на качественные, экологичные моторные топлива;

- усилить позиции ведущих отечественных проектных организаций за счет реорганизации рынка проектирования, в частности за счет ужесточения требований к лицензированию инженеринговой деятельности в России.

Осуществление этих мероприятий позволит производить новые качественные продукты и расширить структуру экспорта, увеличить объем налоговых сборов, создать дополнительные рабочие места, будет способствовать развитию науки и новых технологий, сделает востребованной деятельность научных институтов. Развитие перерабатывающих отраслей промышленности также позволит насытить внутренний рынок продуктами собственного производства и совместно с социальными программами в области образования, медицины, науки сделает экономику России более сильной и устойчивой к изменениям во внешней среде, в том числе к возможным колебаниям мировой цены на нефть.

Литература

1. *Leblond D.* IEA releases WEO in 'extremely unsettling environment // *Oil&Gas Journal*. — 2004, November 1. — P. 24–26.
2. *Плакин А.* — Нефть и капитал. — 2005. — №9. — С.16–18.
3. *Вахитов Г., Галлиев Р.* — Нефть России. — 2007. — №2. — С. 14–17.
4. *Хайтун А.* — Нефть России. — 2007. — №1. — С. 32–36.
5. *Metcalfe J.* — Материалы второй конференции по проблемам переработки тяжелых нефтяных остатков «Challenge of converting fuel oil into diesel».
6. *Swaty T. E.* Global refining industry trends: the present and future // *Hydrocarbon processing*. — 2005, September. — P. 35–46.
7. *Левинбук М. И., Козюков Е. А., Глаголева О. Ф. и др.* Основные тенденции развития нефтегазового комплекса России и мира: Учебное пособие. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2006. — С. 48.
8. *Левинбук М. И., Винокуров В. А., Бородачева А. В.* Основные направления модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России с учетом тенденций развития мировых рынков нефтепродуктов: Учебное пособие. — М.: Макс Пресс, 2008. — С. 26.

Использование акустических методов коалесценции при обезвоживании и обессоливании нефти

В. М. Фомин, А. Ш. Аюпов, Р. Ф. Хамидуллин
Казанский государственный технологический университет

Добываемая в настоящее время нефть содержит в своем составе большое количество воды (от 16 до 97%) и представляет собой водонефтяную эмульсию, которая имеет в своем составе высокое содержание растворенных минеральных солей, основную долю которых составляют хлориды Na, Mg и Ca (до 65000 мг/л).

Вместе с хлоридами в пластовой воде содержатся сульфаты и бикарбонаты, а кроме того, в добываемой нефти содержатся кристаллы солей, блокированные гидрофобными оболочками, структура которых состоит из смолисто-асфальтеновых веществ, препятствующих проникновению к этим кристаллам пресной промывочной воды в процессе обессоливания нефти (рис. 1).

В процессе добычи нефти и ее совместного движения с пластовой водой в стволе скважины при ее подъеме на поверхность земли и в дальнейшем при движении по технологическим трубопроводам образуются полидисперсные обратные водонефтяные эмульсии. Диаметры частиц дисперсной водной фазы находятся в широком диапазоне от 0,1 до 100 и более мкм (10^{-7} – 10^{-4} м). Как правило, эти эмульсии обладают высокой устойчивостью, т. е. способностью сохраняться в виде эмульсий в течение длительного времени. Причиной высокой устойчивости водонефтяных эмульсий (ВНЭ) является образование на поверхности капель водной дисперсной фазы со

стороны нефтяной дисперсионной среды защитных слоев из содержащихся в нефти природных стабилизаторов — нефтяных эмульгаторов. Эти защитные слои обладают высокой вязкостью, упругостью, что препятствует коалесценции сталкивающихся в процессе движения ВНЭ в различных технологических аппаратах, трубопроводах. В процессе формирования этих неструктурированных адсорбционных слоев принимают участие компоненты нефти, обладающие высокой поверхностной активностью, имеющие дифильное строение — нафтеновые и жирные кислоты, смолы, вещества с низкими поверхностно-активными свойствами — асфальтены. В формировании адсорбционно-сольватных слоев принимают участие твердые мелкодисперсные вещества органического и минерального происхождения, не проявляющие поверхностной активности, но значительно повышающие вязкость защитного слоя, играющие роль стабилизаторов эмульсии. Это высокомолекулярные парафины, церезины, порфириды, минеральные вещества. Эта защитная, бронирующая оболочка на частицах водной дисперсной фазы достигает в размере (толщине) 200–500 Å ($2 \cdot 10^{-8}$... $5 \cdot 10^{-8}$ м). Количество защитных слоев колеблется от 2 до 10.

Принято считать, что устойчивость ВНЭ зависит не только от концентрации нефтяных эмульгаторов, но и от их коллоидно-дисперсного

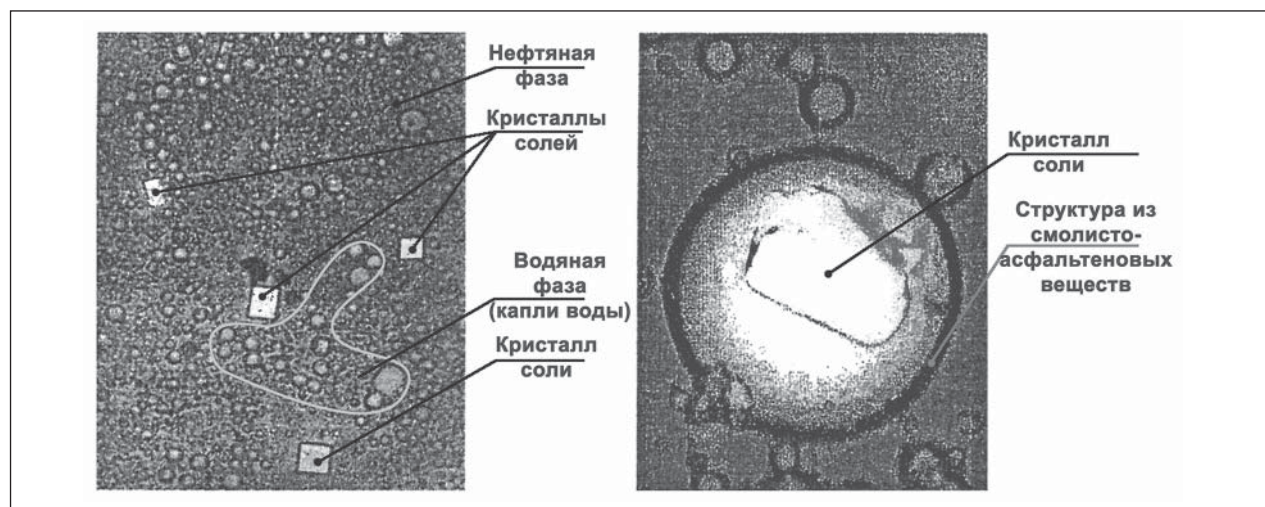


Рис. 1. Фотографии фрагментов добываемой нефти

состояния, определяемого содержанием в нефти парафиновых и ароматических углеводородов и наличием в них веществ, обладающих дефлокулирующим действием. Адсорбция эмульгаторов и стабилизаторов на границе раздела дисперсная фаза – дисперсионная среда происходит с течением времени. Со временем эти защитные, бронирующие слои гелеобразной пленки утолщаются, повышается их прочность, возрастает устойчивость ВНЭ. Эта прочная гидрофобная оболочка препятствует коалесценции частиц водной дисперсной фазы.

Природные эмульгаторы, как правило, имеют в своем составе полярные и неполярные группы, т. е. являются дифильными веществами. Дифильные молекулы эмульгатора ориентированы на межфазной границе так, что углеводородные участки направлены в дисперсионную среду, а полярные гидратированные группы – в водную дисперсную фазу. Для разрушения прочного межфазного адсорбционного слоя (оболочки), который представляет собой концентрированный гель или кристаллоподобное образование, необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер активации процесса разрушения этой оболочки. Для обезвоживания и обессоливания нефти используют различные деэмульгаторы, такие как РИК, Дефакс Б 2, Сепарол 131, Дисольван, Деэмульфер, Прогалит, Дауфакс, Кемеликс, Кродакс, СНПХ, Реалон, Девон, Нефтенол Д, ИКАП, ДИП, СОНДЕМ и многие другие.

Особенностью их использования является то, что они вводятся в водонефтяную эмульсию в очень малых количествах (0,005–0,015%). Сама по себе дозировка деэмульгаторов в таких количествах в поток водонефтяной эмульсии, движущейся по трубе, представляет известную техническую трудность, а кроме того, уже введенный в эмульсию деэмульгатор нужно равномерно распределить в объеме этой эмульсии. Это также представляет собой достаточно сложную техническую задачу.

В химической технологии для проведения процессов смешения, перемешивания, гомогенизации, растворения, диспергирования и т. д. в жидкотекучих средах достаточно долго и успешно используются различные скоростные мешалки, с различными насадками которые предотвращают образование воронок в аппаратах при высоких скоростях вращения мешалок [1–2].

К классу высокоскоростных мешалок относятся так называемые роторно-пульсационные аппараты (РПА). Частота вращения ротора РПА достигает 15000 об/мин. Эти аппараты также нашли применение в химической, фармацевти-

ческой [3] и других отраслях промышленности. Этим аппаратам посвящено достаточно много работ, это и всевозможные обзорные статьи и монографии, и патентная литература, и т. д. [4–19]. Эффективность перемешивания, растворения, гомогенизации, диспергирования в этих аппаратах значительно выше, чем в любых скоростных мешалках. Фактически эти аппараты представляют собой лопаточные машины с плохообтекаемыми лопатками, в которых концентрические (коаксиальные) ряды плохообтекаемых лопаток ротора (вращающиеся элементы аппарата) чередуются в радиальном направлении с рядами плохообтекаемых лопаток статора (неподвижные элементы аппарата). Если в лопаточных машинах, таких как турбины, насосы, компрессоры, рабочие лопатки и направляющие, спрямляющие лопатки вращающихся и неподвижных элементов машин спрофилированы специальным образом, для снижения гидравлических потерь [41–43], то в РПА эти лопатки, в огромном большинстве случаев, не профилированы. Это, по-видимому, объясняется двумя факторами, во-первых, упрощением технологического процесса изготовления РПА, так как профилированные лопатки имеющие сложную пространственную форму с входными и выходными кромками, спинкой и корытом сложны в изготовлении, во-вторых, плохообтекаемые лопатки значительно лучше перемешивают жидкотекучие среды за счет турбулизации потока жидкости, отрывных и обратных течений в аппарате. Поэтому исторически плохообтекаемые лопатки этих аппаратов иногда называют зубьями, штырями, а проточные каналы, образованные этими лопатками, называют прорезьями, радиальными прорезьями и т. д., а не «проточными каналами».

Иногда концентрический ряд плохообтекаемых лопаток с проточными каналами называют «коаксиальный цилиндр с прорезьями» или «коаксиальный цилиндр с проточными каналами». Кроме того, в химическом машиностроении высокоскоростные мешалки часто называют турбинными мешалками, хотя в лопаточных машинах есть довольно четкое их разделение на турбины. Это лопаточные машины, которые потенциальную энергию жидкости или газа преобразуют в механическую работу, во вращательное движение вала турбины и на насосы (компрессоры). Это лопаточные машины, которые механическую работу, вращательное движение вала насоса (компрессора), преобразуют в потенциальную энергию жидкости или газа.

На рис. 2 и 3 представлены продольный и поперечный (сечение А—А, рис. 2) разрезы

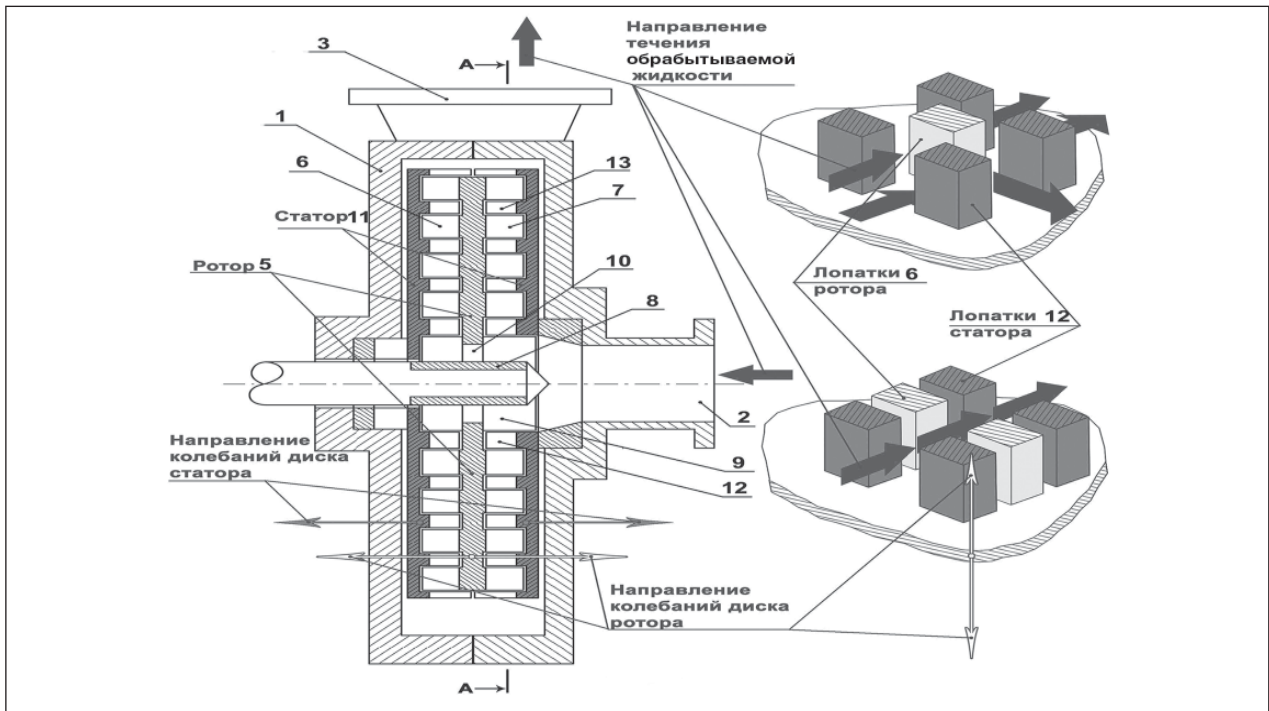


Рис. 2. Продольный разрез РПАА

РПАА. (О том, почему этот аппарат так назван, см. ниже.) Аппарат содержит корпус 1 с входным 2 и выходным 3 патрубками. В аппарате на валу 4 установлен диск ротора 5. На торцах этого диска 5 размещены концентричные (коаксиальные) ряды плохообтекаемых лопаток 6 с проточными каналами 7, отстоящих друг от

друга на некотором расстоянии. Диск ротора 5 установлен на валу 4 с помощью втулки (ступицы) 8 и упругих лопаток 9, между диском 5 и ступицей 8 имеются окна 10 для прохождения жидкотекучей обрабатываемой среды (ЖОС). В корпусе 1 с двух сторон относительно диска ротора 5 установлены диски статоров 11 на тор-

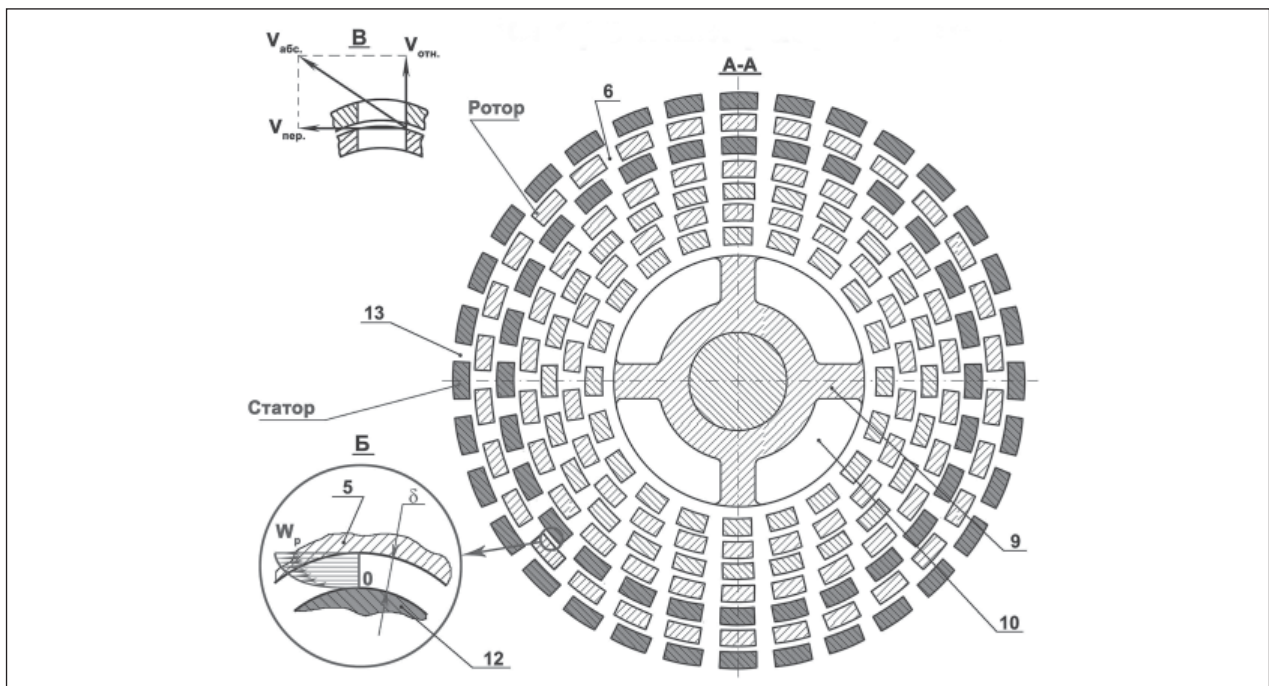


Рис. 3. Поперечный разрез РПАА

цах которых, обращенных в сторону диска ротора 5, установлены концентричные (коаксиальные) ряды плохообтекаемых лопаток 12 с проточными каналами 13. На выносных элементах Б и В рис. 3 представлены схемы скоростей течения ЖОС в проточном канале ротора и эпюра скоростей течения ЖОС в радиальном зазоре между плохообтекаемыми лопатками 6 диска ротора 4 и аналогичными лопатками 12 дисков статора 11. Принимая, что в ЖОС при ее движении отсутствует трение,

$$W_c = 0, W_p = \pi \cdot D \cdot \Omega \text{ (м/с)},$$

где W_p и W_c — соответственно скорость движения ЖОС на стенке лопатки 6 ротора и скорость движения ЖОС на стенке лопатки 12 статора; $\pi = 3,1415$; D — диаметр, на котором находится рассматриваемая точка на стенке лопатки 12 ротора, м; Ω — частота вращения ротора, с^{-1} ; $V_{\text{отн}}$ — относительная (расходная) скорость движения ЖОС в проточном канале ротора, м/с; $V_{\text{пер}}$, $V_{\text{абс}}$ — соответственно переносная (вращательная) и абсолютная скорости движения ЖОС в проточном канале ротора, м/с.

Коаксиальные ряды лопаток 6 ротора чередуются с коаксиальными рядами лопаток 12 статора, образуя «ступени» рабочих (подвижных) и неподвижных лопаток ротора и статора.

Аппарат работает следующим образом. При вращении вала 4 вместе с ним вращается диск ротора 5 с установленными на его торцах лопатками 6 и 9, которые создают в аппарате за счет центробежных сил радиальное движение ЖОС, причем ЖОС благодаря наличию окон 10, обтекает диск ротора с двух сторон. Взаимодействие ЖОС с плохообтекаемыми лопатками 6 ротора и 12 статора приводит к интенсификации в них процессов растворения, смешения, перемешивания, гомогенизации, диспергирования. К сожалению, экспериментальные исследования гидродинамики течения ЖОС даже такой «простой» жидкости, как вода, в этих аппаратах отсутствуют. Отсутствуют экспериментальные данные о пульсационных составляющих скоростей движения ЖОС в аппарате, о векторах этих скоростей, о том, насколько «спрямляют» коаксиальные ряды плохообтекаемых лопаток 12 статора переносную (вращательную) скорость ЖОС $V_{\text{пер}}$, так как длина проточных каналов ротора и статора небольшая и составляет примерно один калибр. Калибр — это отношение длины канала к его ширине или диаметру. Так, наиболее часто встречающиеся геометрические размеры проточных каналов ротора и статора составляют 4–10 мм ($4 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-2}$ м) в ширину

и 4–10 мм ($4 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-2}$ м) в длину. Радиальный зазор δ между боковыми поверхностями лопаток 6 ротора и 12 статора обычно составляет от 0,02 до 1 мм ($2 \cdot 10^{-5} \dots 10^{-3}$ м). В работе [3] есть упоминание о том, что в аппаратах типа РГА возникают акустические колебания с частотой f :

$$f = z \cdot n, \quad (1)$$

где z — число лопаток или число проточных каналов ротора или статора, n — частота вращения ротора, с^{-1} . В этой же работе представлена и другая зависимость, предложенная Вальтером:

$$f = z_1 \cdot z_2 \cdot n, \quad (2)$$

где z_1 — число лопаток ротора; z_2 — число лопаток статора. Здесь можно согласиться с тем, что одним из источников возникновения акустических пульсаций в аппарате является конечное число лопаток или проточных каналов ротора и статора, открытие и перекрытие которых лопатками приводит к пульсациям давления в аппарате, отсюда и название этих аппаратов как пульсационные.

Однако, как было указано выше, между боковыми поверхностями лопаток ротора и статора имеется радиальный зазор δ и даже при полном геометрическом перекрытии проточного канала ротора лопаткой статора ЖОС в проточном канале ротора полностью не перекрывается. И по радиальному зазору δ между боковыми лопатками ротора и статора эта ЖОС продолжает истекать из проточного канала ротора. Таким образом, в проточном канале ротора не может быть резкого повышения давления в ЖОС, а это говорит о том, что возмущающая сила, возникающая в аппарате вследствие пульсации давления, не может быть значительной, а значит, и интенсивность этих колебаний J (Вт/м^2) не может быть высокой. Причем эта возмущающая сила направлена по радиусу аппарата, а следовательно, она оказывает влияние в первую очередь на лопатки ротора и статора, что может вызвать их колебания. Но, учитывая то обстоятельство, что высота этих лопаток небольшая и примерно равняется их длине и ширине от 6 до 15 мм ($6 \cdot 10^{-3} \dots 15 \cdot 10^{-3}$ м), амплитуда их колебаний не может быть большой. Подавляющее большинство авторов в своих работах вообще не упоминают о таком факторе, имеющем огромное значение, как интенсивность акустического излучения J аппарата.

Специалистам, работающим в области авиационных, ракетных и других газотурбинных двигателей, известно, что диски турбин, насосов, компрессоров при работе совершают

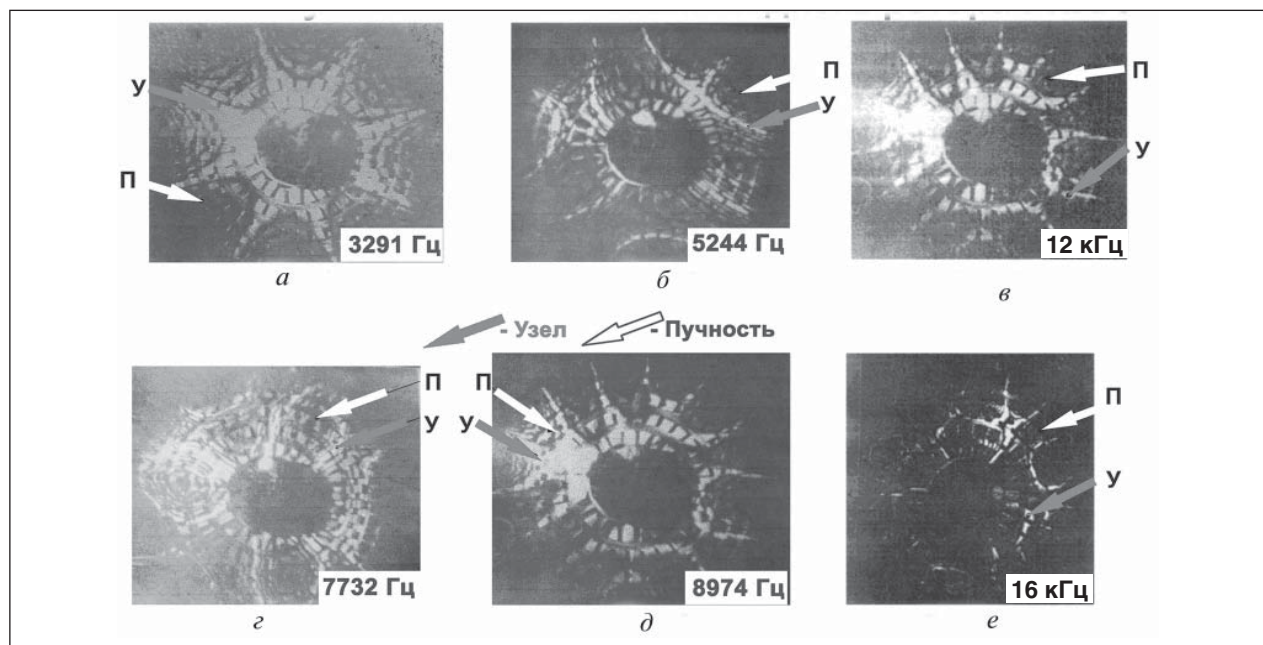


Рис. 4. Узлы и пучности при колебаниях диска ротора РПАА

своими плоскостями различные по форме, частоте, амплитуде колебания [20]. На кафедрах турбомашин и прикладной физики Казанского государственного технического университета им. А. Н. Туполева (КАИ) на специальном голографическом стенде «Лазерный интерферометр» доцентами Р. Х. Макаевой и А. М. Царевой были проведены частотно-акустические исследования различных дисков роторов аппаратов. На рис. 4–5 показаны фотографии колеблющихся с различными частотами и амплитудами дисков роторов аппарата. Здесь светлые области — это

узлы колебаний (амплитуда их колебаний равна 0), и они обозначены литерой «У», а темные области — это пучности колебаний (амплитуда их колебаний максимальна), и они обозначены литерой «П». Таким образом, было установлено, что исследуемый диск ротора аппарата совершает различные по форме (продольные листовые перпендикулярно плоскости диска, веерные, зонтичные или комбинированные веерно-зонтичные колебания), с частотой от 0 до 63 кГц и различной акустической интенсивности J акустические колебания. Ограничение по частоте f в 63 кГц

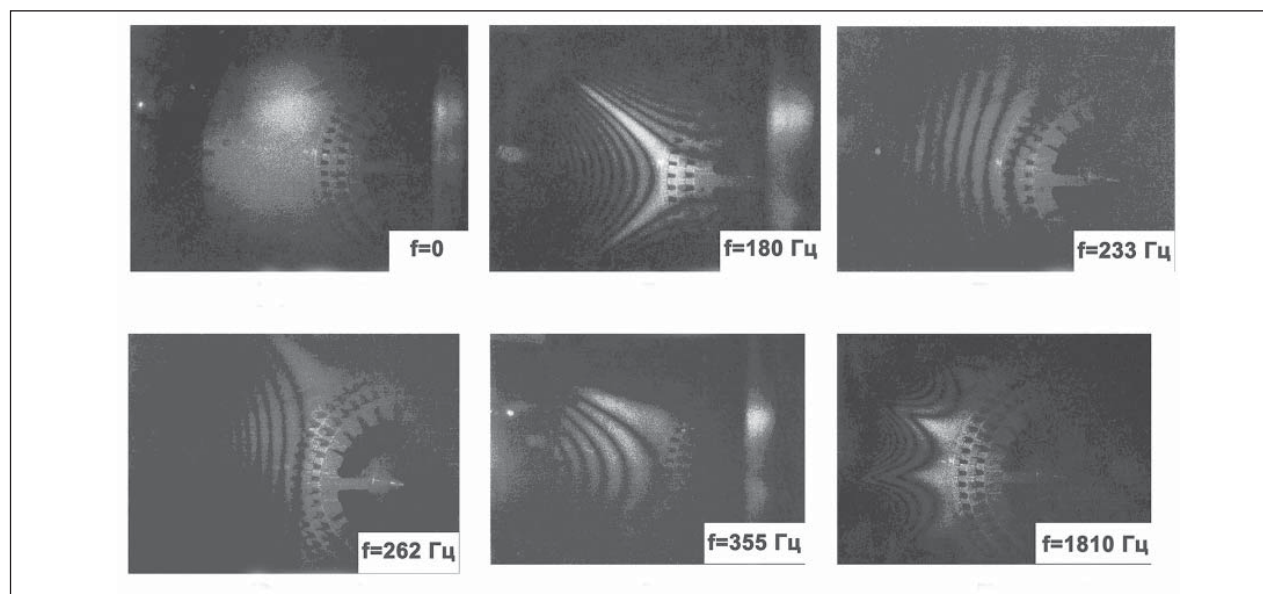


Рис. 5. Колебания диска ротора РПАА

Материалы для РПАА

Материал	Акустическая добротность	Материал	Акустическая добротность
Титан ВТ-1	22000	Сталь 30ХГСА	10000
Титановый сплав ВТЗ-1	21000	Сталь 45	8000
Титановый сплав ВТ4	16000	Сталь 25ХНВА	6300
Латунь Л59	13000	Медь М2	6000
Сплав АМГ	10000	Никель	100

установленных колебаний диска объясняется пределами измерения (частотой пропускания) микрофона и шумомера.

Акустическая интенсивность J и амплитуда этих колебаний не в последнюю очередь зависят от материала, из которого изготовлен диск ротора. В таблице [21] приведены значения акустической добротности некоторых конструкционных материалов. Из этой таблицы видно, что наибольшей акустической добротностью обладают титан и его сплавы. Акустическая добротность — это количественный безразмерный показатель, который характеризует, во сколько раз амплитуда колебаний при резонансе больше амплитуды при колебаниях на частотах значительно ниже резонансных, при одинаковой амплитуде вынуждающей силы (отношение двух амплитуд).

На рис. 6 представлены в графическом виде частотно-энергетические характеристики различных аппаратов. После того, как были определены источники акустических колебаний в аппарате и было выявлено, что наиболее интересное и существенное в разработанном аппарате — акустическая составляющая, такой аппарат был назван роторно-пульсационным акустическим аппаратом (РПАА) [22–30].

Из графиков, представленных на рис. 6, видно во сколько раз интенсивность акустического излучения $J_{РПАА}$ больше этого излучения РПА,

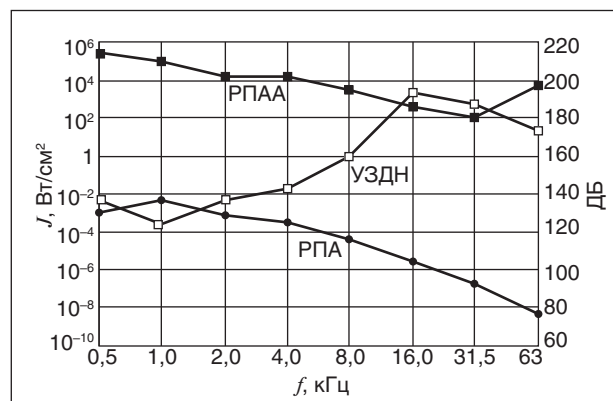


Рис. 6. Частотно-энергетические характеристики аппаратов

где, как обычно, диск ротора изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н9Т. На этом графике представлена частотно-энергетическая характеристика УЗДНа. УЗДН — это ультразвуковой диспергатор низкочастотный — небольшой лабораторный прибор, выпускавшийся промышленностью и работавший, как правило, на 22 и 44 кГц. В данном случае представлен УЗДН, который работал на 22 кГц. На рис. 7 изображен акустический излучатель УЗДН, помещенный в емкость с ЖОС. Излучатель УЗДН не совершает никаких движений, кроме возвратно-поступательных, его рабочий элемент, совершая возвратно-поступательные движения, генерирует в ЖОС волны сжатия — разрежения — сжатия и т. д. Точно такие же волны сжатия — разрежения — сжатия генерирует своей плоскостью диск ротора РПАА, который совершает вращательное и колебательные движения.

Из работы [31] известно, что формы колебаний вращающегося и невращающегося, а установленного на стенде, как в нашем случае (см. рис. 4) диска ротора одинаковые. В работе [32] представлена физическая модель механизма воздействия акустических колебаний диска ротора РПАА на процессы эмульгирования и диспергирования в гетерогенных системах. Суть ее состоит в том, что при определенной, больше некоторого порогового значения, интенсивности акустического излучения J , для данной конкретной гетерогенной системы, в частности эмульсии и при определенной длине волны этих акустических колебаний длина волны должна быть меньше диаметра капели частиц дисперсной фазы, эти капли дисперсной фазы начинают деформироваться. В этом случае силы межмолекулярного взаимодействия молекул дисперсной фазы, находящихся на границе раздела фаз, начнут работать на разрыв, на дробление капели дисперсной фазы. Это наглядно продемонстрировано на рис. 8, где в результате акустического воздействия капля дисперсной фазы деформируется, на ней образуется «шейка», в области которой результирующая (суммарная) сила поверхностного натяжения фазы действует на разрушение (деление) этой капели по «шейке».

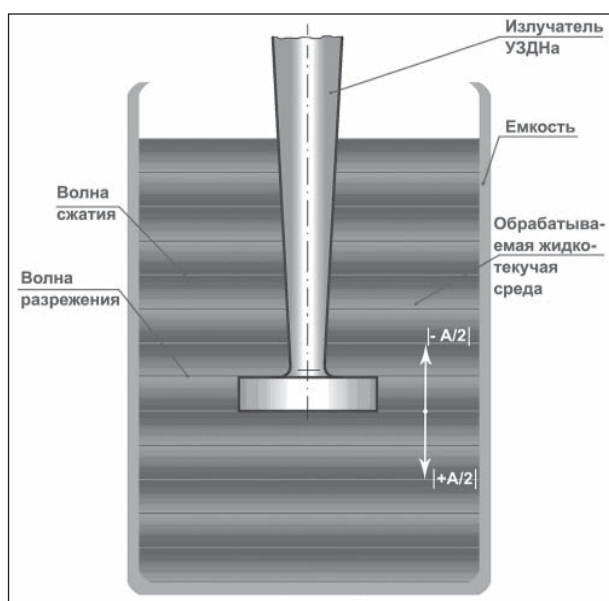


Рис. 7. Волны сжатия — растяжения при акустическом воздействии на жидкость

В этой работе приведена зависимость диаметра капли частиц дисперсной фазы d_k от плотности ρ , от межфазного поверхностного натяжения σ и от интенсивности акустического излучения J .

Эта зависимость имеет следующий вид:

$$d_k \geq 4\sigma / (2\rho \cdot J^2)^{1/3}, \quad (3)$$

где d_k — диаметр капли дисперсной фазы, м; σ — межфазное поверхностное натяжение, Н/м; ρ — плотность, кг/м³; J — интенсивность акустического излучения, Вт/м². В этом выражении J определяется из [21] как:

$$J = P_a V_a / 2, \quad (4)$$

где P_a — амплитуда акустического давления, Н/м²; V_a — амплитуда колебательной скорости, м/с. Интенсивность акустического излучения J может быть определена экспериментально с помощью микрофона и шумомера как:

$$J = 10^{N-16}, \text{ Вт/см}^2, \quad (5)$$

где N — уровень акустического излучения в Беллах (Б), измеряемый шумомером. Межфазное поверхностное натяжение σ измеряют с помощью сталагмометра, как описано в работе [32].

Однако перед нами стоит прямо противоположная задача, а именно задача коалесценции водной дисперсной фазы из нефтяной дисперсионной среды. В работе [1] (с. 198) рассматриваются следующие силы, действующие на каплю дисперсной фазы в дисперсионной среде:

$$P_k = 4\sigma / d_k, \quad (6)$$

$$\Delta P_d = \rho(\Delta V^2/2), \quad (7)$$

где P_k — капиллярное давление в капле дисперсной фазы, Н/м²; ΔP_d — разность динамических напоров, Н/м²; ΔV — разность скоростей вблизи капли, м/с. Условие того, что капля дисперсной фазы не будет деформироваться, а следовательно, и не будет диспергироваться, выражено соотношением:

$$P_k \geq \Delta P_d. \quad (8)$$

Отсюда, решая уравнения (3), (6), с учетом неравенства (8) получим неравенство в отношении интенсивности акустического излучения J :

$$J \leq (32\sigma^3 / \rho d_k^3)^{1/2}. \quad (9)$$

При такой интенсивности акустического излучения J капля дисперсной фазы диаметром d_k при межфазном поверхностном натяжении σ и плотности дисперсной фазы ρ деформироваться не будет. Решая те же уравнения, с учетом неравенства (8) относительно σ получим

$$\sigma \geq d_k (2\rho \cdot J^2)^{1/3} / 4. \quad (10)$$

Решая уравнения (6) и (7), с учетом неравенства (8) относительно разности скоростей (градиента скоростей) в окрестностях капли дисперсной фазы ΔV получим следующее:

$$\Delta V \leq (8\sigma / \rho d_k)^{1/2}. \quad (11)$$

И, наконец, как было сказано выше, чтобы на капле дисперсной фазы в результате действия акустических волн не образовывалось «шейки», способной привести к диспергированию этой капли, необходимо, чтобы выполнялось следующее неравенство:

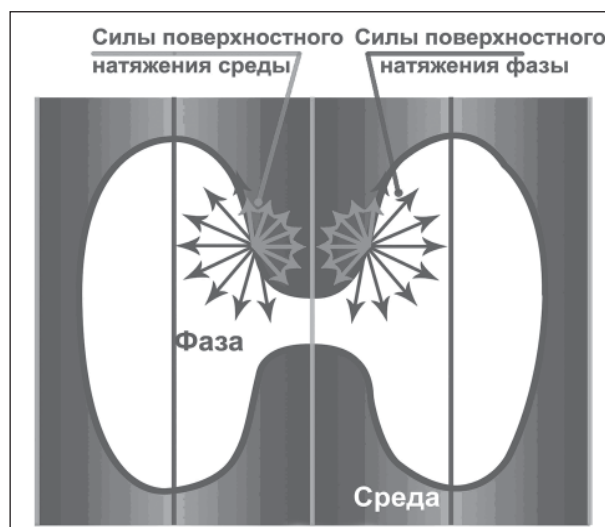


Рис. 8. Разрушение капли дисперсной фазы

$$d_k \leq L/2 \text{ или } d_k \leq C_{\text{сп}}/2f, \quad (12)$$

где L — длина волны, м; $C_{\text{сп}}$ — скорость звука (скорость распространения акустических волн) в дисперсионной среде, м/с; f — частота акустических колебаний в дисперсионной среде, с⁻¹.

Выполнение условий неравенств (9)–(12) гарантирует нам, что акустическое воздействие с определенной интенсивностью акустического излучения J на определенную эмульсию, в частности на водонефтяную эмульсию, с определенными физико-химическими свойствами: плотностью ρ , межфазным поверхностным натяжением σ , диаметром капель дисперсной фазы d_k , скоростью звука в дисперсионной среде $C_{\text{сп}}$, — не приведет к диспергированию этих капель. Это существенно важно для проведения процесса коалесценции капель водной дисперсной фазы в водонефтяной эмульсии.

Из работы [21] известно об акустической коагуляции в различных областях техники. Большое количество работ посвящено акустической коалесценции жидкой и твердой фазы в газообразной среде, в частности акустической коагуляции туманов и промышленных дымов [34–40].

Нами проведены работы по обезвоживанию и обессоливанию водонефтяных эмульсий в лабораторных условиях на лабораторном РПАА периодического действия на кафедре ХТПНГ Казанского государственного технологического университета. Лабораторный РПАА изготовлен по патентам РФ [22, 24–29] и представляет собой аппарат погружного типа, в который заливается 400 см³ водонефтяной эмульсии и 0,005–0,015% деэмульгатора, и все это подвергают механоакустической обработке, при этом плавно регулируется частота вращения диска ротора аппарата. Выбирается время обработки водонефтяной эмульсии, затем происходит слив обработанной эмульсии, ее отстой, определение количества отстоявшейся воды и остаточной воды в нефти.

Диск ротора аппарата имеет диаметр 40 мм ($4 \cdot 10^{-2}$ м) и изготовлен из сплава титана ВТ 9. Диск ротора представляет собой сборку одинарных дисков, на одном торце которого выполнены концентрично установленные плохообтекаемые лопатки ротора, образующие радиальные

проточные каналы. На периферийной части дисков ротора эти лопатки отсутствуют. Диски роторов установлены друг к другу торцевыми поверхностями, на которых нет лопаток, причем между ними в центре (в области вала) установлена разделяющая шайба таким образом, что периферийные части этих дисков не соприкасаются друг с другом, а отстоят друг от друга на расстоянии толщины разделяющей шайбы. Статоры установлены на специальном стакане в центральной области (в области оси вращения вала) с помощью небольших обечаек и фланцев. На торцах статоров, обращенных в сторону диска ротора концентрично рядами, установлены плохообтекаемые лопатки статора, образующие проточные каналы. Эти концентричные ряды лопаток статора размещаются между концентричными рядами лопаток ротора в радиальном направлении. Благодаря наличию плохообтекаемых лопаток на вращающемся диске ротора и на неподвижных дисках статоров происходит очень тщательное перемешивание небольшого количества деэмульгатора с водонефтяной эмульсией. При этом, число Рейнольдса в проточных каналах ротора и статора превышает критическое число Рейнольдса перехода ламинарного течения в турбулентное:

$$Re = l u \rho / \mu, \quad (13)$$

где l — характерный линейный размер, м; u — скорость течения жидкости, м/с; ρ — плотность деэмульгируемой среды, кг/м³; μ — динамическая вязкость, кг/м·с. Критическое число Рейнольдса из [33] определяется равным $Re_{\text{кр}} = 2300$. Подставляя в выражение (13) вышеприведенные параметры проточных каналов аппарата и принимая среднюю скорость течения жидкости в аппарате $u = 10$ м/с, а динамическую вязкость ВНЭ в первом приближении равной динамической вязкости воды, получим, что $Re = 40000\text{--}60000 > Re_{\text{кр}} = 2300$. Таким образом, мы имеем в аппарате, в его проточных каналах турбулентное течение, характеризующееся большими поперечными градиентами скоростей, образованием вихрей, зонами обратных токов, что в целом положительно сказывается на процессе перемешивания вводимых в эмульсию в небольших количествах деэмульгаторов.

Литература

1. Брагинский Л. Н., Бегачев В. И., Барабаш В. М. Перемешивание в жидких средах: Физические основы и инженерные методы расчета. — Л.: Химия, 1984. — 336 с.
2. Штербальчек З., Тауск П. Перемешивание в химической промышленности. — Л.: Ленинградское отделение Госхимиздата, 1963. — 416 с.

3. Балабудкин М. А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. — М.: Медицина, 1983. — 160 с.
4. Фомин В. М. и др. Массообменные, перемешивающие и диспергирующие устройства роторно-пульсационного типа. // Химическое и нефтяное машиностроение. — 1989. — № 12. — С. 4–6.
5. Дерко П. П., Лозовский С. З., Свигар Л. И. Роторно-пульсационные устройства. Обзорная информация. Химическое и нефтеперерабатывающее машиностроение. — М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1974.
6. Новиков В. С. Гомогенизация и диспергирование в современной технологии: Обзор // Промышленная теплотехника. — 1990. — Т. 12. — № 5. — С. 40–59.
7. Курочкин А. К., Смородов Е. А., Бадиков Ю. В. Энергосбережение в химической технологии. Материалы конференции. — Казань, 2000. — С. 64–73.
8. Материалы Первого международного симпозиума «Наука и технология углеводородных дисперсных систем». — М.: ГАНГ им. И. М. Губкина, 1997.
9. Тизяков А. И., Селиванов Н. И. Переработка нефти на основе нового принципа получения тепловой энергии // Семинар-дискуссия « Концептуальные вопросы развития комплекса нефтедобыча-нефтепереработка-нефтехимия в регионе в связи с увеличением доли тяжелых, высокосернистых нефтей. — Казань, 1997. — С. 28–35.
10. Хафизов Ф. Ш., Хафизов Н. Ф., Ванчухин Н. П. Процессы нефтепереработки в кавитационно-вихревых аппаратах. — Уфа: Изд-во фонда содействия развитию научных исследований, 1999. — 112 с.
11. Салимов З. С., Султанов А. С. и др. Влияние механических воздействий на физические свойства высоковязкой нефти // Химия и технология топлив и масел. — 2001. — № 6. — С. 22–23.
12. Резник Н. Е. Гидродинамическая кавитация и использование ее разрушающего действия // Тр. ВИСХОМ. — 1969. — Вып. 59. — С. 144–160.
13. Резник Н. Е. Гомогенизация и диспергирование жидких систем в интенсивном акустическом поле // Тр. ВИСХОМ. — 1969. — Вып. 59. — С. 91–119.
14. Каган С. З., Ковалев Ю. Н., Ильин В. И. Теория и практика перемешивания в жидких средах. — М.: НИИТЭхим, 1973. — 318 с.
15. Курочкин А. К., Смородов Е. А., Бадиков Ю. В. Энергосбережение в химической технологии: Материалы конференции. — Казань, 2000. — С. 115–124.
16. А. с. СССР № 1088774.
17. А. с. СССР № 1148638.
18. Патент РФ № 2257948.
19. Патент РФ № 2166986.
20. Вибрации в технике: Справочник. В 6 т. / Под ред. В. Н. Челомей. — М.: Машиностроение, 1980. Т. 3. Колебания машин, конструкций и их элементов / Под ред. Ф. М. Диментберга и К. С. Колесникова, 1980. — 544 с.
21. Ультразвук / Под ред. И. П. Голяминой. Маленькая энциклопедия. — М.: Сов. Энциклопедия, 1979. — 400 с.
22. Патент РФ № 2140813.
23. Патент РФ № 2142843.
24. Патент РФ № 2145255.
25. Патент РФ № 2145517.
26. Патент РФ № 2146170.
27. Патент РФ № 2146967.
28. Патент РФ № 2162363.
29. Патент РФ № 2288777.
30. Патент РФ № 2305005.
31. Островский Ю. И. и др. Голографические интерференционные методы измерения деформаций. — М.: Наука, 1988. — 248 с.
32. Фомин В. М. и др. О механизме воздействия акустических колебаний на жидкие среды // Вестник КГТУ им. А. Н. Туполева. — 2002. — № 3. — С. 3–8.
33. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. Перев. с нем. — М.: Наука, 1974. — 711 с.
34. Левич В. Г. Теория коагуляции коллоидов в турбулентном потоке жидкости // Докл. АН СССР. — 1954, 99. — № 5. — С. 809–812.
35. Кубанский П. Н. Коагулирующее действие акустических течений // Журнал технической физики. — 1954, 24. — № 6. — С. 1049–1054.
36. Горьков Л. П. О силах, действующих на малую частицу в акустическом поле в идеальной жидкости // Докл. АН СССР. — 1961, 140. — № 1. — С. 88–91.
37. Каневский И. Н. Постоянные силы, возникающие в звуковом поле // Акустический журнал. — 1961, 7. — № 3.
38. Подошевников Б. Ф. О зависимости акустической коагуляции аэрозолей от величины звуковой экспозиции // Журнал прикладной химии. — 1961, 34. — № 12. — С. 2664–2668.
39. Медников Е. П. Акустическая коагуляция и осаждение аэрозолей. — М.: Изд. АН СССР, 1963.
40. Ивановский А. И. Теоретическое и экспериментальное изучение потоков, вызванных звуком. — М.: Гидрометеиздат, 1959.
41. Насосы. Справочное пособие. Пер. с нем. — М.: Машиностроение, 1979. — 502 с.
42. Костюк А. Г., Шерстюк А. Н. Газотурбинные установки. — М.: Высшая школа, 1979. — 254 с.
43. Боровский Б. И. Энергетические параметры и характеристики высокооборотных лопастных насосов. — М.: Машиностроение, 1989. — 184 с.

Влияние мембранного эффекта на кинетику дегидрирования пропана в пропилен в присутствии молибден-керамического катализатора*

В. В. Скудин, Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров, С. Г. Стрельцов
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Введение

Каталитическое дегидрирование пропана — один из возможных способов получения пропилена и водорода. Этот процесс пока не осуществлен в промышленных масштабах, в частности, из-за невысокой равновесной степени превращения исходного вещества при относительно низких температурах и недостаточной селективности при высоких. Такие свойства реакции делают дегидрирование экономически невыгодным по сравнению с конкурирующими с ним термическим и каталитическим крекингом углеводородного сырья. Показатели указанного процесса могут быть существенно повышены за счет проведения его в каталитическом мембранном реакторе. В таком аппарате слой катализатора совмещен с разделяющей потоки веществ мембраной, более проницаемой для молекул водорода по сравнению с углеводородными газами [1]. В этом случае большая часть водорода выводится из зоны реакции, и, соответственно, возрастает степень превращения исходного пропана.

Очевидно, задача проектирования мембранного каталитического реактора (МКР) может быть решена только при наличии достоверной математической модели дегидрирования, которая будет включать не только описание кинетики дегидрирования и массопереноса вещества через пограничный газовый слой к поверхности катализатора, но и модель переноса молекул газа через разделительный слой мембраны. Кинетическая модель дегидрирования пропана в присутствии молибденового катализатора, протекающего в кинетической области, была предложена ранее в работе [2]. Настоящая работа посвящена решению задачи моделирования мембранного разделения в ходе протекания исследуемой реакции. Наличие химических реакций между компонентами газовой смеси заметно усложняет задачу по сравнению с условиями нахождения факторов

разделения смесей не взаимодействующих газов.

Материалы

В настоящей работе использовали газы: аргон (99,996%), водород (99,999%), гелий (99,995%), метан (99,97%) и пропан (95,0%).

Для изучения кинетики реакции дегидрирования пропана использовали молибден-керамический мембранный катализатор с содержанием молибдена 5% мас. Катализатор получали методом химического осаждения из газовой фазы [3]. Молибден осаждался на внешней поверхности трубчатой керамической пористой подложки, проникая в поры подложки на глубину до нескольких сотен микрон (в зависимости от условий осаждения). В качестве подложки использовали композиционные микрофильтрационные двухслойные керамические мембраны на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (длина 200 мм, внутренний/внешний диаметры 5/7 мм**). Преобладающий радиус пор в селективном (молибденовом) слое мембраны — около 2 нм, удельная поверхность селективного слоя — около 12 м²/г Мо.

Слой образовавшегося молибдена, как было показано нами ранее, является катализатором процесса дегидрирования и одновременно играет роль разделительной перегородки, а керамическая подложка при высоких температурах ускоряет процессы крекинга пропана.

Дегидрирование пропана

Реакцию неокислительного дегидрирования пропана исследовали в лабораторном мембранном каталитическом реакторе, схематическое устройство которого представлено на рис. 1.

Исходная газовая смесь пропана с водородом поступала в мембранный каталитический реактор и, проходя зону нагрева, нагревалась до заданной температуры. Затем она попадала в кольцевое пространство между корпусом реакционной зоны и внешней поверхностью мембраны, на которую нанесен слой молибдена.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 05-08-18001.

**Авторы выражают благодарность профессору Г. В. Терпугову, любезно предоставившему микрофильтрационные керамические мембраны.

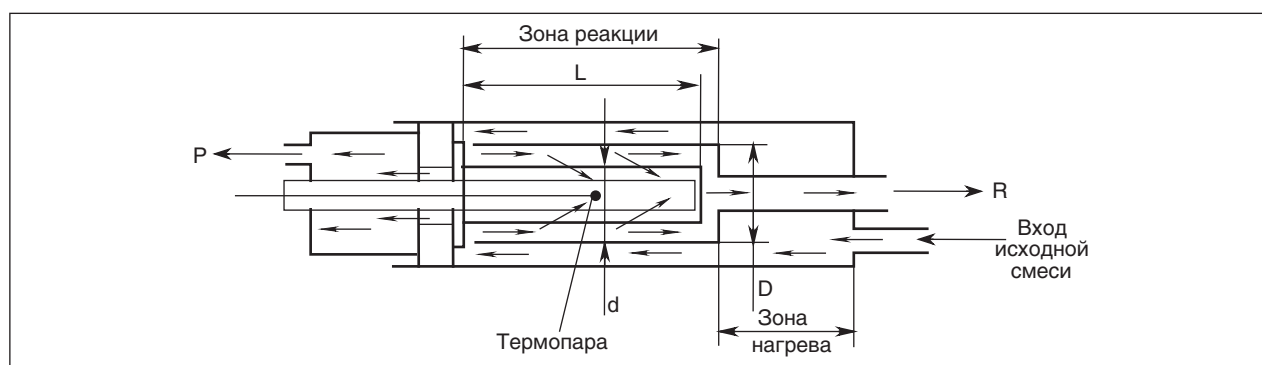


Рис. 1. Схема лабораторного мембранного каталитического реактора. Обозначения: P — выход пермеата; R — выход ретанта; L — длина рабочей поверхности каталитической мембраны

В этом пространстве смесь претерпевала химические превращения, часть ее под действием небольшого избыточного давления проникала во внутритрубное пространство мембраны. Этот поток называли *пермеатом*, а оставшаяся над мембраной смесь представляла собой поток, называемый *ретантом*.

Температура в МКР контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, которая устанавливалась в термопарном чехле, размещенном во внутритрубном пространстве каталитической мембраны (зона формирования пермеата).

Реакцию проводили в диапазоне температур 580–647°C, время контакта 0,5–2,0 с. К исходному реагенту пропану добавляли 10–20% мол. водорода, чтобы уменьшить образование отложений углерода на поверхности катализатора во время реакции и снижение активности катализатора. Потоки ретанта и пермеата делились в объемном соотношении 3:1.

Давление контролировали как в зоне ретанта, так и пермеата, с помощью образцовых манометров. Давление в зоне образования пермеата практически соответствовало атмосферному, а в зоне формирования ретанта было избыточным.

Продукты реакции анализировали в обоих указанных потоках с помощью газового хроматографа Цвет-580, который был снабжен катаметром. Газ-носитель — гелий. Адсорбент — Poropak-Q (США).

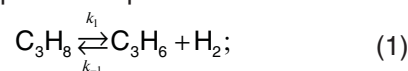
Область протекания процесса и схема основных реакций

Реакцию проводили в кинетической области, которую устанавливали, изменяя скорость подачи реакционной смеси при постоянном времени контакта во всем интервале изменения времени пребывания в аппарате.

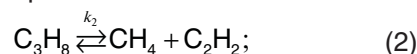
Составы исходной смеси, пермеата и ретанта в сравнении с составом продуктов дегидрирования в каталитическом аппарате, не снабженном мембраной, приведены в табл. 1. Доля молибдена, образующего каталитически активный и разделяющий слой на подложке, составляет 5% мас., температура процесса 647°C.

Как видно из табл. 1, качественный состав смеси в мембранном аппарате не изменяется по сравнению с обычным проточным каталитическим реактором, следовательно, можно предположить, что схема реакций дегидрирования и крекинга пропилена, представленная в работе [2], осталась прежней:

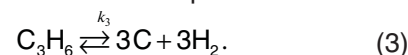
а) дегидрирование пропана



б) крекинг пропана



в) образование сажи из пропилена



Также очевидно, что при осуществлении реакции в МКР наблюдается повышение степени превращения пропана и выхода пропилена, что отражается на их концентрациях и в пермеате, и в ретанте. Степень превращения пропана (с учетом его содержания в ретанте и пермеате) составила 54,6%, что значительно превышает равновесную конверсию дегидрирования, составляющую 41,7% для данного состава исходной смеси. Таким образом, эффект применения мембраны в данном процессе очевиден, однако анализ соотношения конечных концентраций реагентов в пермеате и ретанте не позволяет судить об описании явления переноса участников реакции через мембрану на количественном уровне. Для решения этой задачи и получения математической модели переноса с учетом

Табл. 1. Состав реакционной массы в аппаратах различного типа

τ, с	Концентрации, % об.					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Каталитический реактор без мембраны						
0	20,0	0,7	0	3,3	0	76,0
1,0	24,8	2,5	3,3	2,3	16,6	50,5
1,5	24,7	2,9	4,6	2,7	18,5	46,6
2,0	25,1	3,3	5,2	3,1	19,4	43,9
МКР (ретант)						
0	20,0	0,7	0	3,3	0	76,0
1,0	23,5	4,1	3,8	1,8	19,0	47,8
1,5	26,0	4,7	4,5	2,6	21,0	41,2
2,0	28,2	5,3	4,7	2,8	24,0	35,0
МКР (пермеат)						
0	—	—	—	—	—	—
1,0	30,0	1,1	2,4	1,4	24,0	41,1
1,5	32,6	1,3	2,6	1,5	26,0	36,0
2,0	33,6	1,5	2,5	1,5	27,9	33,0

химической реакции следует привлечь данные по изменению концентраций реагентов по обе стороны мембраны во времени. Имеющиеся экспериментальные данные и полученная ранее кинетическая модель дегидрирования [2] позволяют провести подобное моделирование. Типичные кинетические кривые реакции представлены на рис. 2, а, б.

При составлении математической модели предполагали, что химические реакции протекают только со стороны мембранной каталитической перегородки (в ретанте), т. е. состав пермеата меняется только за счет переноса компонентов реакционной массы через мембрану. Кинетическая модель включала три дифференциальных уравнения, описывающих изменение концентраций пропана, пропилена и метана, концентрации этилена и водорода рассчитывали,

исходя из соотношений материального баланса, количеством этана в реакционной массе пренебрегали:

$$\frac{d[C_3H_8]}{d\tau} = -k_1 [C_3H_8] + k_{-1} [C_3H_6][H_2] - k_2 [C_3H_8],$$

$$\frac{d[C_3H_6]}{d\tau} = k_1 [C_3H_8] - k_{-1} [C_3H_6][H_2] - k_3 [C_3H_6],$$

$$\frac{d[CH_4]}{d\tau} = k_2 [C_3H_8],$$

$$[C_2H_4] = [CH_4] - [CH_4]_0,$$

$$[H_2] = 100 - [C_3H_8] - [C_3H_6] - [CH_4] - [C_2H_4].$$

Такая модель описывала поведение участников реакции при отсутствии отбора пермеата. Очевидно, для описания состава газовой смеси по обе стороны мембраны эта система уравне-

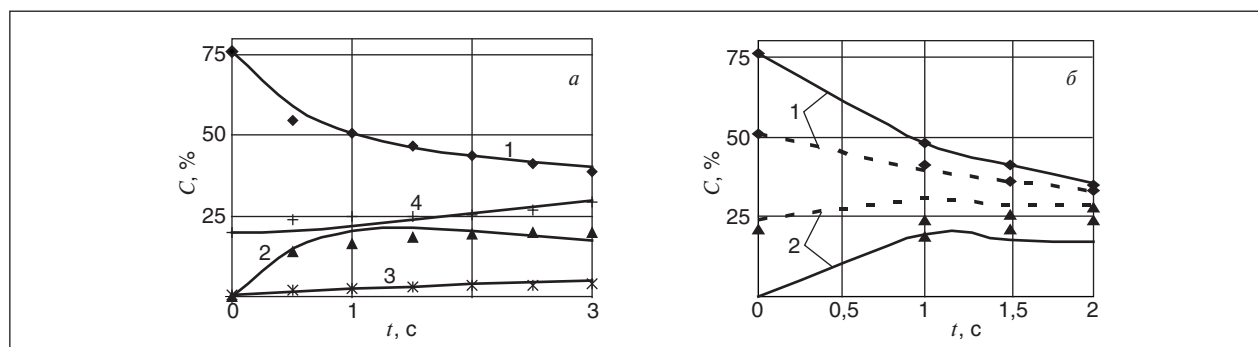


Рис. 2. Первичные кинетические кривые дегидрирования пропана (t=647°С, содержание молибдена 5% мас.): а — в каталитическом реакторе; б — в МКР. Вещества: 1 — пропан; 2 — пропилен; 3 — метан; 4 — водород. Точки — эксперимент, кривые — расчет. Сплошные линии — ретант, штриховые линии — пермеат

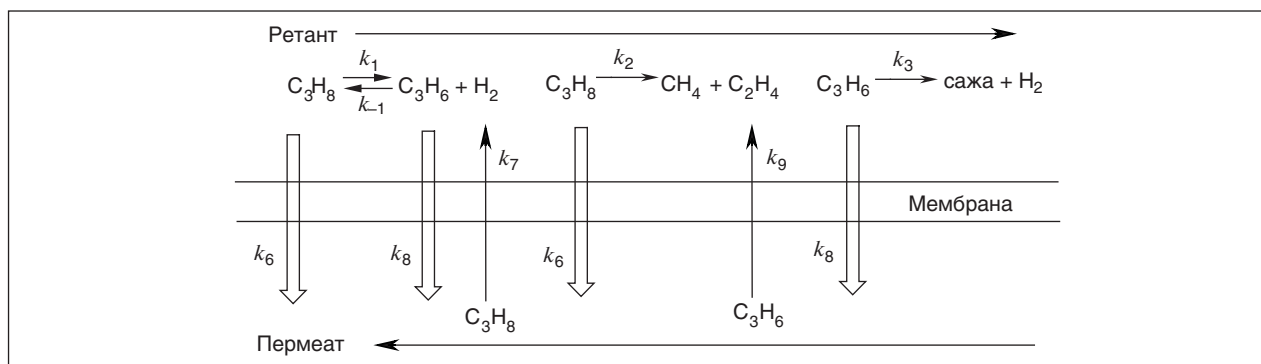


Рис. 3. Схема химических реакций и переноса веществ через мембрану при дегидрировании пропана в противоточном МКР

ний должна быть дополнена моделью процессов переноса веществ через слой молибдена. Схема протекающих в МКР процессов приведена на рис. 3.

Разумно допустить, что механизмы химических реакций не изменяются при размещении активной фазы катализатора в виде мембраны, а изменение скоростей реакций и конверсий веществ обусловлено только перераспределением компонентов между реакционной зоной со стороны ретанта и инертной поверхностью подложки со стороны пермеата. В таком случае вид кинетических уравнений реакций не изменится и величины констант k_i также останутся прежними.

Вид компонентов модели, описывающих перенос через мембрану, зависит от того, является ли перенос обратимым или необратимым, а также от соотношения скоростей химического и массообменного процессов. В связи с этим рассматривали три варианта системы уравнений, описывающих изменение концентраций веществ: а) скорость переноса намного больше скорости химических реакций. Тогда по обе стороны мембраны мгновенно устанавливаются равновесные концентрации всех веществ; б) скорость переноса сравнима со скоростью реакций, причем прямой и обратный переходы веществ через мембрану происходят с сопоставимыми скоростями; в) скорость переноса сравнима со скоростью реакций, скорость обратного перехода намного меньше скорости прямого перехода (необратимый перенос). При моделировании считали, что химических превращений веществ в пермеате нет, т. е. некаталитической реакцией в этом объеме можно пренебречь.

Рассмотрим вид уравнений, описывающих концентрации веществ в ретанте и пермеате при указанных выше допущениях.

А) При быстром равновесии с обеих сторон мембраны концентрации реагентов со стороны пермеата пропорциональны концентрациям со стороны ретанта и дифференциальные уравнения примут следующий вид:

Ретант:

$$\begin{aligned} \frac{d[C_3H_8]_R}{d\tau} &= -k_1 [C_3H_8]_R / K_1 + \\ &+ k_{-1} [C_3H_6]_R / K_2 [H_2]_R / K_3 - k_2 [C_3H_8]_R / K_1, \\ \frac{d[C_3H_6]_R}{d\tau} &= k_1 [C_3H_8]_R / K_1 - \\ &- k_{-1} [C_3H_6]_R / K_2 [H_2]_R / K_3 - k_3 [C_3H_6]_R / K_2; \\ \frac{d[CH_4]_R}{d\tau} &= k_2 [C_3H_8]_R / K_1; \end{aligned}$$

Пермеат:

$$\begin{aligned} [C_3H_8]_P &= [C_3H_8]_R / (1 - 1/K_1), \\ [C_3H_6]_P &= [C_3H_6]_R / (1 - 1/K_2), \\ [H_2]_P &= [H_2]_R / (1 - 1/K_3), \end{aligned}$$

где $K_i = C_{i(\text{пермеат})} / C_{i(\text{ретант})}$ — коэффициент распределения i -го компонента между ретантом и пермеатом. Концентрацией метана в пермеате пренебрегли ввиду ее малости по сравнению с концентрациями других компонентов.

Б) Вид кинетических уравнений при сопоставимых скоростях переноса веществ по обе стороны мембраны:

$$\begin{aligned} \frac{d[C_3H_8]_R}{d\tau} &= -k_1 [C_3H_8]_R + k_{-1} [C_3H_6]_R [H_2]_R - \\ &- k_2 [C_3H_8]_R - k_4 [C_3H_8]_R + k_5 [C_3H_8]_P, \\ \frac{d[C_3H_6]_R}{d\tau} &= k_1 [C_3H_8]_R - k_{-1} [C_3H_6]_R [H_2]_R - \\ &- k_3 [C_3H_6]_R - k_6 [C_3H_6]_R + k_7 [C_3H_6]_P, \end{aligned}$$

Табл. 2. Значения параметров кинетической модели МКР при $t = 647^\circ\text{C}$

Константы скорости химических реакций			
k_1	k_{-1}	k_2	k_3
0,588	0,0434	0,0293	0,267
Константы скорости переноса через мембрану			
k_4	k_5	k_6	k_7
0,363	0,23	8,39	5,15

$$\frac{d[\text{CH}_4]_R}{d\tau} = k_2 [\text{C}_3\text{H}_8]_R - k_8 [\text{C}_3\text{H}_8]_R + k_9 [\text{C}_3\text{H}_8]_P,$$

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_8]_P}{d\tau} = -k_4 [\text{C}_3\text{H}_8]_R + k_5 [\text{C}_3\text{H}_8]_P,$$

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]_P}{d\tau} = -k_6 [\text{C}_3\text{H}_8]_R + k_7 [\text{C}_3\text{H}_8]_P,$$

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_8]_P}{d\tau} = -k_8 [\text{C}_3\text{H}_8]_R + k_9 [\text{C}_3\text{H}_8]_P,$$

где индекс R относится к компонентам ретанта, P — к веществам пермеата.

В) В последнем случае в системе уравнений Б параметры k_5 , k_7 , k_9 следует принять равными нулю. При подборе параметров моделей А и В в предварительных расчетах с помощью численного интегрирования и последующей оптимизации аналогично процедуре, описанной в [2], выяснилось, что ряд значений k_i и K_i не имеют физического смысла, поэтому в дальнейшем рассматривали только систему уравнений Б. При этом приняли дополнительные упрощения модели: концентрации водорода в ретанте и пермеате считали примерно постоянными в соответствии с экспериментальными данными (табл. 1), концентрацией метана в пермеате пренебрегали, т. е. считали $k_8 = k_9 = 0$. Константы k_1 , k_{-1} , k_2 и k_3 принимали равными величинам, полученным в реакторе с дробленным катализатором и не меняли в ходе дальнейших расчетов.

Поскольку ретант и пермеат движутся противотоком, то значения концентраций пропана и пропилена в пермеате, отвечающие нулевому времени пребывания, не равны нулю. Их величины определяли экстраполяцией кинетических кривых компонентов пермеата к точке $\tau = 0$ для ретанта. Интегрирование системы дифференциальных уравнений и оптимизация значений параметров прямого и обратного переноса газов через мембрану позволили получить удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений концентраций основных компонентов реакционной массы по обеим сторонам мембраны (рис. 2, а, б).

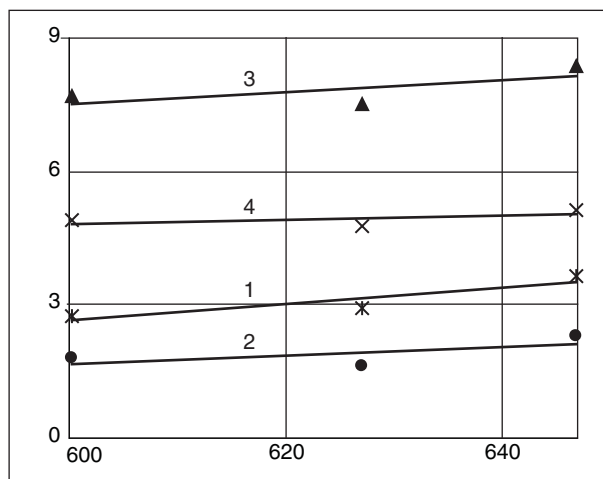


Рис. 4. Зависимость констант скорости прямого и обратного переноса веществ через мембрану: 1 — $k_4 \cdot 10$; 2 — $k_5 \cdot 10$; 3 — k_6 ; 4 — k_7

Расчет показал, что константы скорости прямого перехода веществ через мембрану из ретанта в пермеат превышают константы скоростей обратных потоков газов (что отвечает реальной физической картине), причем эти величины практически не зависят от температуры (табл. 2). Константы скорости перехода пропилена через мембрану выше, чем пропана. Возможно, этот факт связан с взаимодействием олефина с поверхностью металла мембраны.

Изменение температуры процесса слабо влияет на величины констант скоростей переноса через мембрану. Температурная зависимость этих параметров представлена на рис. 4.

Разделительные свойства мембраны принято характеризовать фактором разделения, который рассчитывается для пары компонентов газовой смеси. В нашем случае возможен расчет фактора разделения пары пропан-пропилен, причем предложенная кинетическая модель позволяет сравнить значения экспериментального F_s и расчетного фактора F_p . Эти величины вычислялись по формуле

$$F = \frac{[\text{C}_3\text{H}_8]_R / [\text{C}_3\text{H}_6]_R}{[\text{C}_3\text{H}_8]_P / [\text{C}_3\text{H}_6]_P}.$$

В нее подставляются расчетные для F_p и экспериментальные для F_s значения концентраций газов в ретанте и пермеате. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, расчетные значения фактора разделения несколько превышают экспериментальные, хотя разница не столь значительна. Возможно, этот факт связан с тем, что при моделировании не были учтены некаталитические реакции в пермеате, в первую

Табл. 3. Расчетные и экспериментальные значения фактора разделения пропана и пропилена в МКР при $t = 647^\circ\text{C}$

τ, c	$[\text{C}_3\text{H}_8]_R/[\text{C}_3\text{H}_6]_R$		$[\text{C}_3\text{H}_8]_P/[\text{C}_3\text{H}_6]_P$		F_3	F_P
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет		
1,0	2,52	2,45	1,71	1,28	1,47	1,91
1,5	1,96	2,30	1,38	1,26	1,42	1,83
2,0	1,46	2,08	1,18	1,16	1,23	1,80

очередь сажеобразование, заметно понижающее концентрацию пропилена. Тем не менее можно утверждать, что предложенный путь кинетического моделирования может быть применен к

подобного рода системам и позволит прогнозировать в МКР как состав продуктов химических реакций, так и составы смесей, прошедших и не прошедших через мембранную перегородку.

Литература

1. Sanchez Marcano J. G., Tsotsis T. Catalytic membrane and membrane reactors WILEY-VCH, 2002. — 252 с.
2. Скудин В. В., Бухаркина Т. В., Дигуров Н. Г. и др. Кинетика дегидрирования пропана в пропилен на молибден-керамическом мембранном катализаторе // Технологии нефти и газа. — 2009. — №1 — С. 23–27.
3. Скудин В. В., Стрельцов С. Г. Получение мембран методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе с «холодными» стенками // Серия Критические технологии. Мембраны. — 2007. — №2 (34). — С. 22–33.

Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, кафедра горного права, Секция нефти и газа Российской академии естественных наук приглашают вас принять участие в Научно-практической конференции

Актуальные проблемы недропользования в Российской Федерации

Конференция состоится **22 мая 2009 г.** и приурочена к десятилетнему юбилею кафедры горного права РГУ нефти и газа им И. М. Губкина.

Более подробную информацию можно получить на сайте РГУ нефти и газа им И. М. Губкина:

http://www.gubkin.ru/faculty/law/chairs_and_departments/mining_law
и по тел. (факс) : 8-499-135-87-96, e-mail: gorprv@mail.ru.

Место проведения конференции: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, ауд. 444
по адресу: 119991 г. Москва, В-269, ГСП-1, Ленинский пр., 65.

Парамагнитные свойства асфальтенов нефтей на поздней стадии разработки продуктивных пластов разновозрастных отложений Ромашкинского месторождения

А. М. Киямова, Г. П. Каюкова, В. И. Морозов, Г. В. Романов
Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

На современном этапе развития нефтяной промышленности Российской Федерации одной из основных задач, стоящих перед отраслью, является стабилизация уровней добычи нефти на старых нефтегазодобывающих районах, к которым относится территория Татарстана [1–3]. Одним из крупнейших месторождений на территории республики является Ромашкинское месторождение, разрабатываемое более 60 лет и находящееся в настоящее время на поздней стадии разработки. Так, на данном месторождении доля трудноизвлекаемых запасов нефти, по сравнению с первоначальными запасами, увеличилась с 30 до 80% [3]. Поэтому для разработки новых нетрадиционных подходов, направленных на увеличение нефтеотдачи истощенных продуктивных пластов, необходимы более глубокие знания об особенностях состава и свойств нефтей и о характере их изменений в процессе эксплуатации месторождения.

Известно, что состав тяжелых нефтей формируется под влиянием многочисленных природных и техногенных факторов, приводящих к увеличению содержания смолисто-асфальтеновых компонентов [4–6]. Для выявления этих факторов используются различные параметры состава и свойств нефти. Таким информативным параметром являются парамагнитные свойства асфальтенов, обусловленные главным образом соединениями четырехвалентного ванадия, входящего в структуру ванадилпорфириновых комплексов, и концентрацией свободных радикалов, локализованных по ароматическим фрагментам сопряженных систем [7–9]. Свободные радикалы участвуют в различных процессах, приводящих к ассоциативным образованиям в нефтяных системах, что влияет на добычу и переработку тяжелого углеводородного сырья [10].

Целью данной работы являлось выявление особенностей изменения парамагнитных характеристик асфальтенов нефтей из продуктивных разновозрастных комплексов отложений на

поздней стадии разработки Ромашкинского месторождения и установление их взаимосвязей с показателями углеводородного и микроэлементного состава исследованных нефтей.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили нефти из разновозрастных комплексов отложений, включая нижний продуктивный живетский комплекс среднего девона, регионально продуктивные пашийские отложения верхнего девона и доманиковые отложения верхнего девона и нижнего карбона с Абдрахмановской, Миннибаевской и Березовской площадями Ромашкинского месторождения.

Выделение асфальтенов из нефти проводили путем их осаждения в 40-кратном по объему количестве петролейного эфира с температурой кипения 40–70°C в течение 24 ч и последующей их отмывки от углеводородных фракций в аппарате Сокслета. Деасфальтенизаты методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК разделяли на углеводородную часть (масла) и две группы смол, обладающих различной полярностью: бензолные смолы, вымываемые бензолом, и спирто-бензолные смолы, вымываемые спирто-бензольной смесью в соотношении 1:1.

По стандартным методикам определяли плотность нефтей и содержание в них общей серы.

Исследование парамагнитных свойств асфальтенов проводили на ЭПР-спектрометре марки SE/X–2544 фирмы «RadioPAN» (Польша). Образец асфальтенов помещали в стеклянную ампулу с внутренним диаметром 1,2, внешним — 1,5 мм; высота образца в ампуле не превышала 15 мм, что соответствовало навеске асфальтенов порядка 5–10 мг. В ЭПР-спектрах асфальтенов исследованных нефтей фиксировали сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР): от ионов четырехвалентного ванадия (V^{4+}), входящего в структуру ванадилпорфириновых

комплексов, и свободных стабильных радикалов (R^*).

Исследование индивидуального углеводородного состава *n*-алканов и ациклических изопреноидов насыщенных фракций нефтей выполнено на хроматографе AutoSystem XL фирмы Perkin Elmer с использованием пламенно-ионизационного детектора и высокоэффективной кварцевой капиллярной колонки с фазой SE-30.

Определение содержания никеля и ванадия в асфальтенах проводили методом эмиссионной спектроскопии на дифрактометре ДФС-458.

Обсуждение результатов

Общая характеристика, компонентный состав, показатели углеводородного состава исследованных нефтей Ромашкинского месторождения, а также показатели парамагнитных свойств и микроэлементного состава их асфальтенов приведены в таблице.

На Ромашкинском месторождении наиболее крупными по содержанию начальных геологических запасов нефти, а также по длительности эксплуатации являются Абдрахмановская и Миннибаевская площади. Абдрахмановская площадь расположена в купольной, центральной части Ромашкинского месторождения, Миннибаевская площадь приурочена к западной его части. На территории Абдрахмановской, так же как и на других исследованных площадях, основные запасы нефти сосредоточены в регионально продуктивных пашийско-кыновских отложениях франского яруса верхнего девона. Нефтеносным является и нижний живетский комплекс отложений среднего девона. Живетские отложения представляют собой переходный комплекс между пашийско-кыновскими и рифей-вендскими отложениями. В районе Ромашкинского месторождения рифей-вендские отложения отсутствуют, поэтому живетские образования находятся непосредственно на поверхности фундамента.

Березовская площадь расположена в северо-западной части данного месторождения. На Березовской площади широко развиты продуктивные доманиковые отложения верхнего девона и отложения нижнего и среднего карбона. Изученная территория охватывает достаточно широкий стратиграфический диапазон нефтегазоносности.

На исследованных площадях продуктивные пласты разрабатываются с применением различных методов заводнения. По данным автора работы [2] использование этих методов на начальных этапах разработки месторождения по-

зволило обеспечить высокие темпы добычи нефти и высокие технико-экономические показатели. Однако на поздней стадии эксплуатации месторождений наблюдаются техногенные изменения, приводящие к ухудшению геолого-физических характеристик залежей и свойств нефти, что не может не находить своего отражения в изменении их парамагнитных свойств.

На рис. 1 приведены типичные ЭПР-спектры асфальтенов нефтей из разновозрастных отложений Ромашкинского месторождения, отличающиеся различной интенсивностью сигналов от соединений четырехвалентного ванадия (V^{4+}), входящего в структуру ванадилпорфириновых комплексов, и от свободных радикалов (R^*) [7–9].

На основании зависимостей между значениями парамагнитного показателя R^*/V^{4+} и содержанием V^{4+} с применением кластерного анализа проведена дифференциация нефтей из разновозрастных отложений на 5 кластеров. Анализ показал, что в трех основных кластерах группируются три типа нефтей в соответствии с возрастом нефтewмещающих их отложений (рис. 2, типы I-III) и два подтипа (рис. 2, IIa и IIб) среди нефтей типа II длительно разрабатываемых пластов пашийского горизонта.

По данным работ [7] соотношение R^*/V^{4+} широко используется в качестве генетического показателя для оценки возраста нефти, так как характеризует ту геохимическую среду, в которой они образовались. Содержание V^{4+} , входящего в основном в структуру ванадилпорфириновых комплексов асфальтенов, обусловлено не только геохимической средой нефтеобразования, но и влиянием вторичных природных и техногенных процессов. Так, содержание ванадилпорфириновых комплексов в асфальтенах может снижаться

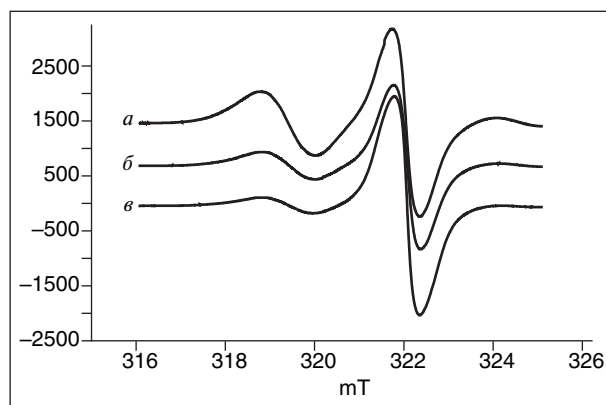


Рис. 1. ЭПР-спектры асфальтенов нефтей из разновозрастных отложений Ромашкинского месторождения: а – C1t; б – D3psh; в – D2gv

Характеристика нефтей из разновозрастных отложений с различных площадей Ромашкинского месторождения по исследованным параметрам

Номер скв.	Интервал отбора, м	Плотность при 20°С, г/см³	S _{общ.} , % мас.	Компонентный состав, % мас.					Углеродородные показатели					Показатели парамагнитных свойств**				Показатели микроэлементного состава***		
				УВ	СБ	ССБ	Σ смол	Асф	П/Ф	П/н-С ₁₇	Ф/н-С ₁₈	*K ₁	*K ₂	2C ₂₉ / C ₂₈ +C ₃₀	R*	V ⁴⁺	R*/V ⁴⁺	V	Ni	V/Ni
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Абдрахмановская площадь																				
Пашийские отложения верхнего девона (D ₃ , psh)																				
3257	1557,2-1561,2	0,8703	2,10	74,08	16,76	5,40	22,16	3,76	0,79	0,42	0,66	1,07	2,08	1,04	193,08	27,45	7,03	58	6,8	8,53
9185	1584,4-1588,8	0,8687	1,96	76,93	15,38	5,77	21,15	1,92	0,72	0,37	0,65	1,58	2,09	1,16	200,68	29,76	6,74	-	-	-
312	1596,4-1602,4	0,8845	2,00	71,66	18,20	6,45	24,65	3,69	0,70	0,36	0,67	1,45	2,18	1,09	152,85	26,36	5,80	86	11,0	7,82
813	1599,0-1604,6	0,8687	1,97	74,03	14,66	5,88	20,54	5,43	0,90	0,38	0,52	1,65	2,30	1,07	121,44	23,39	5,19	58	7,4	7,84
337	1605,2-1608,2	0,8724	2,37	72,95	16,58	4,85	21,43	5,62	0,75	0,37	0,61	1,63	2,27	1,07	182,39	29,29	6,23	21	7,2	2,92
3310	1618,0-1620,0	0,8725	2,38	73,93	17,06	5,69	22,75	3,32	0,71	0,36	0,63	1,57	2,25	1,09	201,73	27,33	7,38	79	16,0	4,94
9189	1624,4-1665,8	0,8973	1,10	73,51	17,36	7,48	24,84	1,65	0,68	0,42	0,73	1,07	2,29	0,91	159,5	27,98	5,70	25	6,5	3,85
315	1656,0-1658,6	0,8705	2,03	76,29	16,27	4,65	20,92	2,79	0,56	0,28	0,69	1,45	2,22	1,12	214,97	34,4	6,25	25	6,4	3,91
717	1663,2-1670,0	0,8638	1,60	75,95	16,43	5,24	21,67	2,38	0,73	0,36	0,62	1,54	2,12	1,04	166,24	25,13	6,62	48	8,7	5,52
1112	1664,8-1666,8	0,8549	1,97	73,33	16,89	7,56	24,45	2,22	0,69	0,38	0,65	1,36	1,77	1,20	288,6	32,2	8,96	29	9,6	3,02
3316	1671,2-1673,2	0,8724	2,10	73,31	16,67	5,19	21,86	3,83	0,76	0,36	0,61	1,68	1,84	1,05	190,8	40,1	4,76	59	6,4	9,22
727	1671,2-1682,0	0,8853	2,00	71,80	19,48	5,40	24,88	3,32	0,67	0,37	0,64	1,45	1,90	1,11	167,46	27,28	6,14	48	18,0	2,67
755	1673,0-1675,2	0,8849	2,10	68,98	20,37	5,56	25,93	5,09	0,68	0,36	0,65	1,63	2,19	1,09	183,09	28,10	6,52	54	17,0	3,18
1123	1679,6-1682,6	0,8600	2,12	75,31	18,07	3,76	21,83	2,86	0,68	0,36	0,68	1,55	2,16	1,08	194,28	29,43	6,60	89	16,0	5,56
884	1691,0-1692,5	0,8596	2,10	74,04	16,19	7,28	23,47	2,49	0,68	0,38	0,67	1,55	2,23	1,11	209,53	30,12	6,96	94	18,0	5,22
752	1711,0-1713,5	0,8732	2,49	74,59	17,63	4,50	22,13	3,28	0,72	0,37	0,64	1,56	2,21	1,13	174,91	28,72	6,09	39	7,4	5,27
1094	1711,4-1713,0	0,8762	2,05	76,71	14,61	5,02	19,63	3,66	0,72	0,37	0,63	1,62	2,24	1,12	170,66	27,32	6,25	39	6,8	5,74
3353	1712,2-1715,2	0,8553	1,93	71,42	18,45	6,80	25,25	3,33	0,73	0,38	0,63	0,81	1,82	1,10	93,00	14,40	6,46	91	9,9	9,19
883	1716,0-1718,8	0,8607	2,25	73,19	16,75	6,22	22,97	3,84	0,72	0,38	0,63	1,74	2,05	1,08	151,28	28,71	5,27	58	9,2	6,30
3382	1738,8-1740,4	0,9248	2,25	64,92	19,29	8,33	27,62	7,46	0,70	0,37	0,67	1,33	2,27	1,07	236,88	30,09	7,87	63	9,6	6,56
880	1739,2-1750,4	0,8720	2,31	74,16	17,37	8,47	25,84	5,08	0,71	0,37	0,65	1,64	1,66	1,28	272,7	34,7	7,86	72	16,0	4,50
894	1759,6-1761,2	0,8743	1,61	74,42	15,53	6,85	22,38	3,20	0,70	0,38	0,68	1,47	2,12	1,13	203,69	28,53	7,14	67	8,1	8,27
3378	1764,8-1767,6	0,9210	2,28	69,09	19,32	9,66	28,98	1,93	0,68	0,36	0,64	1,01	1,91	1,01	187,54	22,54	8,32	79	15,0	5,27
24119	1782,9-1785,4	0,8482	2,05	75,10	12,20	8,00	20,20	4,70	0,82	0,36	0,57	1,75	1,94	1,03	210,40	10,56	19,92	85	9,7	8,76

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Живецкие отложения среднего девона (D ₂ gv)																				
8855	1652,4-1668,0	0,8384	2,02	78,20	10,43	9,47	19,90	1,90	0,74	0,26	0,46	1,65	2,1	1,06	158,1	12,3	12,85	52	9,1	5,71
18858	1755,2-1758,0	0,8677	2,10	74,60	16,94	4,43	21,37	4,03	0,78	0,39	0,61	1,65	2,09	1,08	259,7	33,7	7,71	110	15,0	7,33
13813	1784,0-1798,0	0,8503	1,00	85,63	6,80	3,80	10,60	3,77	0,74	0,37	0,61	1,54	2,23	1,13	129,6	9,30	13,94	98	5,9	16,61
35Д	1800,3-1811,6	0,8595	1,43	72,77	13,86	8,92	22,77	4,45	0,78	0,33	0,56	1,56	2,15	0,99	252,2	14,98	16,84	90	16,0	5,63
Миннибаевская площадь																				
Пашийские отложения верхнего девона (D ₃ psh)																				
9501	1714,6-1726,6	0,8789	1,63	73,64	17,15	5,44	22,59	3,77	0,69	0,46	0,77	1,36	2,14	0,96	240,2	34,2	7,02	72	14,0	5,14
9505	1726,6-1766,0	0,8642	1,57	75,00	17,16	4,90	22,06	2,94	0,68	0,42	0,73	1,23	2,04	1,00	127,8	14,5	8,81	340	18,0	18,89
9515	1741,2-1760,4	0,8688	1,70	74,38	17,73	5,43	23,16	2,46	0,69	0,45	0,77	1,38	2,42	0,93	152,05	35,3	4,31	270	14,8	18,24
Живецкие отложения среднего девона (D ₂ gv)																				
20146	1709,8-1712,0	0,8708	3,16	73,59	15,61	4,39	20,00	6,41	0,74	0,49	0,71	0,10	1,84	1,00	243,4	30,8	7,90	140	9,4	14,89
32774	1722,7-1724,8	0,8722	2,10	73,50	16,50	5,00	21,50	5,00	0,78	0,33	0,53	0,74	2,52	0,99	263,3	35,4	7,44	81	21,0	3,86
15003	1764,0-1768,0	0,8802	3,12	68,50	13,60	9,70	23,30	8,20	0,65	0,54	0,91	1,23	2,04	0,89	237,6	30,9	7,70	110	16,0	6,88
20420	1826,6-1828,0	0,8653	2,22	77,57	16,35	4,21	20,56	1,87	0,75	0,31	0,57	0,85	2,57	0,93	207,9	34,3	6,06	35	9,4	3,72
Березовская площадь																				
Отложения нижнего карбона (C ₁)																				
651	1107,6-1113,2	0,8933	3,62	66,09	22,64	7,07	29,67	4,20	0,61	0,56	1,01	1,07	2,33	1,13	163,3	43,3	3,77	170	33,0	5,15
27357	1127,0-1133,0	0,9256	4,75	59,80	27,00	6,40	33,40	6,80	0,5	0,64	1,41	1,10	1,89	0,96	133,4	39,3	3,39	140	27,0	5,19
Доманиковые отложения верхнего девона (D ₃ dm)																				
27352	1808,0-1826,6	0,9036	4,75	62,51	29,92	5,68	35,60	1,89	0,49	0,64	1,35	1,25	1,78	0,91	167,1	36,5	4,58	51	12,0	4,25
21549	1769,0-1773,0	0,9162	4,40	59,78	31,28	6,15	37,43	2,79	0,47	0,6	1,28	0,88	2,12	0,82	127,3	35,8	3,56	190	14,0	13,57
Пашийско-кыновские отложения верхнего девона (D ₃ kn+psht)																				
21726	1780,3-1782,2	0,8694	2,24	73,59	17,45	5,60	23,05	3,36	0,77	0,51	0,77	0,92	2,12	1,04	102,6	12,7	8,08	120	29,0	4,14
5815д	1763,2-1767,6	0,8638	2,35	75,13	12,68	7,31	19,99	4,88	0,73	0,40	0,70	1,76	2,17	1,18	97,9	18,2	5,38	96	8,5	11,29
5816д	1832,1-1839,6	0,8606	1,93	77,03	12,16	8,78	20,94	2,03	0,67	0,41	0,73	1,15	2,15	1,00	145,7	21,9	6,65	71	23,0	3,09
Живецкие отложения среднего девона (D ₂ gv)																				
101	1803,8-1806,0	0,8547	1,75	78,71	13,86	5,45	19,31	1,98	0,77	0,35	0,58	1,77	2,03	0,96	243,4	10,9	22,3	32	4,6	6,96

*K₁ = И-C₁₁-C₁₄ / И-C₁₅-C₁₈; *K₂ = И-C₁₆-C₂₂ / И-C₂₃-C₂₉;

**Содержание V и Ni в асфальтенах приведено в % мас. = С·10⁻³.

***Содержание V⁺⁺ и R* в асфальтенах дано в относительных единицах, путем приведения интенсивности сигналов ЭПР к весу навески.

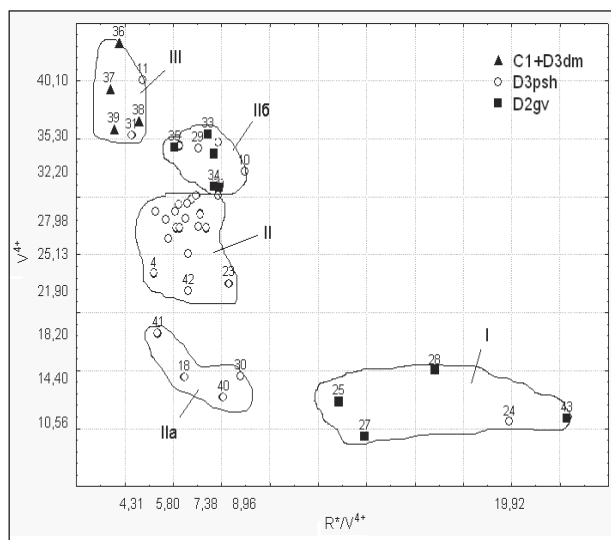


Рис. 2. Дифференциация нефтей Ромашкинского месторождения методом кластерного анализа по парамагнитным параметрам R^*/V^{4+} и V^{4+}

в процессах миграции нефти и увеличиваться под влиянием вторичных процессов в зонах водонефтяных контактов [5,7].

Первый кластер (рис. 2, тип I) объединяет нефти в основном из живетских отложений среднего девона с высокими значениями показателя R^*/V^{4+} (12,85–22,30) и низкими значениями V^{4+} (9,30–14,98).

Во второй кластер (рис. 2, тип II) входят нефти из пашийских отложений верхнего девона с более низкими значениями отношения R^*/V^{4+} (5,19–8,32) и более высокими значениями показателя V^{4+} (21,90–30,12).

В пределах изменения значений генетического показателя R^*/V^{4+} , характерных для нефтей типа II (5,38–8,96), выделяются два кластера (подтипы IIa и IIб), нефти которых отличаются от основной группы нефтей типа II аномальным содержанием V^{4+} . Так, в подтип IIa входят нефти пашийских отложений с относительно низкими значениями показателя V^{4+} (12,7–18,2). Подтип IIб объединяет нефти не только пашийских, но живетских отложений, имеющих достаточно высокое содержание V^{4+} (30,8–35,4).

Третий кластер (тип III) включает нефти доманиковых отложений и среднего карбона с самыми низкими значениями показателя R^*/V^{4+} (3,39–4,76) и наиболее высокими значениями V^{4+} (35,30–43,30).

На рис. 3 представлены зависимости между значениями генетического показателя R^*/V^{4+} и содержанием в исследованных нефтях фракций углеводородов (рис. 3, а), бензольных смол (рис. 3, б), спирто-бензольных смол (рис. 3, в) и

асфальтенов (рис. 3, г). Наблюдается разделение нефтей на три генетических типа на основании значений показателя R^*/V^{4+} и содержания в их составе углеводородов (рис. 3, а) и бензольных смол (рис. 3, б). Это подтверждает однотипность нефтей среди одновозрастных отложений не только по парамагнитным свойствам их асфальтенов (R^*/V^{4+}), но и по углеводородным параметрам — содержанию углеводородов и бензольных смол.

Как следует из зависимостей, представленных на рис. 3, г и д, дифференциация исследованных нефтей по значениям показателя R^*/V^{4+} и содержанию спирто-бензольных смол и асфальтенов выражена менее четко. В одновозрастных отложениях нефти характеризуются как высоким, так и низким содержанием спирто-бензольных смол и асфальтенов, что свидетельствует о заметном влиянии вторичных процессов на данные параметры.

Проведенный сравнительный анализ изменений физико-химических и парамагнитных свойств нефтей с различных площадей показал как сходство, так и отличительные особенности их составов в зависимости от их принадлежности к выделенным типам и влияния вторичных процессов.

Абдрахмановская площадь. Как следует из данных табл. 1 в ряду исследованных нефтей из живетских и пашийских отложений Абдрахмановской площади наблюдаются значительные вариации по содержанию в составе их асфальтенов четырехвалентного ванадия V^{4+} (9,30–40,1), и свободных радикалов (93,0–288,6), что находит свое отражение в значениях парамагнитного показателя R^*/V^{4+} .

Нефти живетских отложений Абдрахмановской площади, характеризующиеся наиболее высокими значениями показателя R^*/V^{4+} (12,85–22,30) и низкими значениями V^{4+} (9,30–14,98) относятся к нефтям типа I (рис. 1). Исключением является нефть из скв. 18858, которая из-за низкого значения показателя R^*/V^{4+} (7,71) и высокого содержания V^{4+} (33,7) попадает в подтип IIб.

Исследованные нефти из длительно разрабатываемых пластов пашийского горизонта Абдрахмановской площади в основном относятся к типу II. Значения показателей R^*/V^{4+} и V^{4+} для данного типа нефтей, в отличие от нефтей первого типа, изменяются в достаточно узких пределах от 5,19 до 8,32 и от 22,54 до 30,12, соответственно. Близкие значения показателя R^*/V^{4+} подтверждают генетическое сходство нефтей пашийского продуктивного комплекса и их отличие от нефтей живетского комплекса. Исключением является

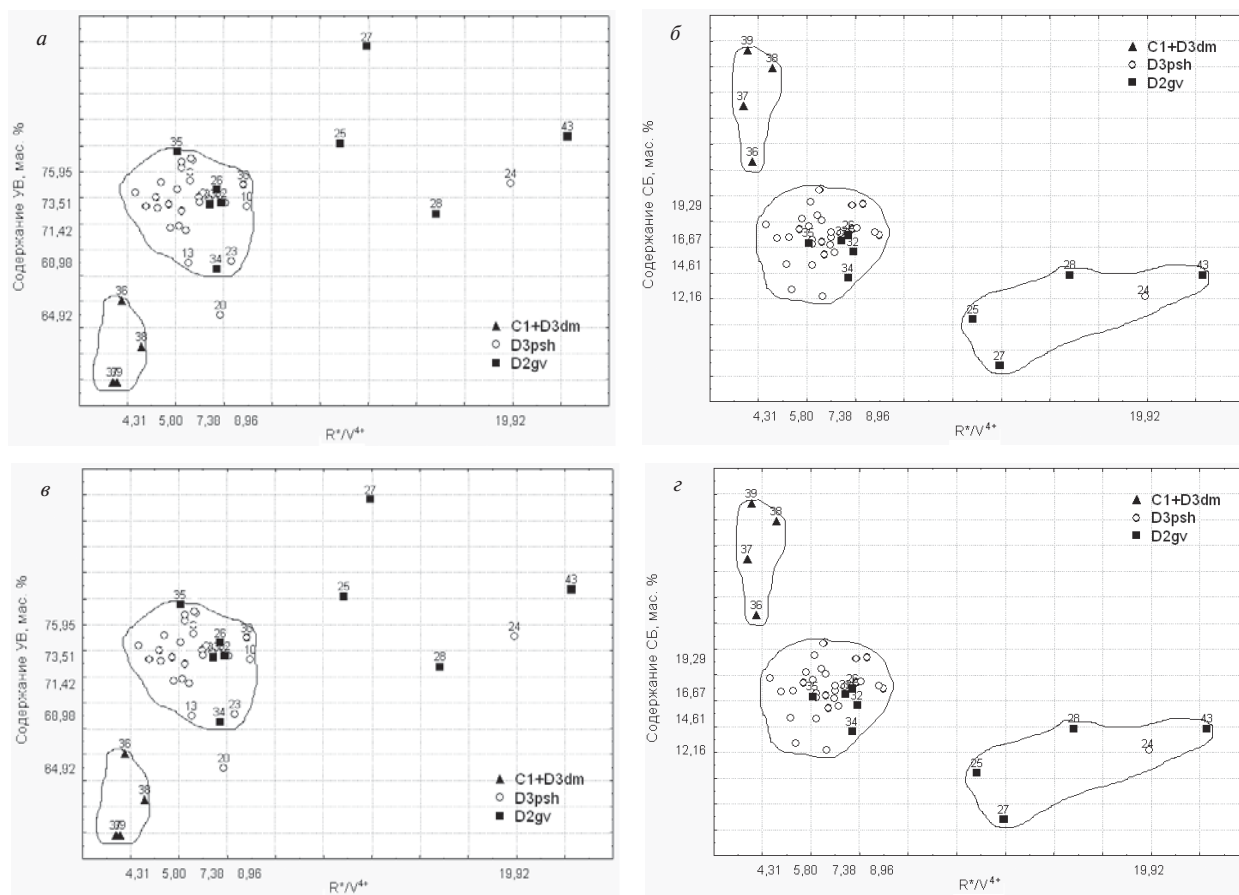


Рис. 3. Зависимости значений парамагнитного показателя R^*/V^{4+} от содержания в нефтях разновозрастных отложений Ромашкинского месторождения следующих компонентов: а — углеводороды; б — бензолные смолы; в — спирто-бензолные смолы; з — асфальтены

нефть из скв. 24119 пашийского горизонта, которая относится к нефтям типа 1 из-за низкого содержания V^{4+} (10,56) и высокого содержания свободных радикалов (210,4). Сравнительно высокое значение отношения R^*/V^{4+} (19,92) указывает на генетическую связь данной нефти с нефтями нижележащих живетских отложений. Нефть близка к живетским нефтям и по физико-химическим свойствам и данным компонентного состава. Возможно, эта нефть мигрировала в пашийские отложения из живетских толщ.

В отличие от близких значений парамагнитных показателей, плотность нефтей из пашийских отложений Абдрахмановской площади меняется в широких пределах (см. таблицу): от 0,8482 до 0,9248 г/см³. Заметно изменяются и другие показатели состава: содержание $S_{\text{общ}}$ (1,10–2,49%), углеводородов (64,92–76,93%), суммарных смол (19,63–28,98%) и асфальтенов (1,65–7,46%). Наибольшей плотностью отличаются нефти из скважин 3382 и 3378. Для нефти из скв. 3382 характерно сравнительно высокое содержание асфальтенов (7,46 %), а в нефти из

скв. 3378 высокое содержание смол (28,98 %). Нефти из скважин 337, 755, 880, 813 отличаются от других исследованных нефтей пашийского горизонта высоким содержанием асфальтенов (5,08–5,62%). Нефти из скважин 3382, 337, 755, так же как и нефть из скв. 18858 живетских отложений, характеризуются повышенным содержанием V^{4+} (28,10–33,70). Это согласуется с данными работы [5, 7], что по мере выработки месторождения содержание ванадия в добываемых нефтях увеличивается. Следовательно, можно полагать, что повышенные концентрации в нефтях ванадия с одновременным ухудшением их свойств из-за увеличения в их составе смолисто-асфальтеновых компонентов обусловлено вторичными процессами, протекающими в залежах.

Нефть из скв. 3353 пашийских отложений с аномально низким содержанием R^* и четырехвалентного ванадия попадает в подгруппу IIa. По данным работы [7] понижение содержания свободных стабильных радикалов может быть связано с миграцией нефтей, в процессе которой

происходит адсорбция на породах парамагнитных центров и их концентрация в направлении движения нефти уменьшается. На этом основании можно полагать, что нефти подгруппы IIa претерпели определенные изменения в процессах миграции, имевших место при формировании и переформировании нефтяных залежей.

В отличие от нефтей пашийских отложений, исследованные нефти из живетских отложений более легкие (плотность 0,8384–0,8677 г/см³), менее сернистые ($S_{\text{общ}}$ 1,00–2,10%), в них более высокое содержание углеводородных фракций (72,77–85,63%) и меньше содержание смолисто-асфальтеновых соединений (1,90–4,45%). В то же время многие параметры нефтей пашийских и живетских отложений перекрываются (см. таблицу).

По классификации Ал. А. Петрова [4] по значениям показателей Ф/н-С₁₈, П/н-С₁₇, (<1) нефти Абдрахмановской площади относятся к нефтям парафинистого типа А¹. Значения показателя П/Ф варьируют от 0,56 до 0,90, что свидетельствует о генетическом единстве нефтей по данному показателю, а также о том, что данные нефти генерированы морским органическим веществом в восстановительных условиях раннего диагенеза.

Миннибаевская площадь. Миннибаевская площадь, так же как и Абдрахмановская площадь, относится к длительно заводняемым площадям Ромашкинского месторождения.

По данным таблицы содержание свободных стабильных радикалов в нефтях живетских отложений Миннибаевской площади (скважины 20146, 32774, 15003, 20420) достаточно высокое и меняется в достаточно узких пределах — от 207,9 до 263,3, высокое содержание и четырехвалентного ванадия V⁴⁺ (30,8–35,4). Значения показателя R*/V⁴⁺ изменяются в достаточно узких пределах — от 6,06 до 7,9. По значениям данного показателя нефти живетских отложений данной площади подобны нефтям пашийских отложений Абдрахмановской площади, но из-за более высокого содержания V⁴⁺ попадают в подгруппу IIб (см. рис. 1). По этой же причине в эту же подгруппу попадают нефти из скважин 9501 и 9515 пашийских отложений данной площади, в то время как нефть из скв. 9505, отличающаяся от остальных низким содержанием V⁴⁺ (14,50), относится к подгруппе II а.

Исследованные нефти пашийских отложений и живетских отложений Миннибаевской площади однородны по плотности (0,8642–0,8802 г/см³) (см. таблицу), но в отличие от нефтей Абдрахмановской площади характеризуются большим

содержанием S_{общ} (1,63–3,16%). Содержание углеводородов в нефтях пашийских отложений сравнительно высокое и составляет 73,64–75%. Содержание смол — 22,06–23,16%, а асфальтенов 2,46–3,77%. Нефти живетских отложений данной площади характеризуются более высоким содержанием асфальтенов (5,00–8,20%), что согласуется с более высоким содержанием в их составе общей серы (S_{общ}) и ванадилпорфириновых комплексов (V⁴⁺). Исключением является нефть из скв. 20420, в которой содержание асфальтенов составляет всего 1,87%. Наиболее высокую плотность имеет нефть из скв. 15003 (0,8802 г/см³) с высоким содержанием смол и асфальтенов. Можно полагать, что нефти на Миннибаевской площади изменены вторичными процессами не только в пашийских, но и в живетских отложениях.

Нефти Миннибаевской площади из пашийских и живетских отложений, так же как и нефти Абдрахмановской площади, относятся к нефтям типа А¹ [4] и однотипны по углеводородным показателям. Отношение П/Ф в данном ряду нефтей меняется в тех же самых пределах, что и на Абдрахмановской площади — от 0,65 до 0,78, что говорит об их генетическом родстве.

Многие исследователи, изучающие микроэлементный состав нефтей, придают особое значение содержанию в них ванадия и никеля. Соотношение V/Ni в ряде работ [7, 9] рассматривается в качестве генетического показателя. Однако в работе [5] показано, что в зависимости от положения точки отбора пробы нефти относительно водонефтяного контакта данный параметр может изменяться в сторону его увеличения.

Основная группа исследованных нефтей с различных площадей Ромашкинского месторождения характеризуется близкими значениями показателей R*/V⁴⁺ и V/Ni (таблица, рис. 4). Среди пашийских нефтей Абдрахмановской площади высоким значением показателя V/Ni отличается сравнительно легкая нефть из скв. 3316. Нефти живетских отложений данной площади по высоким значениям парамагнитного параметра R*/V⁴⁺ группируются отдельно от нефтей основной группы.

Нефти Миннибаевской площади как из пашийских (скв. 9505 и 9515), так и из живетских отложений (скв. 20146) имеют крайне высокие значения показателя V/Ni и практически не отличаются друг от друга по данному параметру.

Результаты исследований нефтей Миннибаевской площади дают основание полагать о том, что в живетских и пашийских отложениях данной площади, по-видимому, залегают нефти одного

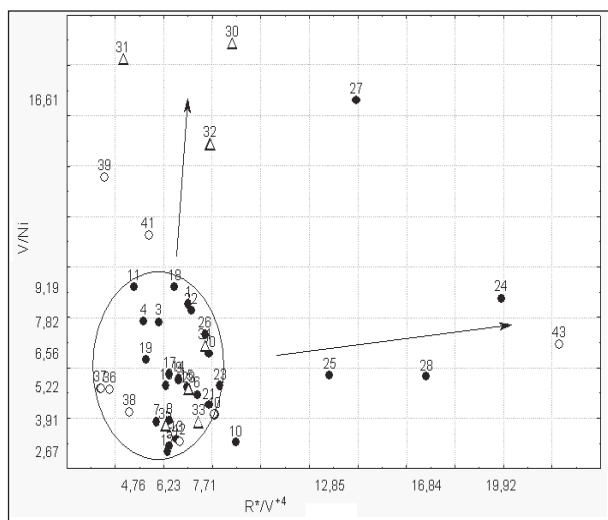


Рис. 2. Зависимости между показателями R^*/V^{+4} и V/Ni для асфальтенов нефтей с различных площадей Ромашкинского месторождения: — Абдрахмановская площадь; — Миннибаевская площадь; — Березовская площадь

генотипа, причем в отличие от Абдрахмановской площади нефти претерпели более глубокие изменения в процессе длительной эксплуатации продуктивных пластов.

Березовская площадь. Исследованные нефти Березовской площади по парамагнитным параметрам R^*/V^{+4} и V^{4+} распределяются по четырем кластерам (табл. 1, рис. 1).

Нефти из доманиковых отложений верхнего девона (скв. 21549, 27352), бобриковского горизонта (скв. 651) и турнейского яруса (скв. 27357) нижнего карбона с высоким содержанием ионов ванадия V^{4+} и низкими значениями показателя R^*/V^{+4} группируются в отдельный кластер (рис. 1, тип III). Плотность нефтей из данных отложений изменяется от 0,8933 до 0,9256 г/см³, содержание $S_{\text{общ}}$ в них высокое (3,62–4,75%), содержание углеводов изменяется от 59,78 до 66,09%, а асфальтенов от 1,89 до 6,80%. Нефти из данных отложений относятся к нефтям типа A^2 [4], отличительной чертой которых, является некоторое преобладание изопреноидных углеводов пристана (C_{19}) и фитана (C_{20}) над n -алканами состава $n-C_{17}$ и $n-C_{18}$. Значение показателя $\Phi/n-C_{18} > 1$ (см. таблицу).

Нефти из терригенных отложений пашийско-кыновских отложений (скважины 21726, 5815д и 5816д), так же как и большинство нефтей из пашийских отложений Миннибаевской и Абдрахмановской площадей, относятся к типу II, но из-за пониженного содержания V^{4+} нефти из скважин 21726 и 5815д попадают в промежуточный под-тип IIa.

По сравнению с нефтями из доманиковых и каменноугольных отложений, нефти из пашийско-кыновских отложений Березовской площади более легкие (0,8606–0,8694 г/см³), с более низким содержанием $S_{\text{общ}}$ (1,93–2,35%) и более высоким содержанием масел (73,59–77,03%). Содержание смол составляет 19,99–23,05%, а асфальтенов – 2,03–4,88%. По физико-химическим характеристикам и компонентному составу они однородны.

Асфальтены легкой нефти из скв. 101 живетских отложений данной площади характеризуются высокой концентрацией свободных радикалов (243,4) и низким содержанием ионов четырехвалентного ванадия V^{4+} и, следовательно, по парамагнитным параметрам, так же как и живетские нефти Абдрахмановской площади, относятся к типу 1. Плотность данной нефти 0,8547 г/см³, содержание углеводородной фракции в ней составляет 78,71%, смол 19,31%, асфальтенов 1,98%.

На примере нефтей Березовской площади можно видеть, что наблюдается закономерное снижение величины отношения R^*/V^{+4} вверх по разрезу продуктивных комплексов. В исследованной выборке нефтей каких-либо закономерных изменений показателя V/Ni с возрастом нефте-вмещающих их отложений не наблюдается. Повышенными значениями показателя V/Ni (рис. 2) отличаются нефти из скв. 21549 доманиковых отложений и скв. 5815д пашийско-кыновских отложений. Это может быть связано не только с длительной разработкой пластов, но и с дополнительным поступлением микроэлементов в данный продуктивный комплекс из глубинных источников, что имеет место в районах развития доманиковых отложений [6, 11].

Нефти из живетских отложений и пашийско-кыновских отложений Березовской площади, так же как и нефти из этих же отложений Абдрахмановской и Миннибаевской площадей, относятся к нефтям типа A^1 .

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили дифференцировать нефти продуктивных комплексов отложений Ромашкинского месторождения на основании парамагнитных параметров их асфальтенов по трем основным типам, связанным с возрастом нефте-вмещающих их отложений. Наблюдаемые различия в физико-химических свойствах нефтей из разновозрастных длительно разрабатываемых отложений и отличительные особенности в парамагнитных свойствах их асфальтенов обусловлены различными процессами: как процессами миграции нефтей, по-видимому,

имевшими место при переформировании нефтяных залежей, так и гипергенными процессами, приводящими к ухудшению свойств нефтей в течение разработки их залежей. Несмотря на длительную разработку Ромашкинского месторождения генетический парамагнитный показа-

тель R^*/V^{4+} позволяет дифференцировать нефти разновозрастных отложений, а содержание V^{4+} — характеризовать степень их вторичного изменения.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке.

Литература

1. Хисамов Р. С. Высокоэффективные технологии освоения нефтяных месторождений. — М.: Недра, 2004. — 630 с.
2. Муслимов Р. Х. Современные методы управления разработкой нефтяных месторождений с применением заводнения. — Казань: КГУ, 2003. — 596 с.
3. Хисамов Р. С., Сулейманов Э. И., Дияшев Р. Н. и др. Научные проблемы поздней стадии разработки Ромашкинского месторождения. Высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефти разрабатываемых месторождений // Тр. науч.-практич. конф. 8–9 сентября 1999 г. — Казань: Экоцентр, 1999. Т. 1. — С. 140–153.
4. Петров Ал. А. Углеводороды нефтей. — М.: Наука, 1984. — 264 с.
5. Пуланова С. А. Микроэлементы в нафтидах и их использование при разработке нефтяных и газоконденсатных месторождений // Нефтехимия. — 2001. — Т. 41. — № 3. — С. 185–193.
6. Миннегалиева А. М., Каюкова Г. П., Вандюкова И. И. и др. Геохимические особенности нефтей по разрезу продуктивных комплексов Березовской площади Ромашкинского месторождения // Технология нефти и газа. — 2007. — №2. — С. 66–76.
7. Насиров Р. Н. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. — М.: Недра, 1993. — 123 с.
8. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. — Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. — 192 с.
9. Ахметов Б. Р., Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. Особенности оптических спектров поглощения нефтей и нефтяных асфальтенов // Наука и технология углеводородов. — 2002. — № 3. — С. 25–30.
10. Сюняев С. Р., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 224 с.
11. Готтих Р. П., Писоцкий Б. И. К вопросу формирования нефтематеринских толщ // Георесурсы. — 2006. — № 4(21). — С. 6–11.

Вниманию специалистов!

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, Б. П. Туманян

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные физико-химические свойства природных углеродсодержащих энергоносителей — углей, нефтей, углеводородных газов. Особое внимание отводится природным и синтетическим формам свободного углерода. Приводятся механизмы химических превращений углеводородов в технологиях их переработки.

М.: Издательство «Техника», 2009. — 204 с.

О. Н. Цветков

ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: химия, технология и применение

Книга посвящена синтетическим смазочным маслам для новейших моделей автомобильной, авиационной техники, промышленности и энергетики. Обобщены принципиальные достижения в создании и улучшении эксплуатационных свойств смазочных масел, изготовленных с использованием поли- α -олефиновых базовых компонентов. Рассмотрены проблемы химии и технологии поли- α -олефиновых масел.

Книга представляет интерес для специалистов по производству, применению и реализации смазочных материалов, аспирантов и студентов нефтегазовых вузов, а также для широкого круга пользователей современной техники.

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

Теоретическое и экспериментальное исследование электроосмоса в тонкой щели

В. В. Кадет, П. С. Корюзов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Использование технологий электровоздействия в различных отраслях добывающей промышленности (подземное выщелачивание металлов, нефтедобыча, водообеспечение) требует детального исследования течения жидкостей-электролитов в пористых средах.

При этом важно подчеркнуть, что с уменьшением характерных размеров поровых каналов до масштаба микропор (порядка 10^{-8} м) на течение жидкости существенное влияние начинают оказывать эффекты межфазного взаимодействия. Целый ряд экспериментальных исследований течения в микроканалах позволяет сделать вывод о том, что двойной электрический слой существенно воздействует на распределение поля скоростей и кажущуюся вязкость флюида. Например, был проведен ряд экспериментов [1], в процессе которых были сделаны высококачественные снимки профилей электроосмотического течения в микроканалах. Аналогичные работы, позволившие получить визуальное представление об электроосмотическом течении в микроканалах, были выполнены для случая пересечения капилляров [2], и для случая цилиндрического капилляра с неоднородно распределенным поверхностным зарядом в области ДЭС [3]. В работе [4] приведены результаты экспериментов по течению разбавленных растворов электролитов в прямоугольных микрокапиллярах, которые выявили аномально высокие значения коэффициента гидравлического сопротивления по сравнению со значениями, получаемыми для капилляров большого радиуса, в которых электрокинетические эффекты пренебрежимо малы.

Впоследствии, на основании этих данных были предприняты попытки теоретического моделирования электроосмотического течения в пористой среде [5].

В данной работе представлена математическая модель течения, позволяющая оценить влияние приложенного электрического поля, концентрации ионов в растворе и поперечного размера канала на эволюцию нестационарного поля скоростей. Выбор формы канала позволил рассмотреть характерные особенности процесса формирования скорости электроосмотического течения для случая однородного поля ДЭС. Получены аналитические зависимости скорости

течения, времени его установления и распределения потенциала от электрокинетических параметров, величины и частоты внешнего электрического поля.

Постановка задачи

Для того чтобы получить представление о распределении поля скорости при течении жидкости в тонком канале под воздействием внешнего поля, рассмотрим щелевой канал (рис. 1) с раскрытием H , заполненный электролитом с диэлектрической постоянной ϵ_r . Предполагается, что жидкость является ньютоновской, несжимаемой с вязкостью μ и изначально находится в покое, так как течение не поддерживается перепадом давления.

На границе твердой и жидкой фаз возникает ДЭС [6], вследствие чего стенки канала оказываются равномерно заряжены дзета-потенциалом ζ . В непосредственной близости к межфазной поверхности находится неподвижный, так называемый адсорбционный слой ДЭС, или слой Гельмгольца, толщина которого не более диаметра гидратированных ионов [6]. За ним располагается диффузная часть ДЭС (слой Гуи), которая после наложения на систему внешнего электрического поля начинает двигаться в результате взаимодействия поля с заключенным в ней объемным зарядом. В качестве толщины этой части ДЭС обычно принимают $l \cong 1/k$, где k — параметр Дебая-Хюккеля [9].

Объемная плотность заряда $\rho_e(y)$ есть при этом функция поперечной координаты y и определяется уравнением Пуассона [10]

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} = -\frac{\rho_e(y)}{\epsilon_0\epsilon_r},$$

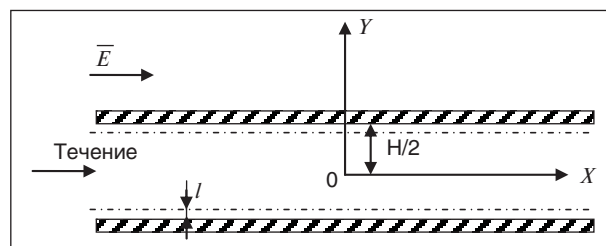


Рис. 1. Расположение координатных осей и направление вектора напряженности электрического поля

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная вакуума; $\psi(y)$ — электрический потенциал ДЭС.

Рассмотрим уравнение Навье — Стокса для такого течения:

$$\rho \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \rho(\vec{V} \cdot \nabla \vec{V})\vec{V} = \vec{F} + \mu \nabla^2 \vec{V}. \quad (1)$$

Вследствие малого раскрытия канала силой гравитации можно пренебречь, и массовая сила \vec{F} будет представлять собой только действие приложенного электрического поля напряженностью \vec{E} к заряду с объемной плотностью $\rho_e(y)$. Согласно работе [7] вследствие малости скорости \vec{V} пренебрежимо малым оказывается инерционный член $(\vec{V} \cdot \nabla \vec{V})\vec{V}$. Здесь ρ — плотность электролита, а плотность массовых сил в проекции на ось X есть $F_x = E\rho_e(y)$. В этих предположениях уравнение (1) в проекции на ось X можно представить в виде

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - E\epsilon_r \epsilon_0 \frac{d^2 \psi(y)}{dy^2}. \quad (2)$$

Начальное и граничные условия определяются условиями покоя до момента включения внешнего электрического поля, симметрией относительно центра потока и условием прилипания на стенке.

Распределение потенциала в сечении канала

Как видно из (2), поле скоростей определяется распределением потенциала ДЭС, поэтому прежде всего проанализируем поведение $\psi(y)$. Уравнение Пуассона — Больцмана [6] в безразмерном виде для щелевого микроканала есть

$$\frac{d^2 \Psi}{d\bar{y}^2} = sh\Psi(\bar{y}). \quad (3)$$

Ниже, на рис. 2, приведен график распределения потенциала ДЭС в канале.

Расчет сделан при следующих значениях параметров: объемная концентрация ионов $n = 6,23 \cdot 10^{22}$ 1/м³ (10^{-4} моль/л), соответствующая дзета-потенциалу $\zeta = 50$ мВ раствора NaCl, валентность ионов $z = 1$, материал стенок канала — стекло, плотность жидкости $\rho = 998$ кг/м³, вязкость $\mu = 0,9 \cdot 10^{-3}$ Па с, диэлектрическая постоянная электролита $\epsilon_r = 80$, полуоткрытие канала $H = 3 \cdot 10^{-7}$ м.

Зависимость ζ -потенциала от концентрации ионов предполагалась линейной на участке от 50 до 150 мВ. Соответствующие этому диапазону изменений ζ -потенциала концентрации $10^{-4} \dots 10^{-6}$ моль/л.

Из приведенного на рис. 2 графика видно, что в пристеночной области, где объемная кон-

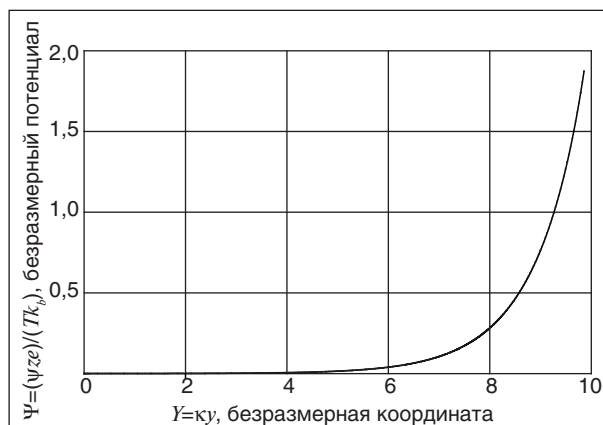


Рис. 2. Распределение потенциала ДЭС

центрация ионов резко возрастает, увеличивается и потенциал ДЭС — максимум достигается на стенке канала, в неподвижной адсорбционной части ДЭС.

На рис. 3 отражены результаты варьирования в указанных расчетах значений дзета-потенциала (50, 100 и 150 мВ), которые показывают, что с увеличением дзета-потенциала увеличивается толщина диффузного слоя ДЭС и, соответственно, возрастает электрический потенциал, наведенный его ионами. Для $\zeta = 150$ мВ потенциал не падает до нуля даже в окрестностях центра канала при его полуоткрытии $3 \cdot 10^{-7}$ м.

Поле электроосмотической скорости

Полученный выше результат позволяет перейти непосредственно к решению уравнения (2).

Введя функцию $U(y,t) = u(y,t) - u_s \psi(y)/\zeta$, где $u(y,t) \equiv V_x$, $u_s = E\epsilon_0 \epsilon_r \zeta / \mu$ — скорость Смолуховского [6], можно привести (2) к виду линейного уравнения теплопроводности.

Опуская промежуточные расчеты, решение задачи с соответствующими начальным и граничными условиями (прилипания на стенке и симметрии потока относительно центра канала), записанное для безразмерной скорости \bar{u} , есть

$$\begin{aligned} \bar{u}(\bar{y}, \bar{t}) = & -\left(1 - \frac{\Psi(\bar{y})}{\bar{\zeta}}\right) + \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{2n-1}{2} \pi \frac{\bar{y}}{\kappa H}\right) \exp\left(-\left(\frac{2n-1}{2} \pi\right)^2 \bar{t}\right) \times \\ & \times \left\{ \frac{2}{\kappa H} \int_{y=0}^{\kappa H} \left[1 - \frac{\Psi(\bar{y}')}{\bar{\zeta}}\right] \cos\left(\frac{2n-1}{2} \pi \frac{\bar{y}'}{\kappa H}\right) d\bar{y}' \right\} \quad (4) \end{aligned}$$

где $\bar{u} = (u/u_s)$, $\Psi = (ze\psi)/(k_b T)$, $\bar{\zeta} = (ze\zeta)/(k_b T)$, $\bar{y} = ky$, $\bar{t} = (v/H^2)t$ (здесь n_{∞} и z — объемная концентрация ионов и валентность ионов соот-



Рис. 3. Профиль распределения потенциала при разных дзета-потенциалах: 1, 2, 3 — распределения для соответствующих ζ-потенциалов 50, 100 и 150 мВ

ответственно, e — заряд протона, k_b — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $\kappa = ((2\epsilon^2 e^2 n_\infty)/(k_b T))^{1/2}$ — параметр Дебая-Хюккеля, а $1/\kappa$ — толщина диффузной части ДЭС.

Рассмотрим влияние на распределение скорости основных параметров.

График зависимости (4), приведенный на рис. 4, показывает, что картина формирования электроосмотического течения отличается от таковой для пуазейлевского течения — движение жидкости начинается с тонкого слоя вблизи стенки канала, то есть в диффузной части ДЭС, в которой концентрация ионов, способных к передвижению под действием внешнего поля, максимальна.

За время порядка нескольких миллисекунд скорость течения в области ДЭС достигает максимума. При этом вдали от стенки она падает практически до нуля, так как в этой области концентрация ионов мала. Течение в слое ДЭС шириной $\sim l$ (см. рис. 1) можно назвать активным

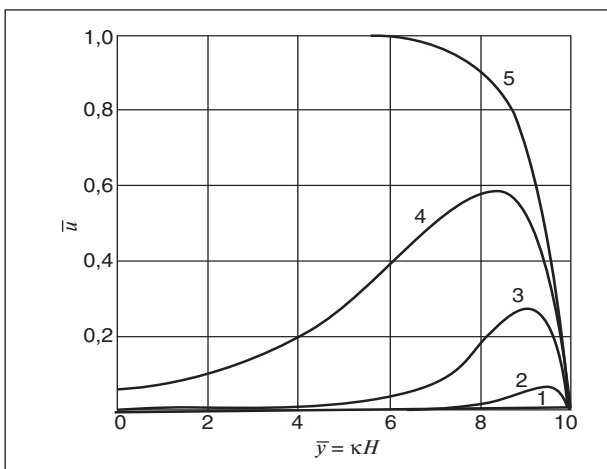


Рис. 4. Профили скорости электроосмотического течения в зависимости от времени: 1 — 0; 2 — 0,001; 3 — 0,01; 4 — 0,1; 5 — 10

вследствие того, что именно оно приводит в движение остальные слои жидкости благодаря вязкостным силам. Профиль скоростей развившегося электроосмотического течения близок к таковому для турбулентного течения — жидкость движется с одинаковой скоростью почти по всему сечению канала за исключением небольшой области вблизи стенки канала.

Поперечный размер канала влияет, главным образом, на время установления течения и величину средней скорости. Для оценки времени установления учтем, что выход на стационарный режим происходит, когда экспоненциальный множитель в (4) стремится к нулю. Соответственно, с течением времени это слагаемое становится пренебрежительно мало и его можно отбросить. Если принять, что существенное влияние на зависимость от времени этот множитель перестает оказывать при значении $\sim 0,001$, то есть меньше десятой процента от максимальной скорости течения, то верхней оценкой времени установления можно считать

$$t_s \approx 3(H^2 / \nu). \quad (5)$$

С уменьшением толщины щели максимум профиля скорости в канале смещается в сторону стенки канала. Средняя скорость течения, при прочих равных условиях (ζ -потенциале, равном 50 мВ, и напряженности 100 В/м), больше для канала с большим H .

Для случая неперекрывающихся ДЭС в плоском микроканале максимальная скорость при развившемся течении наблюдается в области, где электрокинетический потенциал практически равен нулю $\Psi(y) \approx 0$.

Можно также отметить, что максимальная скорость, достигаемая при развившемся течении, не зависит от распределения ионной концентрации и размеров канала. Этот результат, полученный на основании (5), согласуется с экспериментальным фактом [7].

Ограничения, накладываемые на модель в случае переменного циклического внешнего поля

Строгое математическое моделирование транспорта ионов в ДЭС, генерируемого приложенным извне переменным электрическим полем, должно учитывать нестационарные эффекты электропереноса. Однако согласно работе [8] порядок времени отклика ДЭС на влияние поля $\sim 10^{-8} \dots 10^{-7}$ с. Это как минимум на порядок меньше, чем характерное время эволюции электроосмотического течения (5), которое имеет значение $\sim 10^{-6} \dots 10^{-4}$ с для раскрытий $10^{-6} \dots 10^{-5}$ м. Поэтому при временах больше указанных про-

цессом «релаксации» ДЭС можно пренебречь. Например, даже для частоты поля 500 КГц при раскрытии 10^{-6} м соответствующее характерное время $2,3 \cdot 10^{-6}$ с. Кроме того, в работе [8] отмечается, что при приложении переменного поля равновесное распределение Больцмана для ионной концентрации справедливо вплоть до частоты 1 МГц. Следовательно, уравнение Пуассона — Больцмана остается правомерным и в этих условиях.

Двухфазное электроосмотическое течение

Пользуясь соотношением для скорости электроосмотического течения, выведенным в предыдущем разделе, можно получить зависимость скорости движения фронта раздела фаз при двухфазном вытеснении в тонкой щели под действием внешнего электрического поля.

Предполагается, что течение неразрывно и жидкость несжимаема, в области взаимодействия каждого из флюидов с поверхностью существует свой дзета-потенциал и для вычисления распределения потенциала может быть использовано уравнение (2). Средние скорости справа и слева от мениска должны быть равны:

$$\frac{dx_f}{dt} = \left(\mu_l + \mu_r \frac{x_f}{L - x_f} \right)^{-1} \left[-\frac{x_f}{L - x_f} 4 \int_0^H \int_0^H \rho_l F_{xl} dy dy - \frac{P_c 2H^2}{2(L - x_f)} - 4 \int_0^H \int_0^H \rho_r F_{xr} dy dy \right], \quad (6)$$

где L — длина щели; индекс $i = l, r$ относится к свойствам слева и справа от фронта; P_c — капиллярное давление на границе раздела двух жидкостей; произведение $\rho_i F_{xi}(y)$ определяется из (2) и (3).

Для проверки результатов теоретических расчетов был спланирован и проведен цикл экспериментов. Используемая экспериментальная установка, детально описанная в работе [11], позволила проследить влияние ζ -потенциала, раскрытия щели и напряженности внешнего поля на скорость движения фронта раздела двух жидкостей при электроосмотическом течении.

В качестве вытесняющей жидкости использовались растворы NaCl различной концентрации (0,01, 0,005, 0,001 Н). Вытесняемой жидкостью было минеральное масло с известными реологическими характеристиками.

После определения дзета-потенциалов жидкостей на данной подложке, для случаев различной напряженности поля, различных дзета-потенциалов вытесняющих растворов и раскрытия канала были проведены измерения

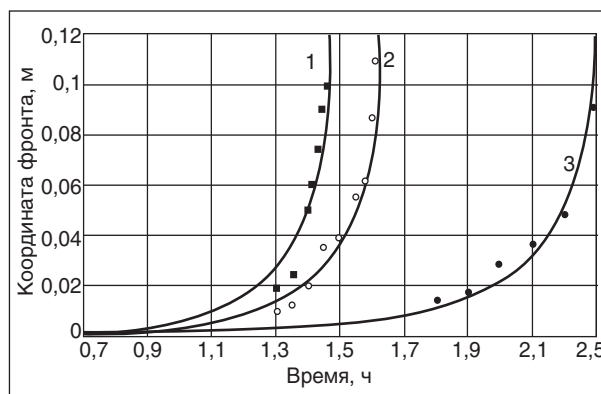


Рис. 5. Зависимость $x_f(t)$ при различных напряженностях поля: 1, 2, 3 — модельные зависимости положения фронта от времени для различных напряженностей поля: 83, 75, 53 В/см

зависимости положения x_f фронта раздела двух фаз от времени. В качестве координаты фронта бралась координата, полученная осреднением минимального и максимального значения x_f на данный момент времени. Фактические данные сравнивались с расчетными, полученными по зависимости (6).

На рис. 5 приведены графики для различных значений напряженности поля (53, 75, 83 В/см). Раскрытие канала 50 мкм, дзета-потенциал вытесняющего раствора 97 мВ.

Расчетные средние скорости движения: $7,46 \cdot 10^{-6}$ м/с для напряженности 53 В/см, $1,05 \cdot 10^{-5}$ м/с для напряженности 75 В/см и $1,17 \cdot 10^{-5}$ м/с для напряженности 85 В/см.

Сравнение данных эксперимента и модели для различных значений дзета-потенциала вытесняющего раствора приведено ниже (рис. 6). Напряженность поля постоянная — 75 В/см.

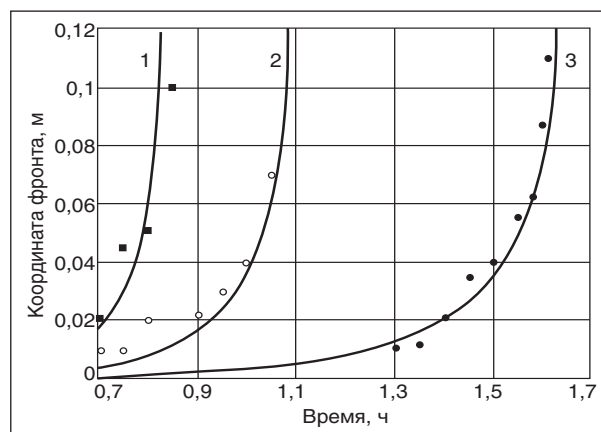


Рис. 6. Зависимость координаты фронта от времени при различных дзета-потенциалах: 1, 2, 3 — модельные зависимости положения фронта от времени для различных дзета-потенциалов: 110, 93, 87 мВ

Расчетные средние скорости движения фронта: $1,05 \cdot 10^{-5}$ м/с при $\zeta_f = 83$ мВ, $1,58 \cdot 10^{-5}$ м/с при $\zeta_f = 97$ мВ, $2,07 \cdot 10^{-5}$ м/с при $\zeta_f = 110$ мВ.

Как и в случае с увеличением напряженности поля наибольшая негладкость фронта наблюдалась при максимальных скоростях течения, в данном случае при $\zeta_f = 110$ мВ.

Модельный расчет для канала с раскрытием 10 мкм, напряженностью поля 75 В/см и дзета-потенциалом 97 мВ показал заниженное почти в полтора раза значение скорости движения фронта по сравнению с наблюдаемой. Это можно связать с тем, что при таких раскрытиях заметно возрастает влияние поверхностной проводимости канала. Так как в модели это явление не учитывается, то возможным вариантом корректировки модели было бы определять эффективный дзета-потенциал для канала с таким раскрытием. Измеренная средняя скорость фронта для раскрытия 100 мкм ($1,8 \cdot 10^{-5}$ м/с) показала отличие от модельной всего на 9%.

Выводы

Решена задача о течении раствора электролита во внешнем электрическом поле в тонкой щели $10-6 \text{ м} < H < 10-8 \text{ м}$. Показано, что время установления течения прямо пропорционально квадрату раскрытия щели и обратно пропорционально кинетической вязкости: $t_s \sim H^2/\eta$. Экспериментально подтверждено, что диапазон раскрытия щели, при котором внешнее поле оказывает существенное влияние на движение раствора электролита, лежит в пределах нескольких толщин ДЭС. Получены аналитические выражения для профиля потенциала ДЭС и скорости течения в случае постоянной напряженности внешнего электрического поля.

На процесс эволюции течения сильно влияют ширина раскрытия канала, электрокинетические свойства раствора и материала стенок канала. Максимальная скорость при разлившемся течении наблюдается в области, где электрокинетический потенциал практически равен нулю, и не зависит от распределения ионной концентрации и размеров канала. Для каналов с раскрытием $> 10-7$ мкм установившийся профиль течения фактически однородный ($u = \text{const}$), с уменьшением раскрытия структура течения усложняется. Для использования модели в случае переменного поля накладывается ограничение по его частоте (≤ 500 кГц), связанное с наличием эффекта инерционности ДЭС по отношению к внешнему полю.

Наибольшей эффективностью вытеснения можно добиться, снижая концентрацию вытесняющего электролита при постоянной напряженности внешнего поля.

Было показано, что при раскрытии < 10 мкм необходимо введение поправки на поверхностную проводимость канала. Эта поправка может быть реализована дополнительным измерением дзета-потенциала для данного раскрытия.

Предложенная теоретическая методика позволяет с достаточной точностью проводить анализ влияния напряженности внешнего электрического поля и концентрации вытесняющего раствора электролита (дзета-потенциала) на зависимость скорости движения фронта вытеснения от времени для двухфазного течения в тонкой щели.

Данные проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что модель позволяет адекватно описывать процесс вытеснения в тонких каналах при электроосмотическом течении жидкости для области средних и высоких дзета-потенциалов.

Литература

1. Garguilo M. G., Molho J. I., Santiago, J. G. et al. 2000 Electroosmotic capillary flow with nonuniform Zeta Potential // *Anal. Chem.* 72. — P. 1053–1057.
2. Cummings E. B., Griffiths S. K., Nilson R. H. Irrotationality of uniform electroosmosis // *Proc. SPIE Microfluidic devices and systems II* 3877. — 1999. — P. 180–189.
3. Molho J. M., Herr A. E., Desphande M. et al. Fluid transport mechanisms in microfluidic devices. // *Proc. ASME Micro-Electro-Mechanical-Systems (MEMS)*. 1998. — 66. — P. 69–76.
4. Bianchi F., Ferrigno R. Finite element simulation of an electroosmotic-driven flow division at a T-junction of microscale dimensions // *Anal. Chem.* — 2000. — 72.
5. Kang Y., Yang Ch., Huang X. J. *Micromech. Microeng.* — 2004. — 14. — P. 1249–1257.
6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): Учебник для вузов. — М.: Химия, 1982.
7. Schlichting, H. *Boundary-Layer Theory*. — New York: McGraw Hill, 1979.
8. Hsu J. P., Kuo Y. C., Tseng S. J. Dynamic interactions of two electrical double layers // *J. Colloid Interf. Sci.* — 1997. — 195–388.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Статистическая физика*. — М.: Наука, 1976.
10. Будтов В. П. *Физическая химия растворов полимеров*. — СПб.: Химия, 1992.
11. Батырбаев Н. Д., Кадет В. В. Современный этап разработки нефтяных месторождений западного Казахстана. Проблемы и решения. — М.: ОАО «ВНИИОНГ», 2006.

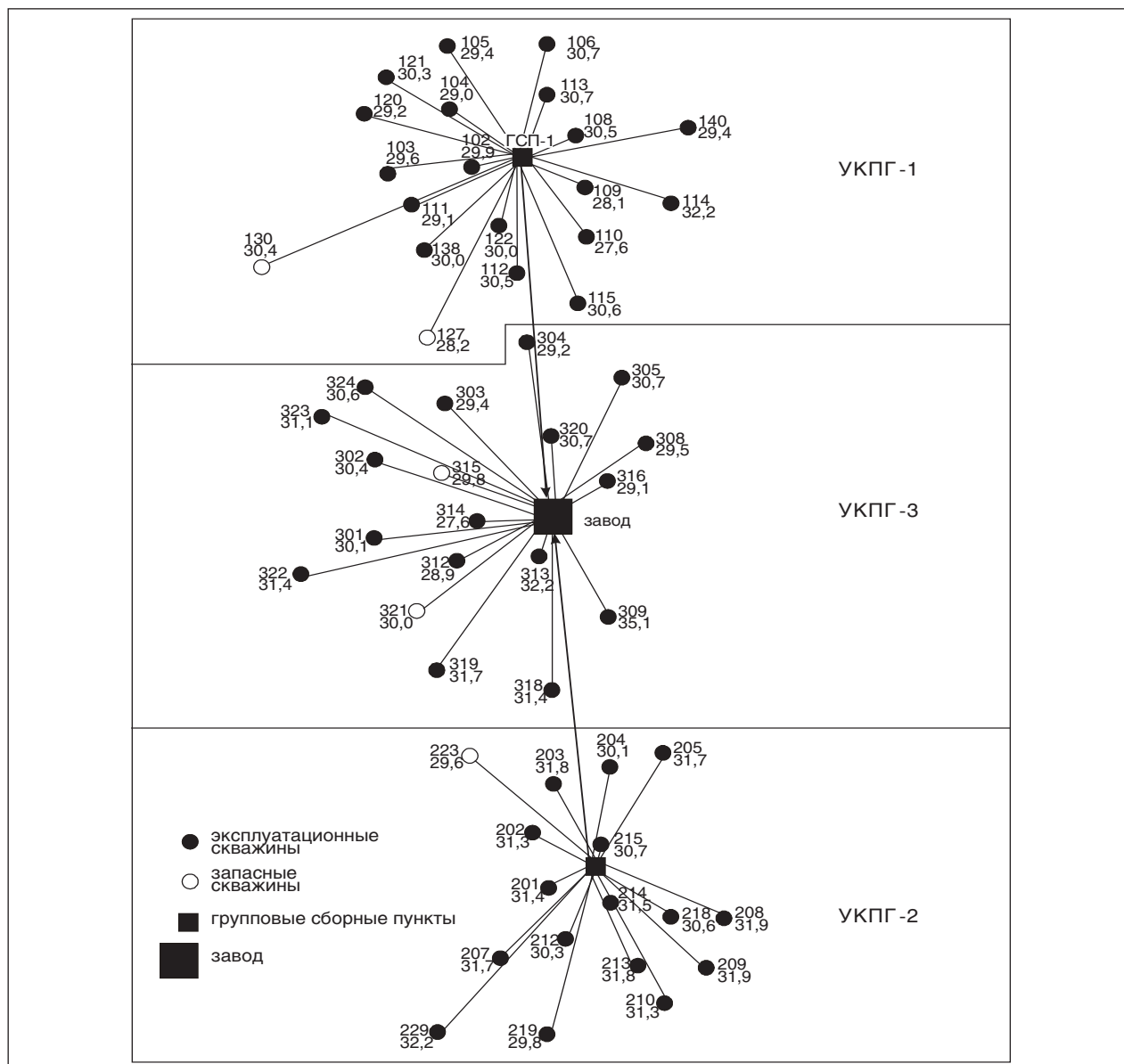
Получение йода из подземных вод

А. Н. Козинцев
ООО «ТюменНИИгипрогаз»

В результате многолетних исследований и промышленных испытаний в настоящее время в мировой практике приняты и повсеместно используются ведущими производителями йода (Япония, США, Россия) в основном два способа: воздушно-десорбционный и ионообменный. Первый эффективно используется при переработке термальных подземных вод температурой не менее 40°C. Использование его для переработки нетермальных и холодных вод экономически не-

целесообразно в связи с высокими энергетическими затратами на подогрев исходного сырья.

Ионообменный метод приемлем как для термальных, так и для холодных вод и имеет высокую степень автоматизации; организация такого производства йода возможна при различных концентрациях. Метод имеет несколько модификаций аппаратного оформления основного технологического узла — сорбции: аппараты стационарного слоя ионита; аппараты



План-схема сбора и транспортировки йодосодержащей воды

взвешенного ионита; аппараты с циркулирующим слоем ионита.

Выполненный автором анализ на рассматриваемом месторождении (Медвежье) всех составляющих организации технологического процесса показал, что для переработки природных вод наиболее предпочтителен аппарат с циркулирующим слоем анионита.

Получение йода ионообменным методом включает в себя следующие стадии: окисления йодида; сорбции йода анионитом; «доукрепления» йод-ионита; восстановления йода в ионите (получение сульфитных концентратов); кристаллизации йода; хлоридной десорбции (получение хлоридных концентратов); приготовления сернистой кислоты; утилизации газовых сдувок.

В связи с отсутствием типового проекта обустройства для организации производства йода из подземных промышленных вод в условиях южного участка газового месторождения Медвежье принята технологическая схема «скважина — групповой сборный пункт (ГСП) — промплощадка завода», хорошо известная и обоснованная опытом работы аналогичных предприятий в России, Азербайджане и Туркмении. Такая схема предусматривает кратчайшие пути перекачки воды от скважин через групповые водосборники (перекачивающие станции) на завод по переработке сырья в готовую продукцию.

Выбор указанной схемы был предопределен конкретными скважинами, вступившими в настоящее время в стадии «забрасывания» и «обводнения», технически пригодных для добычи йодосодержащих вод как по состоянию, так и по конструкции. Предложенная схема упрощает и значительно удешевляет промышленное обустройство и условия обслуживания скважин

в процессе эксплуатации, сокращает протяженность водосборных коммуникаций и автодорог, что, в свою очередь, повышает надежность и рентабельность объекта в целом.

Согласно план-схеме (рисунок) скважины расположены и сгруппированы на трех участках следующим образом:

УКПГ-1 — 17 эксплуатационных скважин и 2 резервные;

УКПГ-2 — 16 эксплуатационных скважин и 1 резервная;

УКПГ-3 — 17 эксплуатационных скважин и 2 резервные;

Общая протяженность района расположения скважин с севера на юг составляет 8 км. В пределах южного крыла месторождения с учетом размещенных на нем скважин местом строительства технологического перерабатывающего комплекса следует выбрать участок УКПГ-3.

Выбор водоподъемного оборудования определяется заданным дебитом, конструкцией эксплуатационной колонны, уровнем воды на конец 25-летнего периода разработки месторождения, а также целесообразностью использования водоподъемных средств, серийно выпускаемых отечественной промышленностью.

В нашем случае предусмотрено оборудование скважин погружными электронасосами УЭЦНК-6-700-800, имеющими следующие технические характеристики:

- производительность насоса — 600 м³/сут;
- номинальный напор (высота подъема жидкости) — 800 м;
- мощность электродвигателя — 90 кВт. ч.

Оценка воздействия на окружающую природную среду показывает, что при соблюдении технологической дисциплины объемы вредных выбросов не превысят санитарных норм.

Вниманию специалистов!

Г. Д. Чукин

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Предложено новое определение понятий «кислота» и «основание». Обсуждается единая природа неорганических и органических структур. Даны представления о кислотных и основных центрах и их размещении в структуре слоистых металлосиликатов, алюмосиликатных, цеолитных и алюмоникельмолибденовых гетерогенных катализаторов. С физико-химических позиций рассмотрены механизмы реакций расщепления углеводородов в реакциях крекинга, гидрокрекинга, гидрирования и гидрообессеривания, минуя карбоний-ионный механизм.

М.: Издательство «Техника», 2008. — 112 с.

Спектральные способы интерпретации аномалий потенциальных полей

М. Р. Шакиров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Спектральные способы интерпретации аномалий потенциальных гравитационного и магнитного полей, основаны на применении энергетических характеристик аномалий, являются помехоустойчивыми. Поэтому их использование в практике интерпретации полей позволяет получать более надежные и достоверные решения обратных задач.

В данной работе дано описание способов интерпретации аномалий гравитационного поля, основанных на применении максимальных значений энергетического спектра аномалий и их автокорреляционной функций.

1. Определение глубины залегания источников аномалий

Для определения глубины залегания источников аномалий измеряются на поверхности земли значения гравитационного поля $V_z(x)$, функции от энергетического спектра $Q(\omega)$ и автокорреляции $B(\tau)$ этого поля. Для детерминированных сигналов*

$$Q(\omega) = \sqrt{2\pi} S(\omega) S(-\omega) = \sqrt{2\pi} |S(\omega)|^2, \quad (1)$$

где $S(\omega)$ — спектр аномалии:

$$S(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V_z(x) e^{-i\omega x} dx.$$

При $\omega = 0$ получим

$$S(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V_z(x) dx. \quad (2)$$

Максимальное значение автокорреляционной функции

$$B(0) = \int_{-\infty}^{\infty} V_z^2(x) dx. \quad (3)$$

Для определения глубины залегания составим выражение

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{Q(0)}{B(0)}. \quad (4)$$

В числителе и знаменателе этого выражения находятся значения основных энергетических характеристик аномалий — энергетического

спектра и автокорреляционной функции при $\omega = 0$, $\tau = 0$. С учетом равенства (1) найдем

$$E = \frac{S^2(0)}{B(0)}. \quad (5)$$

Для определения возможностей применения этого выражения рассмотрим аномалию $V_z(x)$ от бесконечной горизонтальной материальной линии или от бесконечного горизонтального кругового цилиндра, обладающую наиболее широким спектром:

$$V_z(x) = 2G\lambda \frac{h}{x^2 + h^2}, \quad (6)$$

где λ — масса единицы длины тела; h — глубина залегания осевой линии цилиндра.

Для этой аномалии известны значения функций

$$S(\omega) = \sqrt{2\pi} G\lambda e^{-|\omega|h}, \quad (7)$$

$$B(\tau) = \pi(2G\lambda)^2 \frac{2h}{\tau^2 + 4h^2}. \quad (8)$$

Определив отсюда значения $S(0)$ и $B(0)$ и подставляя их в равенство (5), найдем

$$E = \frac{S^2(0)}{B(0)} = h. \quad (9)$$

С учетом этой величины E и переходя от функций S и B к интегралам согласно выражений (2) и (3), получим

$$h = \frac{1}{2\pi} \frac{\left[\int_{-\infty}^{\infty} V_z(x) dx \right]^2}{\int_{-\infty}^{\infty} V_z^2(x) dx}.$$

Здесь интеграл в числителе — это известный интеграл Г. А. Гамбурцева, определяющий суммарную массу тела произвольной формы. Интегралы, входящие в формулу (10), являются легко определяемыми — в числителе и знаменателе находятся интегралы от самой функции $V_z(x)$ и от значений его квадрата.

Формула (10) получена для аномалий от бесконечных горизонтальных материальной линии или кругового цилиндра. Спектр этого источника аномалий является наиболее широким среди

*Серкерев С. А. Гравиразведка и магниторазведка. — М.: Недр, 1999. — С. 437.

всех тел двумерной формы. Для любого тела произвольного сечения в правой части равенства (10) получим или величину h , или значения меньше этой величины. Поэтому окончательное выражение, определяющее глубину залегания h , будет иметь вид

$$h \leq \frac{1}{2\pi} \frac{\left[\int_{-\infty}^{\infty} V_z(x) dx \right]^2}{\int_{-\infty}^{\infty} V_z^2(x) dx}. \quad (11)$$

Предположим теперь, что аномалия $V_z(x)$ известна на двух уровнях, отстоящих друг от друга на H . Для определения глубины залегания тела воспользуемся выражением (8). Для значения $B(0)$ получим

$$B(0) = \int_{-\infty}^{\infty} V_z(x)_h dx = \frac{2\pi(G\lambda)^2}{h}. \quad (12)$$

Для аномалии $V_z(x)_h$, заданной на высоте H , отсюда получим

$$B_h(0) = \int_{-\infty}^{\infty} V_z^2(x)_h dx = \frac{2\pi(G\lambda)^2}{h+H}. \quad (13)$$

Из последних двух равенств после небольших преобразований найдем

$$h = \frac{H}{F-1}, \quad (14)$$

где

$$F = \frac{B(0)}{B_h(0)}. \quad (15)$$

Делая анализ выражения (6), нетрудно убедиться, что такой же величине соответствуют и отношения максимальных значений аномалий V_z на уровнях h и $h+H$, а именно:

$$F = \frac{V_z(0)}{V_z(0)_h}. \quad (16)$$

Таким образом по формуле (14) можно определить глубину залегания рассматриваемого источника поля по отношению максимальных значений самой аномалии гравитационного поля $V_z(x)$ или ее автокорреляционной функции, вычисленной для исходного наблюдения и для уровня, отстоящего от исходного на величину H .

Приведенные здесь выражения (11) и (14) верны также для магнитной аномалии $Z(x)$ от бесконечной линии полюсов или однополюсной линии (при $G\lambda = m$, m — магнитная масса единицы длины тела [1]).

Выражения вида (11) и (14) имеют место и для трехмерных аномалий.

При практическом применении выражения (11) бесконечные пределы интегрирования нужно заменить на конечные. При этом, например, формула (11) примет вид

$$h \leq \frac{1}{2\pi} \frac{\left[\int_{-L}^L V_z(x) dx \right]^2}{\int_{-L}^L V_z^2(x) dx}. \quad (17)$$

Результаты применения формул (11) и (17) совпадают друг с другом при условии $L \rightarrow \infty$. Практически достаточно, чтобы значение L равнялось радиусу корреляции аномалии. В случае когда исследуемая аномалия является суммарной, состоящей из разных аномалий с разными значениями радиусов корреляции, величину L нужно определить специально в зависимости от того, какую аномалию из суммарных нужно интерпретировать. В частности, это можно сделать по результатам анализа энтропии суммарного поля.

2. Определение параметров двумерных горизонтальных пластов

При анализе данных гравитационного поля вдоль региональных профилей часто приходится иметь дело с горизонтально расположенными телами пластовой формы. Наиболее подходящей моделью для таких источников поля являются горизонтальные материальные бесконечные полосы шириной $2l$. Поэтому приведем необходимые формулы, определяющие параметры тел для этого случая. Гравитационное поле V_z от такого источника определяется формой

$$V_z = 2G\mu \left(\arctg \frac{x+l}{h} - \arctg \frac{x-l}{h} \right), \quad (18)$$

где $\mu = \delta\Delta h$ (Δh — мощность пласта) — поверхностная плотность тела; h — глубина залегания полосы.

Эту формулу можно использовать и при интерпретации значений магнитного поля. Для магнитных аномалий в ней нужно заменить $G\mu$ на значение поверхностной плотности распределения намагниченных масс m . Тогда вместо аномалий V_z получим вертикальную составляющую магнитного поля Z от горизонтальной заряженной полосы шириной $2l$:

$$Z = 2m_1 \left(\arctg \frac{x+l}{h} - \arctg \frac{x-l}{h} \right). \quad (19)$$

Приведем необходимые для спектрального анализа полей формулы [1], соответствующие

выражению (18). Максимальное значение аномалии

$$(V_z)_{\max} = 4G\mu \arctg \frac{L}{h}. \quad (20)$$

Значения спектра при $\omega = 0$

$$S(0) = 2\sqrt{2\pi}G\mu l. \quad (21)$$

Значения автокорреляционной функции при $\tau = 0$

$$B(0) = \pi(2G\mu)^2 2h [2a \arctg a - \ln(a^2 + 1)], \quad a = \frac{l}{h}. \quad (22)$$

С учетом последних двух равенств для функции E , определяемой выражением (5), получим

$$E = \frac{l^2}{h [2a \arctg a - \ln(a^2 + 1)]}. \quad (23)$$

При достаточно больших значениях α (практически достаточно, чтобы было $a \geq 40-50$). Отсюда получим

$$E = \frac{l^2}{\pi l - 2h \ln a}. \quad (24)$$

Переходя от функции (5) к интегралам через выражения (2) и (3), найдем

$$\frac{\left[\int_{-L}^L V_z(x) dx \right]^2}{\int_{-L}^L V_z^2(x) dx} = \frac{2\pi l^2}{\pi l - 2h \ln a} = \frac{2\pi l a}{\pi a - 2 \ln a}. \quad (25)$$

При известных значениях l отсюда можно определить h и наоборот, l при известной величине h .

Другое соотношение для определения l или h , можно получить из равенств (20) и (21). Поделив их друг на друга, найдем

$$\frac{S(0)}{(V_z)_{\max}} = \frac{\sqrt{2\pi} l}{2 \arctg a}. \quad (26)$$

При указанных выше больших значениях α , когда $\arctg a \approx \pi/2$ получим

$$\frac{S(0)}{(V_z)_{\max}} = \frac{\sqrt{2\pi} l}{\pi}.$$

Переходя к интегралу по формуле (2), окончательно найдем

$$\frac{1}{(V_z)_{\max}} \int_{-\infty}^{\infty} V_z(x) dx = 2l. \quad (27)$$

Отсюда сразу можно определить величину l . Тогда из равенства (25) можно определить α , следовательно и значения глубины залегания h . Из равенства (21) можно найти μ . Зная величины l и μ , из выражения (20) также можно определить значения h . Правда, при больших значениях l , величину h трудно определить из равенств (20), (22) и (23), а при l , стремящейся к бесконечности, вообще невозможно определить. Это связано с тем, что при больших значениях l источник поля фактически ведет себя как бесконечный плоско-параллельный слой, а значения V_z от такого слоя не зависят от глубины залегания.

Для определения глубины залегания тела в этом случае можно воспользоваться максимальным значением горизонтальной производной V_{xz} аномалии. Это значение производной будет наблюдаться над левым и правым краями слоя или пласта, а в краевых зонах при больших значениях l пласт можно принять за бесконечную горизонтальную полуплоскость. Для такого источника [1]

$$(V_{xz})_{\max} = \frac{2G\mu}{h},$$

и это значение будет наблюдаться над краем полуплоскости. Отсюда можно определить h :

$$h = \frac{2G\mu}{(V_{xz})_{\max}}.$$

Полученные выражения позволяют легко определить глубину залегания и размеры аномальных тел. Практическое их опробование будет дано в следующей работе.

Вниманию специалистов!

М. М. Элланский

ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА ПРИ ИХ ПОИСКАХ И РАЗВЕДКЕ

В книге рассматриваются подходы, позволяющие повысить степень извлечения полезной информации из геологических, геофизических, геохимических и других данных при поисках, разведке и разработке месторождений нефти и газа.

Книга является учебным пособием для магистрантов направления 553600 «Нефтегазовое дело» и студентов нефтегазовых вузов.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 112 с.

Как радикально увеличить добычу нефти и нефтеотдачу пластов

В. Д. Лысенко
ОАО «РИТЭК»

Все скважины надо регулярно гидродинамически исследовать, чтобы иметь коэффициенты продуктивности по каждой скважине. Более того, по каждой скважине надо иметь последовательность значений коэффициентов продуктивности: в начальный безводный период по нефти, в последующий период по нефти и воде. Коэффициент продуктивности — это удельный дебит скважины и поэтому стабильный параметр, если только нефтяные пласты не портят и не улучшают. Но это тоже важно знать: портят или улучшают и насколько.

Коэффициенты продуктивности по нефти при забойных давлениях выше и ниже давления насыщения практически путем показывают снижение продуктивности по нефти, эквивалентное повышению вязкости нефти, что может привести к значительному снижению нефтеотдачи пластов. Заблаговременное исследование этого явления приводит к заблаговременному осознанию возможной большой беды и в дальнейшем при грамотной работе недропользователя исключает возникновение этой беды.

По начальным коэффициентам продуктивности определяются важнейшие параметры: средний коэффициент продуктивности и показатель зональной неоднородности пластов по продуктивности.

После начала обводнения скважин по представительным группам гидродинамически исследованных скважин определяют: показатель неравномерности вытеснения нефти в добывающую скважину и коэффициент различия физических свойств нефти и вытесняющего агента (обычно закачиваемой воды). Соотношение подвижностей закачиваемой воды и нефти определяется по скважинам, которые сначала были добывающими, а затем стали нагнетательными, по соотношению их коэффициентов приемистости и продуктивности.

Постоянно надо помнить о значительной природной неоднородности нефтяных пластов: по продуктивности, по эффективной толщине и удельной продуктивности на единицу эффективной толщины. Постоянно надо помнить, что у нефтяных пластов обычно есть общая толщина и эффективная толщина. Общая толщина обычно значительно больше эффективной; у

нефтяных пластов есть расчлененность, значит, эффективная толщина не только меньше общей толщины, но еще расчленена на несколько слоев: между проницаемыми слоями эффективной толщины находятся прослой непроницаемой неэффективной толщины. Наличие большого числа непроницаемых прослоев особенно чувствительно при применении горизонтальных скважин с большой горизонтальной длиной. Непроницаемые прослой, во-первых, отнимают значительную часть горизонтальной длины, во-вторых, оставшуюся часть горизонтальной длины разрезают на много коротких горизонтальных длин, среднюю из которых и надо учитывать в расчетах дебита. При объединении слоев будут суммироваться их продуктивности, но не будут суммироваться их горизонтальные длины. При этом превосходство горизонтальных скважин по сравнению с вертикальными скважинами существенно и даже значительно уменьшается.

Все надо считать, ничто нельзя принимать по рекламам.

Для проведения таких расчетов у нас есть все необходимые формулы, обладающие хорошей точностью: для любых систем вертикальных, пологих и горизонтальных скважин и смешанных систем скважин; для скважин с гидроразрывами малобъемными и большеобъемными.

Многопластовость нефтяных месторождений — это природный дар, который грех не использовать. Но есть ярые борцы против объединения пластов, защитники простоты разработки. Но, говорят, «иная простота хуже воровства». По своей высокой эффективности вертикальные многопластовые скважины конкурируют и, бывает, существенно превосходят горизонтальные скважины с большой горизонтальной длиной и вертикальные скважины с трещинами гидроразрывов большой протяженности (100–200 м). При рекламе горизонтальных скважин с большой горизонтальной длиной и вертикальных скважин с трещинами гидроразрывов большой протяженности не учитывают неоднородность пластов, прежде всего, зональную, а также послойную. Как говорил А. В. Суворов, «гладко было на бумаге, да забыли про овраги».

Более 10 лет назад в Западной Сибири и Татарии РИТЭК достались мелкие нефтяные

месторождения крайне низкой продуктивности, разработка которых при обычной технологии была экономически неэффективной. Эти месторождения были разведаны за 20–30 лет до РИТЭК, но никто их не разрабатывал. Продуктивность скважин была в 5–10 раз ниже, чем на худших разрабатываемых месторождениях.

Каждое такое месторождение состоит из нескольких малоамплитудных куполов — разобщенных небольших нефтяных площадей, границы которых были неточны. Поэтому для таких месторождений была предложена, запроектирована, утверждена и практически применена **адаптивная система разработки**. Элементы этой системы за 20–30 лет до того уже были запроектированы и применены: в Татарии на нефтяной залежи бобриковского горизонта Бавлинского месторождения, в Западной Сибири на 28 месторождениях и в Казахстане на месторождении Каламкас. Смысл этой системы в адаптации к фактическому геологическому строению нефтяных пластов, обнаруженному в процессе эксплуатационного разбуривания; сочетании доразведки и промышленной разработки пластов. Проектируется равномерная квадратная сетка размещения скважин и разбуривание по направлению от известного к неизвестному, от центра к периферии, от более продуктивной части к менее продуктивной, от большего числа нефтяных пластов к меньшему числу. Первая сетка скважин пронизывает по возможности все нефтяные пласты. Последующие сетки скважин равномерно смещаются относительно первой и предыдущих сеток, чтобы общая сетка получалась по возможности равномерной. Когда очередная пробуренная скважина оказывается за пределами нефтяной площади в законтурной водоносной области, ее превращают в приконтурную нагнетательную и дальше уже не бурят. Сразу проектируется площадное заводнение по обращенной 9-точечной схеме, которая после разбуривания участка с учетом фактического геологического строения нефтяных пластов при необходимости превращается в избирательное заводнение: как уже упомянутое приконтурное, так и внутриконтурное. Скважины целыми ячейками без промедления вводятся в работу. В центре ячейки нагнетательная скважина, окруженная добывающими. Ячейки работают автономно, не влияя на соседние разбуриваемые и неразбуриваемые участки. Закачка воды индивидуальная. Вблизи нагнетательных скважин находятся вагончики с насосами для закачки воды. Наперед ясно, что избыточная закачка воды может привести к оттеснению нефти в водо-

носную область и потере там части извлекаемых запасов нефти, а недостаточная закачка воды может привести к снижению пластового давления, снижению добычи нефти и, возможно, к снижению нефтеотдачи пластов. Поэтому работа насоса для закачки воды согласовывается с работой нагнетательной скважины и окружающих добывающих. Конечно, в добывающих скважинах забойное давление должно быть на уровне давления насыщения, но не ниже; а забойное давление нагнетательных скважин может быть повышено, стать близким к давлению гидроразрыва, но ниже на 10%.

Итак, было осуществлено: повышение репрессии-депрессии на нефтяные пласты в 2–3 раза; повышение интенсивности систем разработки в 2 раза, повышение продуктивности скважин путем глубокой перфорации пластов в 1,5–2 раза, увеличение числа пластов, разрабатываемых одной сеткой скважин, в 2 раза, исключение бурения бесполезных скважин и быстрый без промедления ввод пробуренных скважин в эксплуатацию дали увеличение дебита на скважину в 1,5–2 раза; в итоге возможное увеличение в $(2...3)(2)(1,5...2)2(1,5...2) = 18...48$ раз.

Дебит нефти проектной скважины реально был увеличен в 10–20 раз, и добыча нефти стала экономически рентабельной.

Практический опыт применения адаптивной системы разработки на месторождениях крайне низкой продуктивности будет полезен и на месторождениях средней и повышенной продуктивности, где возможно увеличение дебита нефти в 2–4 раза.

Адаптивная система разработки, благодаря соблюдению определенного порядка и уходу от хаоса, увеличивает нефтеотдачу пластов.

Наши научные исследования, проведенные по целому ряду нефтяных месторождений, показали, что если охват скважин гидродинамическими исследованиями мал, менее 10%, а также если охват больше, но полученные результаты не используются при оптимизации режимов работы скважин (их глубинных насосов), то текущая добыча нефти снижается в 1,5–2 раза.

Наши научные исследования, проведенные конкретно по Талинскому месторождению по нефтяным горизонтам ЮК₁₀ и ЮК₁₁, показали, что была ошибочно осуществлена неправильная эксплуатация добывающих скважин.

На этом месторождении процесс разработки завершается при достижении нефтеотдачи 11% вместо вполне возможной 45%. Но если понять и исправить допущенную очень серьезную ошибку: забойное давление добывающих скважин

искусственным путем поднять и удерживать на уровне давления насыщения, восстановить их коэффициенты продуктивности по нефти, — то текущая добыча нефти увеличится в 10 раз, увеличится нефтеотдача пластов и, соответственно, извлекаемые запасы нефти в 2–3 раза.

На залежах и месторождениях высоковязкой нефти, разработка которых при обычном заводнении уже завершается при достижении нефтеотдачи около 20%, можно и нужно применить нашу принципиально новую нетепловую технологию (без тотального нагрева пластов и сжигания с этой целью большой доли добытой нефти, более 30%), состоящую в чередующейся закачке воды (90%) и небольшой части (10%) добытой дегазированной высоковязкой нефти. Это позволит резко увеличить текущую добычу нефти (в 5 раз) и значительно увеличить (примерно в 2 раза) нефтеотдачу пластов.

В Западной Сибири много нефтяных месторождений с пониженной нефтенасыщенностью пластов, с низким коэффициентом вытеснения нефти водой, равным 50% и меньше.

Необходимо краткое пояснение. Коэффициент нефтеотдачи представляет собой произведение, как минимум, двух коэффициентов: коэффициента вытеснения и коэффициента охвата (пластов вытеснением). Первый из них — коэффициент вытеснения — зависит от микронеоднородности пористой породы пластов и взаимной нерастворимости нефти и вытесняющей воды. На контакте нефти и воды действуют поверхностные силы смачивания, в поровых каналах они создают капиллярные давления, и по причине неоднородности и изменчивости поровых каналов возникают градиенты капиллярного давления, называемые маленькими гигантами, которые несравненно велики против создаваемых гидродинамических градиентов давления (между забоями нагнетательных и добывающих скважин) и которые замыкают остаточную нефть. Повторяем, что коэффициент вытеснения зависит от микронеоднородности пористой породы нефтяных пластов. Поэтому коэффициент вытеснения определяется в лабораторных условиях на маленьких образцах породы пластов при достаточно большой прокачке вытесняющего агента.

Второй коэффициент — коэффициент охвата (пластов вытеснением) — зависит от макронеоднородности пластов по проницаемости, от соотношения подвижностей вытесняющего агента и нефти и от предельно допустимой максимальной доли вытесняющего агента или

предельно допустимой минимальной доли нефти, что прямо связано с экономикой, с текущими экономическими затратами.

Нефть и вода взаиморастворимы. Нефть и газ взаиморастворимы. Поэтому коэффициент вытеснения нефти водой пониженный, может быть равным 50% и ниже. Коэффициент вытеснения нефти газом высокий, максимально высокий. Но коэффициент охвата вытеснением нефти водой повышенный, потому что сама вода дешевая и по вязкости на многих месторождениях Западной Сибири незначительно отличается от нефти. А коэффициент охвата вытеснением нефти газом низкий по тем же причинам: газ значительно дороже воды и в сотни раз менее вязкий. Поэтому есть смысл объединить положительные качества газа и воды и исключить их худшие качества, чтобы газ увеличивал общий коэффициент вытеснения, а вода увеличивала общий коэффициент охвата вытеснением. Поэтому нами было предложено применение в качестве способа разработки нефтяных залежей газового заводнения.

Впервые этот метод был запроектирован нами в 1969 году на крупнейшем нефтяном месторождении Хасси-Мессауд в Алжире. Вообще нами было рассчитаны четыре варианта разработки месторождения: 1 — на режиме истощения, 2 — на режиме заводнения, 3 — на режиме закачки газа и 4 — на режиме газового заводнения. При осуществлении проекта на разных частях месторождения стали применять варианты: 2 — режим заводнения и 3 — режим закачки газа; позже на той части, где закачивали газ, стали закачивать воду, получилось газовое заводнение.

В РИТЭК газовое заводнение было запроектировано и осуществляется на Восточно-Перевальном месторождении.

На нефтяных месторождениях Западной Сибири газовое заводнение может увеличить нефтеотдачу пластов в 1,5–2 раза.

Представленные здесь методы радикального увеличения нефтеотдачи пластов (при высоком газосодержании нефти, при высокой вязкости нефти и при пониженном коэффициенте вытеснения нефти водой) могут быть применены с самого начала разработки месторождений и позже как методы возрождения месторождений. Это методы разработки, основанные на использовании в большом объеме информации удовлетворительного качества о работе и гидродинамических исследованиях скважин.

Об оптимизации радиуса отхода добывающих скважин на морском газовом месторождении

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

При проектировании разработки морского газового месторождения возможны различные схемы расположения скважин, определяемые способом ее обустройства. Одним из таких способов является строительство стационарного сооружения, с которого будет осуществляться бурение скважин [1]. Наиболее рациональным вариантом расположения забоев скважин в этом случае является круговая батарея, радиус которой будет определять в значительной мере процесс дренирования залежи и, соответственно, весь комплекс показателей эксплуатации залежи.

Разработка залежи круговой батареей скважин с большим радиусом будет способствовать вовлечению в активную разработку больших запасов газа. Однако бурение скважин с большим радиусом отхода забоев от устьев обусловит увеличение стоимости их строительства, ухудшит условия эксплуатации, увеличит потери энергии пласта при движении газа в подъемном лифте.

Кроме того, отход на значительные расстояния от центра разбуривания иногда является негативным фактором в связи с уменьшением мощности газонасыщенного пласта из-за удаления от верхней части купола структуры (при относительно небольших ее размерах).

Поэтому при проектировании разработки с использованием единого центра необходимо оценить наиболее приемлемую величину радиуса разбуривания. При этом следует учитывать наличие неопределенностей в предполагаемом наборе свойств продуктивного пласта, составляющих данную геологическую модель и диапазон возможных изменений данного набора при получении новой информации в процессе разработки месторождения.

Даже для детерминированной трехмерной модели конкретной залежи величина оптимального радиуса батареи является функцией многих переменных: распределений эффективных толщин, величин проницаемостей по x , y , z и т. п. Однако геологическая и гидродинамическая модели месторождения на начальных стадиях проектирования разработки основаны на результатах исследований лишь нескольких разведочных скважин и интерпретациях 2D или 3D

сеймики, соответственно, в детерминированной модели присутствует значительная неопределенность фильтрационно-емкостных свойств продуктивных пластов. Уменьшение степени этой неопределенности может быть получено при использовании стохастического набора геологических моделей или применении метода Монте-Карло для стохастизации результатов расчета, полученных в детерминированной модели [2].

Получение стохастического набора геологических моделей (непротиворечивых по исходной геолого-геофизической информации) и проведение многочасовых расчетов по соответствующим им гидродинамическим моделям являются весьма длительными и трудоемкими процессами. Применение метода Монте-Карло для обработки результатов детерминированной модели дает только вероятностные характеристики, что может быть очень полезно для сравнения перспектив первоочередности разработки нескольких месторождений, но не может дать ответа на вопрос об оптимальной величине параметра, используемого при проектировании разработки.

При применении современных программных продуктов гидродинамического моделирования для первичной оценки наиболее приемлемой величины радиуса батареи можно использовать аппроксимацию поведения критерия эффективности данного варианта (например, величину накопленной добычи углеводорода за время разработки от нескольких значений проницаемости). Такой подход позволяет при проведении расчета по нескольким значениям параметра получить функциональную зависимость выбранного критерия эффективности в широком диапазоне возможного изменения значения проницаемости.

В данной работе приводятся результаты расчетов по 11-слойной двухкомпонентной (GASWATER) гидродинамической модели гипотетической залежи, (~100 000 ячеек), разработанной на основе программного комплекса VIP версия 2003.4.0.2 (Landmark). Проницаемость по отдельным ячейкам коллектора модели имеет ~20-кратный разброс, при среднем значении по сумме всех ячеек – 980 мД.

При расчетах динамики отбора газа для получения оценки оптимального радиуса батареи

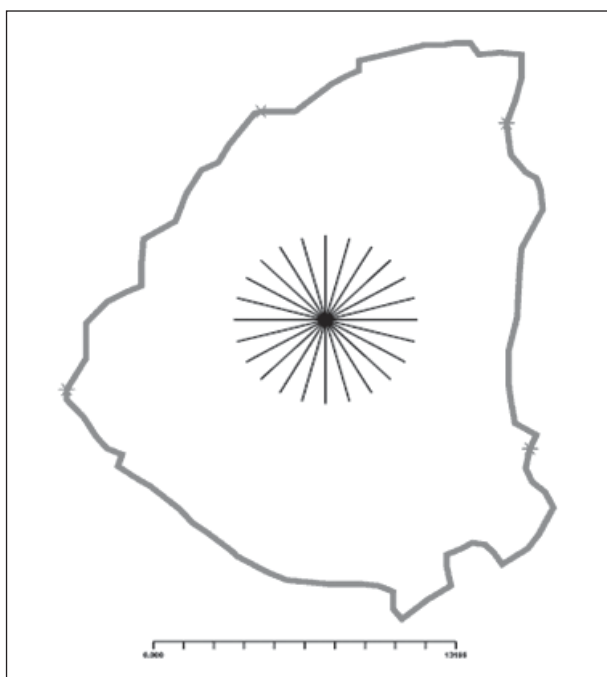


Рис. 1. Схема расположения проектных скважин с батареей радиусом 4000 м относительно контура газоносности модели

диапазон возможного изменения средней проницаемости был принят близким к диапазону изменения проницаемости по отдельным ячейкам = 16.

Расчеты проводились для батарей радиусом 1500, 2000, 3000, 3500 и 4000 м (рис. 1).

Полученные в результате расчетов зависимость накопленной добычи газа за 30 лет разработки месторождения для схем размещения скважин с различными радиусами батареи и различными средними проницаемостями приведены на рис. 2.

Максимальная чувствительность величины отбора газа от радиуса батареи проявляется при реализации низкой средней проницаемости коллектора — 100 мД (рис. 2, а). Рост отбора составляет ~5% при увеличении радиуса разбуривания от 1500 до 3500 м, при дальнейшем же увеличении до 4000 м наблюдается уменьшение отбора на ~1% по сравнению с предыдущим значением. Это уменьшение объясняется выходом забоев части скважин на относительно низкопродуктивные участки месторождения и увеличением потерь давления в стволе (длина ствола с радиусом отхода 4000 м составляет ~4500 м).

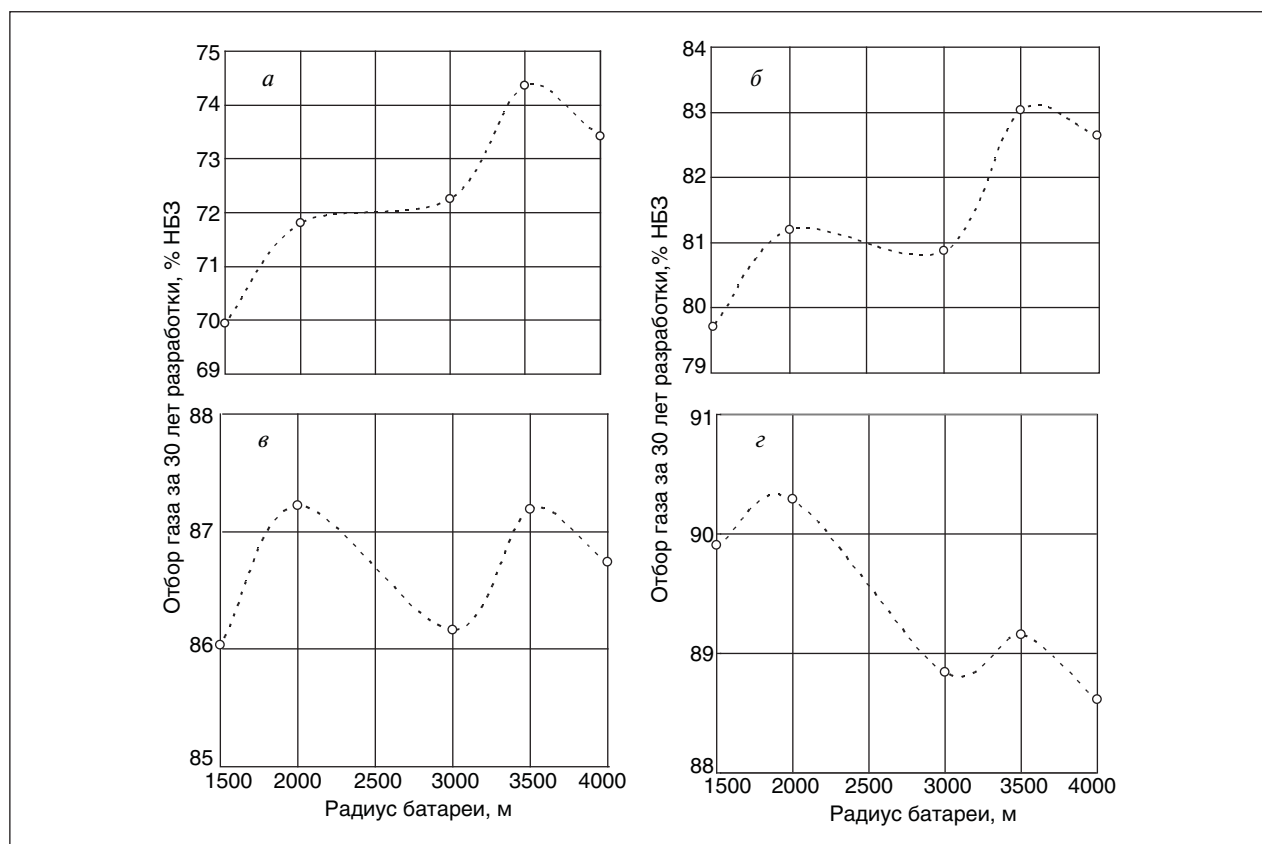


Рис. 2. Зависимость величины отбора газа за 30 лет разработки месторождения при реализации средней проницаемости модели, мД: а — 100; б — 200; в — 400; г — 800

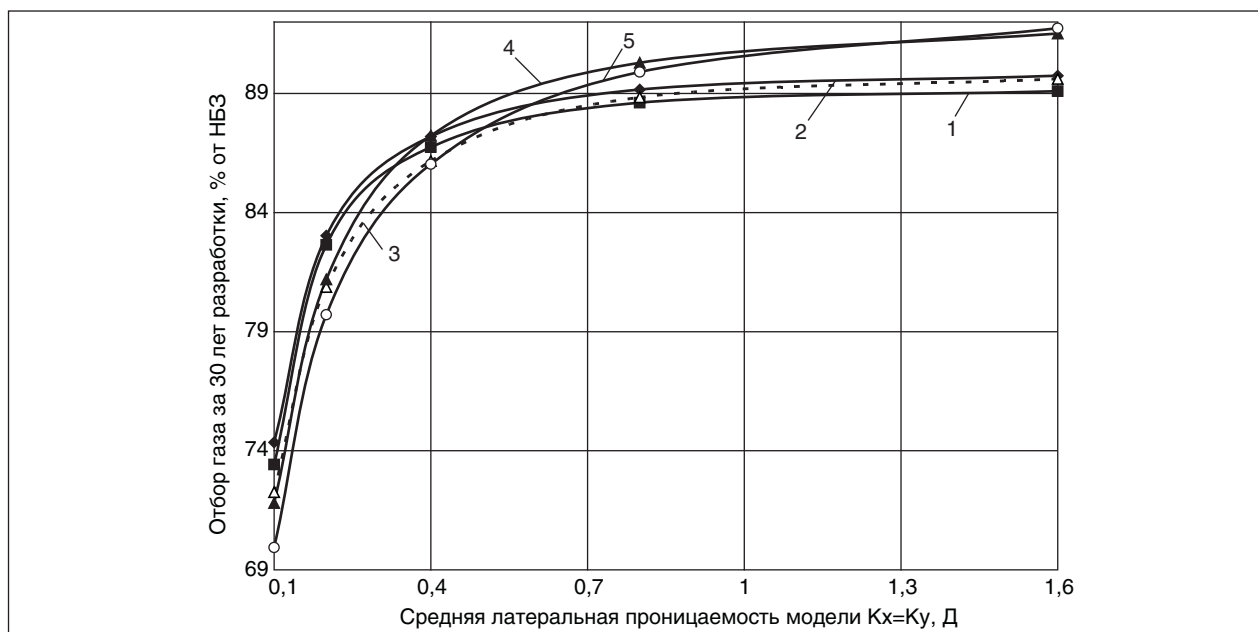


Рис. 3. Зависимости накопленного отбора газа от средней проницаемости модели для различного радиуса разбуривания, м: 1 — 4000; 2 — 3500; 3 — 3000; 4 — 2000; 5 — 1500

«Синусоида» на рис. 2, в, имеет амплитуду немногим более 1% по отбору, а минимум при радиусе 3000 м связан с увеличением количества отключаемых скважин, забои которых попали в неблагоприятные, быстро обводняющиеся участки залежи (при низкой средней проницаемости этот эффект не успевает проявиться). Наконец, при реализации случая высокой средней проницаемости (рис. 2, г) явное преимущество (опять на уровне 1%) имеют схемы с малыми радиусами — 2000 и даже 1500 м, что объясняется малыми потерями давления в относительно коротких стволах и уменьшением глубины депрессионной воронки.

Суммарный график зависимости накопленного за 30 лет отбора газа от средней проницаемости модели для всех радиусов батарей приводится на рис. 3.

Выводы

Радиус круговой батареи скважин оказывает заметное влияние на величину накопленной добычи только при малых значениях средней проницаемости — при средней проницаемости по модели 100 мД изменение радиуса батареи от 1500 до 3500 м приводит к увеличению отбора газа за 30 лет на ~ 5%. Дальнейший рост радиуса разбуривания для данной модели вызывает уменьшение отбора газа.

При высокой средней проницаемости преимущество имеют схемы разработки с малыми радиусами батарей.

Изменение радиуса батареи от 1500 до 4000 м при варьировании величины средней проницаемости в диапазоне ~10 приводит к вариациям величины накопленного отбора ~3%.

Литература

1. Вяхирев Р. И., Никитин Б. А., Мирзоев Д. А. Обустройство и освоение морских нефтегазовых месторождений. — М.: Изд-во Академии горных наук, 1999.
2. Семенов А. М. Оценка и минимизация технологических рисков при проектировании разработки морских нефтяных и газовых месторождений. Дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 2004.

Методика оценки надежности сложных систем газонефтепроводов на стадии их эксплуатации

С. В. Дейнеко
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Актуальность проблемы

В настоящее время идет интенсивное развитие сложной единой энергоснабжающей системы, основными и преобладающими элементами которой являются газонефтепроводы (ГНП).

Одним из основных факторов, определяющих надежность системы ГНП, является срок их эксплуатации. Наличие значительной доли ГНП, имеющих большой срок эксплуатации, и дальнейшее увеличение давления для целей эффективного транспорта нефти и газа, связанное со строительством новых трубопроводных систем, — все это предъясняет повышенные требования к обеспечению надежности систем ГНП на этапе их эксплуатации. Поэтому обеспечение эксплуатационной надежности систем ГНП является очень актуальной проблемой.

Специфика исследований

Специфика определения и обеспечения надежности ГНП на этапе их эксплуатации определяется выполнением основного требования надежности — обеспечением безотказной работы и временным фактором. Поясним данное обстоятельство более конкретно.

Оценка надежности эксплуатируемых ГНП основывается на статистических методах оценки показателей безотказной работы магистральных ГНП. В качестве объекта исследования используется линейная часть конкретного магистрального трубопровода, который является уникальным. Уникальность заключается в том, что для линейной части трубопроводов *полностью исключается возможность постановки на испытание серии однотипных объектов*. Поэтому очень усложняется использование вероятностно-статистических методов оценки надежности линейной части магистральных трубопроводов, поскольку для эксплуатируемых трубопроводов получают оценки надежности на основе статистики имеющихся отказов, т. е. вначале допускают аварийные ситуации, а потом оценивают надежность.

На кафедре проектирования и эксплуатации газонефтепроводов РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина разработана методика оценки эксплуатационной надежности систем ГНП для решения инженерных задач, основанная на по-

строении структурных схем надежности и компьютерном моделировании [1]. Рассмотрим ее основные этапы.

Основные положения

При исследовании эксплуатационной надежности системы ГНП следует учитывать совокупность следующих факторов:

- объем и структуру системы;
- взаимное влияние и независимость элементов, входящих в состав системы;
- ремонтпригодность системы;
- типы отказов — внезапные или постоянные;
- влияние условий эксплуатации;
- влияние окружающей среды и многое другое.

Для получения количественной оценки надежности системы необходимо построить модель надежности на базе математического или компьютерного моделирования, основанного на вероятностных и статистических методах.

Главной задачей при построении модели надежности системы ГНП является установление *функциональной зависимости* $F(X)$ между факторами x_i , воздействующими на систему, и откликами y_j , которые являются реакцией системы на воздействие.

Факторами (x_i) называются независимые переменные, а откликами (y_j) — зависимые. Полученная функциональная зависимость позволяет провести расчеты количественных характеристик надежности систем ГНП или их параметров, что в конечном итоге дает возможность разработать управляющие воздействия, направленные на повышение надежности исследуемой системы (рис. 1).

Функция $F(X)$ позволяет предсказать значение отклика для факторов, *не входящих* в исходную совокупность, что на практике позволяет делать *прогноз* и *оптимизировать* систему ГНП для обеспечения заданного уровня надежности системы ГНП с учетом экономических затрат.

Однако учесть все факторы в рамках одной модели невозможно, поэтому следует выбрать наиболее значимые, иначе можно впасть в другую крайность — упростить модель до такой

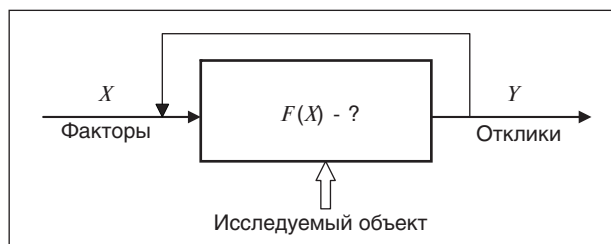


Рис. 1. Установление функциональной зависимости $F(X)$ между факторами X_i , воздействующими на систему, и откликами Y_i на воздействие

степени, что она будет неадекватна действительности.

Обе величины факторы $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ и отклики $Y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ являются наблюдаемыми величинами. Это значит, что необходимо располагать методикой сбора и обработки статистических данных о наработках системы до отказа и причинах возникновения аварий.

Кроме того, сам метод построения моделей надежности газотранспортных систем может

быть различным. Это обуславливает проведение анализа для выбора определенного метода компьютерного моделирования при построении моделей надежности разной степени сложности для конкретных условий эксплуатации системы ГНП.

Этапы исследования эксплуатационной надежности объектов системы ГНП

Весь процесс проведения исследований эксплуатационной надежности сложной системы ГНП в рассматриваемой методике разбивается на семь основных этапов, укрупненная блок-схема которых приводится на рис. 2.

Рассмотрим эти этапы более подробно.

Первый этап

На данном этапе формулируется постановка задачи надежности системы ГНП. Проводится анализ факторов, влияющих на надежность системы. Анализ включает описание условий функционирования системы. Формулируется критерий отказа системы, основой которого

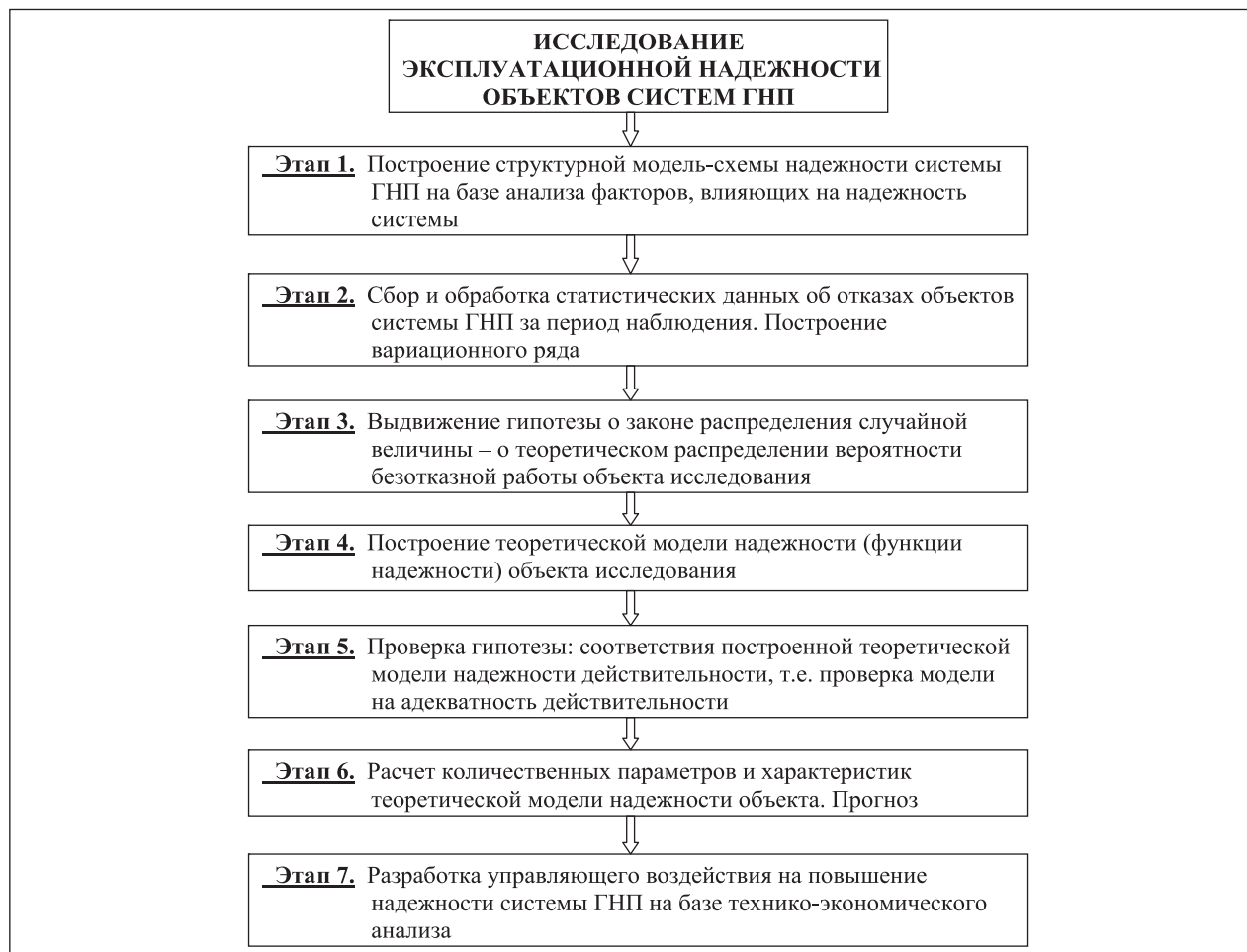


Рис. 2. Укрупненная блок-схема этапов исследования эксплуатационной надежности системы ГНП

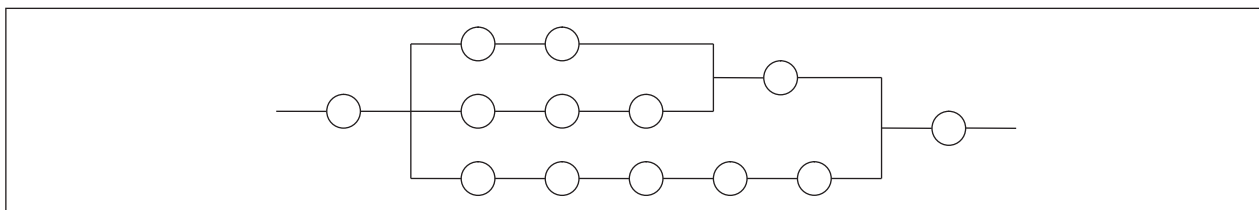


Рис. 3. Пример фрагмента модели-схемы надежности работы системы

является определение требуемого уровня подробности рассмотрения системы. Поскольку в теории надежности провести четкое разделение системы на простые и сложные достаточно трудно, выделяются только существенные факторы, влияющие на надежность системы.

На данном этапе применяются допущения и ограничения, исходя из которых строится *структурная модель-схема надежности* системы ГНП с последовательно-параллельными соединениями элементов на базе правил приводимых и неприводимых систем. Определяется структурная функция работоспособности системы (СФР).

При построении структурных моделей-схем надежности технических систем следует руководствоваться следующими правилами соединения элементов [2]:

- если полный отказ элемента технологической схемы системы вызывает полный отказ всей системы, то данный элемент в схему надежности системы включается *последовательно*;
- если полный отказ элемента той же технологической системы не вызывает полного отказа всей системы, то элемент в схему надежности включается *параллельно*.

Пример графического изображения модели-схемы надежности системы, содержащей последовательно-параллельные элементы, приводится на рис. 3.

Структурная функция работоспособности *последовательной системы* определяется как *арифметическое произведение* значений состояний всех ее элементов и имеет следующий вид:

$$S(X) = \prod_{i=1}^n x_i, \quad (1)$$

где Π — обозначает арифметическое произведение переменных; x_i — событие, заключающееся в том, что i -й элемент работоспособен.

В логической интерпретации последовательное соединение элементов запишется как *логическое произведение*:

$$S(X) = x_1 \wedge x_2 \wedge x_3 \wedge \dots \wedge x_n = \prod_{i=1}^n x_i, \quad (2)$$

где \wedge — обозначает логическое произведение булевых переменных.

При *параллельном* соединении элементов в системе она работоспособна, если работоспособен хотя бы один ее элемент. Структурная функция работоспособности, выраженная через арифметическое произведение, в данном случае имеет следующий вид:

$$S(X) = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - x_i) \quad \text{или} \\ S(X) = 1 - \prod_{i=1}^n \bar{x}_i. \quad (3)$$

В логической интерпретации параллельное соединение элементов означает логическую сумму булевых переменных, и запишется как *логическая сумма*:

$$S(X) = x_1 \vee x_2 \vee x_3 \vee \dots \vee x_n = \bigcup_{i=1}^n x_i. \quad (4)$$

где \cup — обозначает логическую сумму булевых переменных.

Если зафиксировать момент времени t , то получим возможность проводить исследования надежности системы с помощью булевых моделей случайной величины — на основе построения структурной схемы надежности и определения структурной функции работоспособности системы [3].

Для этого введем следующие обозначения: p_i — вероятность работоспособного состояния i -го элемента системы; f_i — вероятность неработоспособного состояния (отказа) i -ого элемента системы.

В ряде случаев элементы, входящие в структурную схему надежности, не могут быть представлены в виде последовательно-параллельного соединения. Для систем, содержащих статистически независимые элементы, структура которых не является последовательно-параллельной, Дж. Эзари и Ф. Прошан предложили определять верхнюю и нижнюю оценки вероятности безотказной работы системы, используя *метод минимальных путей и сечений*. Суть данного ме-

тогда заключается в том, что непоследовательно-параллельная структурная схема надежности представляется в виде двух эквивалентных схем — в виде последовательного соединения минимальных сечений и параллельного соединения минимальных путей.

В этом случае, вероятность безотказной работы системы оценивается «снизу» вероятностью безотказной работы эквивалентной последовательно-параллельной системы, представленной в виде последовательного соединения минимальных сечений — P_s . Вероятность безотказной работы системы «сверху» оценивается вероятностью безотказной работы эквивалентной последовательно-параллельной системы, представленной в виде параллельного соединения минимальных путей — P_r .

Это означает, что вероятность безотказной работы «непоследовательно-параллельной» структурной схемы надежности P должна быть больше или равна оценке «снизу» и меньше или равна оценке «сверху», т. е. выполняется неравенство вида

$$P_s \leq P \leq P_r. \quad (5)$$

Выражение (5) можно представить в следующем (в общем) виде:

$$\prod_{k=1}^s [1 - \prod_{i \in B_k} (1 - p_i)] \leq P \leq 1 - \prod_{j=1}^r \left(1 - \prod_{i \in A_j} p_i \right), \quad (6)$$

где A_j — минимальные пути; B_k — минимальные сечения.

На основании вышеизложенного представим процесс построения структурных моделей-схем надежности (для оценки надежности исследуемой системы) в виде алгоритма, состоящего из следующих семи этапов:

1. Выявление и обоснованное выделение *существенных* факторов, влияющих на надежность системы.

2. Принятие *допущений и ограничений*, на базе которых строится структурная модель-схема надежности исследуемой системы.

3. Формирование *критерия отказа* системы, основой которого является определение требуемого уровня подробности описания системы и условий ее функционирования.

4. Замена блоков системы, содержащих *непоследовательно-параллельные элементы*, эквивалентными блоками с последовательно-параллельными элементами.

5. Замена блоков системы с *зависимыми* элементами эквивалентными блоками с *независимыми* элементами.

6. Определение *функции надежности* для *каждого элемента* структурной модели-схемы надежности системы.

7. Оценка надежности исследуемой системы ГНП согласно законам ее представления в виде эквивалентной последовательно-параллельной структурной модели-схемы надежности.

Второй этап

На этом этапе производится сбор и обработка наблюдений по отказам элементов системы ГНП на основе конкретных статистических методов анализа данных. Проверяется однородность исследуемых данных, т. е. устанавливается принадлежность результатов наблюдений одной и той же генеральной совокупности. Очень важной задачей на данном этапе является *построение вариационного ряда* — статистического распределения вероятности безотказной работы объекта исследования в рассматриваемом интервале времени [4].

На базе вариационного ряда определяются следующие данные, необходимые для построения эмпирической функции надежности $P_c(t)$:

1. Число интервалов, которое определяется по формуле

$$k = 1 + 3,2 \lg N, \quad (7)$$

где N — количество наработок между отказами (количество данных в выборке); \lg — десятичный логарифм.

2. Ширина временного интервала Δt по формуле

$$\Delta t = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{k}, \quad (8)$$

где t_{\max} и t_{\min} — соответственно максимальное и минимальное значения наблюдаемой случайной величины в вариационном ряде (количество часов наработок между отказами);

3. Середина интервала t .

4. Число отказов в интервале n — эмпирическая частота отказов в интервале.

5. Эмпирическая частота отказов к моменту $n(t)$ — число отказов к моменту (суммарное число отказов в текущем интервале, вычисленное для середины интервала).

6. Статистическая вероятность отказа $F_c(t)$.

7. Эмпирическая функция надежности $P_c(t)$ — статистическая вероятность безотказной работы исследуемого объекта.

Полученные данные представляются в виде таблицы.

Третий этап

Определяется переход от реальной исследуемой системы к ее математической абстракции, т. е. построение математической модели надежности исследуемого объекта. Для этих целей используется качественная оценка статистической информации на базе ее графического представления с учетом характерных законов распределения отказов, присущих конкретным элементам системы ГНП.

Итогом исследования на данном этапе является *выдвижение гипотезы о виде закона распределения случайной величины* — о теоретическом распределении вероятности безотказной работы. Выдвижение гипотезы о законе распределения случайной величины обосновывается.

Выбор закона распределения может производиться несколькими способами:

- анализом *физического* механизма образования случайной величины;
- по виду *гистограммы*, в основу которой положена обработка статистических данных, и сравнения ее с типовыми графиками;
- использованием *классификаций видов* распределений для характерных отказов объектов ГНП, т. е. по литературным источникам, содержащим рекомендации на основании аналитических исследований.

Определение вида законов распределения имеет большое значение при оценке надежности систем ГНП. Построение теоретической функции надежности $P_T(t)$ по одной и той же исходной статистической информации, но при различных предположениях (гипотезах) о виде закона распределения может привести к существенно различным результатам.

Четвертый этап

На данном этапе выбираются методы математического и компьютерного моделирования. Например, для компьютерного моделирования это может быть метод наименьших квадратов, или графический метод — линий тренда, или метод регрессионного анализа. В качестве

компьютерной среды можно использовать как статистические специализированные системы программ, так и пакеты анализа данных в Excel или системы компьютерной математики. Результатом компьютерного моделирования является построение *теоретической модели надежности (функции надежности)* объекта исследования, на основе которой вычисляются статистические параметры модели надежности.

В настоящее время существует широкий набор компьютерных систем, позволяющих строить модели надежности объектов ГНП. Однако остановимся на Microsoft Excel.

Excel обычно устанавливается в составе Microsoft Office и широко используется как начинающими пользователями, так и профессионалами. В состав Excel входит специальное приложение для решения инженерных и научных задач, представленное в виде набора стандартных функций, а также специализированных и узкоспециализированных пакетов программ. Excel имеет хороший набор стандартных функций и пакетов программ для обработки статистических данных, решений задач по регрессионному анализу данных, оптимизации и построению моделей надежности исследуемых объектов.

Рассмотрим *три метода* построения моделей надежности, название функций или пакетов программ, а также цепочки команд, с помощью которых они реализуются. Данные анализа представлены в табл. 1.

Для того чтобы активизировать набор программ инженерного приложения Microsoft Excel, необходимо выполнить цепочку команд «Сервис — Надстройки». В открывшемся окне «Надстройки» выбрать нужные программы, например «Поиск решения» или «Анализ данных». После этого можно приступить к построению моделей надежности объектов ГНП методом компьютерного моделирования.

В табл. 2 представлены сравнительная характеристика методов построения моделей надежности ГНП в Excel и область их применения [5].

Табл. 1. Представление методов в виде команд выполнения

Название метода	Название функции (команды)	Где находится в Excel (цепочка команд меню)
Метод наименьших квадратов	1. СУММКВРАЗН 2. Поиск решения	1. «Вставка—Функция—СУММКВРАЗН» 2. «Сервис—Поиск решения»
Графический метод	Добавить линию тренда	1. «Мастер диаграмм—Точечная диаграмма» 2. На диаграмме из контекстного меню выбрать команду «Добавить линию тренда»
Метод экспоненциальной регрессии	1. ЛГРФПРИБЛ 2. РОСТ	1. «Вставка—Функция— ЛГРФПРИБЛ» 2. «Вставка—Функция— РОСТ»

Табл. 2. Сравнительная характеристика методов

Название метода	Достоинства	Недостатки
Метод наименьших квадратов	Универсальный, так как можно построить любую модель надежности (нет ограничений по видам функций надежности)	1. Более трудоемкий по сравнению с другими методами 2. Необходимо проводить дополнительные исследования, чтобы проверить достоверность построенной модели
Графический метод	1. Наглядный метод и прост в использовании. 2. Имеет встроенную оценку достоверности построенной модели надежности	Имеет ограничения по видам моделей надежности (видам функций надежности)
Метод экспоненциальной регрессии	1. Имеет встроенную оценку достоверности построенной модели надежности 2. По сравнению с другими методами позволяет получить таблицу дополнительных статистических характеристик построенной модели	Используется только для построения экспоненциальных моделей надежности

Пятый этап

Проводится исследование *соответствия теоретической модели надежности действительности* (проверка модели на адекватность действительности), т. е. производится проверка гипотез. Для этих целей используются корреляционный анализ и критерии согласия.

Для количественной оценки связи между изучаемыми переменными используются показатели корреляции. *Линейный коэффициент корреляции* характеризует (измеряет) степень зависимости между двумя коррелируемыми признаками.

Линейная вероятностная зависимость случайных величин заключается в том, что при возрастании одной случайной величины другая имеет тенденцию возрасти или убывать по линейному закону. Если две исследуемые случайные величины X и Y связаны точной линейной функциональной зависимостью, то коэффициент корреляции равен ± 1 , т. е. $R_{XY} = \pm 1$. Знак «минус» означает, что при возрастании одной случайной величины другая убывает.

В общем случае, когда случайные величины X и Y связаны произвольной вероятностной зависимостью, линейный коэффициент корреляции R_{XY} принимает значение в пределах от -1 до 1 ($-1 < R_{XY} < 1$). Тогда оценка корреляции случайных величин может быть определена по шкале Чеддока (табл. 3) в зависимости от значения коэффициента корреляции R_{XY} .

Таким образом, по значению коэффициента корреляции можно проверить соответствие построенных теоретических моделей статистическим моделям.

Комплекс методов статистической обработки данных, представленный в виде пунктов меню «Анализ данных» в Excel, позволяет проводить

анализ статистических данных. Каждый метод реализован в виде отдельного режима работы.

В теории и практике оценки гипотез о законах распределения вероятностей используются также критерии согласия Пирсона («Хи-квадрат» или χ^2 -критерий) и Колмогорова, на основании которых делается вывод о непротиворечии моделей теоретического и эмпирического распределений.

Основным преимуществом критерия согласия Пирсона является его гибкость, что позволяет его использовать при *различных распределениях*, даже в случае, когда параметры распределения не известны. Основным недостатком данного критерия связан с большими погрешностями в случае, когда *число наблюдений невелико*. Критерий согласия Колмогорова широко применяется при *небольших объемах выборки*.

По результатам анализа полученных данных по проверке на адекватность действительности построенной модели делается вывод о достоверности принятой модели.

Шестой этап

Вычисляются *количественные параметры и характеристики надежности* исследуемого объекта на базе построенной модели. Определяются интенсивность отказов, математическое ожида-

Табл. 3. Шкала Чеддока

Теснота связи	Значение коэффициента корреляции при наличии	
	прямой связи	обратной связи
Слабая	0,1–0,3	(–0,1)–(–0,3)
Умеренная	0,3–0,5	(–0,3)–(–0,5)
Заметная	0,5–0,7	(–0,5)–(–0,7)
Высокая	0,7–0,9	(–0,7)–(–0,9)
Весьма высокая	0,9–0,99	(–0,9)–(–0,99)

ние наработки между отказами, среднее время (математическое ожидание) восстановления объекта исследования, коэффициент готовности, коэффициент вынужденного простоя, коэффициент технического использования и т. п.

Коэффициент готовности определяется отношением средней наработки (математического ожидания) на отказ объекта к сумме средней наработки на отказ и среднего времени (математического ожидания) восстановления. Средняя наработка на отказ — это среднее значение времени пребывания объекта в работоспособном состоянии, т. е. среднее значение наработки объекта между отказами. Формула, определяющая коэффициент готовности, имеет следующий вид:

$$K_r = \frac{T_n}{T_n + T_b}, \quad (9)$$

где T_n — средняя наработка (математическое ожидание) на отказ; T_b — среднее время (математическое ожидание) восстановления.

Средняя наработка на отказ (среднее значение или математическое ожидание наработки между отказами) определяется формулой

$$T_n = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_i, \quad (10)$$

где N — число отказов за период времени наблюдения за объектом; t_i — время работы объекта после i отказов.

Среднее время (математическое ожидание) восстановления определяется следующей формулой:

$$T_b = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_{b_i}, \quad (11)$$

где t_{b_i} — время отыскания и устранения i -го отказа.

Коэффициент вынужденного простоя объекта или аварийного состояния (аварийный ремонт) объекта K_p связан с коэффициентом готовности следующим выражением:

$$K_p = 1 - K_r = \frac{T_b}{T_n + T_b}. \quad (12)$$

Данный коэффициент более чувствителен к изменениям отношения $T_n : T_b$, чем T_r . Коэффициент вынужденного простоя представляет собой вероятность того, что объект будет находиться в неплановом ремонте. Иногда этот коэффициент удобнее использовать, чем коэффициент готовности.

Коэффициент технического использования объекта $K_{ти}$ характеризует те же свойства объ-

екта, что и коэффициент готовности, но *дополнительно учитывает простой в резерве и пребывание объекта в планово-предупредительном ремонте*. Коэффициент технического использования определяется как отношение среднего времени (математического ожидания) наработки объекта за период наблюдения (время пребывания объекта в работоспособном состоянии) к сумме этой наработки и времени *всего простоя* за этот же период и имеет следующий вид:

$$K_{ти} = \frac{T_n}{T_n + T_b + T_{пр} + T_{рез}}, \quad (13)$$

где T_n — средняя наработка (математическое ожидание) на отказ (наработка между отказами — работа под нагрузкой); T_b — среднее время (математическое ожидание) восстановления; $T_{пр}$ — среднее время (математическое ожидание) планово-предупредительного ремонта; $T_{рез}$ — среднее время (математическое ожидание) простоя в резерве.

На данном этапе делается прогноз оценки надежности исследуемого объекта системы ГНП.

Седьмой этап

Осуществляется выработка управляющего воздействия на повышение надежности объектов систем на базе технико-экономического анализа.

Практическое использование методики

Настоящая методика нашла свое воплощение в учебном процессе для подготовки инженеров и магистров. Были разработаны и опубликованы следующие работы: сборник задач с решениями, лабораторный практикум и компьютерные лабораторный практикум и среда обучения (с использованием Интернета) по эксплуатационной надежности ГНП.

Сборник задач и лабораторный практикум разработаны на основе реальных статистических данных объектов систем ГНП [4, 5].

Эксплуатационная надежность ГНП базируется на сложных математических методах, таких как: математическая статистика и теория вероятностей, теория графов, булева алгебра, теория оптимизации и др. Данное обстоятельство порождает определенные трудности в понимании и усвоении учебного материала курса обучающимися. В связи с этим перед преподавателем стоит нелегкая задача представить сложные теоретические понятия в простой легкой для усвоения форме, показать их практическое инженерное приложение и научить практическому ис-

пользованию студентов и магистрантов. Поэтому сборник задач снабжен решениями, чтобы на их примере научить студентов решать инженерные задачи надежности, а в компьютерной обучающей среде приведены способы, методы и примеры (даже видео-тренажеры) компьютерного моделирования для построения моделей надежности различных объектов ГНП.

Настоящая методика построения моделей надежности различных объектов системы ГНП была апробирована на статистических данных ОАО «Газпром» магистрального газопровода «Мирное — Изобильное» [2]. По данной методике были построены модели надежности и проведен

анализ безотказной работы следующих объектов нефте-газотранспортной системы: ГПА КС «Истье», линейной части Истьянского УМГ, НПС и линейной части на МН ОАО «Дружба» БРУ, насосного оборудования на НПС МН «Ярославль — Кириши» Балтийской трубопроводной системы.

Представленная методика используется дипломниками для подготовки специальной части по оценке надежности объектов ГНП при дипломном проектировании на кафедре проектирования и эксплуатации газонефтепроводов в Российском государственном университете им. И. М. Губкина.

Литература

1. Писаревский В. М., Дейнеко С. В. Оценка эксплуатационной надежности систем газонефтепроводов и ее отражение в учебном процессе. Сборник тезисов докладов 7-й Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России». — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. — С. 182–183.
2. Демченко В. Г., Демченко Г. В. Анализ надежности систем газоснабжения и линейной части магистральных газопроводов. Обзор. информ. Серия: Транспорт и подземное хранение газа. — М.: ИРЦ Газпром, 1996. — 58 с.
3. Сухарев М. Г. Математическая теория надежности и ее инженерные приложения: Учебное пособие. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005. — 61 с.
4. Дейнеко С. В. Оценка надежности газонефтепроводов. Задачи с решениями. — М.: Техника, 2007. — 80 с.
5. Дейнеко С. В. Построение моделей надежности газонефтепроводов методом компьютерного моделирования. Лабораторный практикум. — М.: Техника, 2007. — 80 с.

Вниманию специалистов!

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.

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.

Информационно-измерительная система состава и свойств природного газа

В. А. Бузановский

Научно-производственное объединение «Химвавтоматика», г. Москва

Информационно-измерительные системы физико-химического состава и свойств веществ получили широкое распространение в различных областях человеческой деятельности, в том числе в газовой промышленности [1].

Разработка названных систем связана с обеспечением соответствия их характеристик предъявляемым требованиям, что может быть достигнуто при использовании следующих общих принципов синтеза систем [2]:

- определения методического обеспечения;
- составления структурных схем;
- составления функциональных схем;
- оценивания технико-экономических характеристик;
- выбора варианта построения.

Вопросы применения перечисленных принципов при разработке информационно-измерительных систем состава и свойств природного газа рассмотрены в работе [3]. При этом достаточно подробно обсуждены аспекты, связанные с использованием принципа определения методического обеспечения систем, а именно вопросы анализа и разработки методик выполнения измерений (МВИ) физико-химического состава природного газа. Вместе с тем информация о применении остальных принципов синтеза систем изложена очень кратко.

Целью настоящей работы является попытка восполнить названный пробел, проиллюстрировав использование общих принципов синтеза при разработке автоматизированной системы измерения физико-химического состава и свойств природного газа [3] с акцентированием внимания на применении принципа составления ее структурных схем, а также на его неразрывной связи с принципами определения методического обеспечения и составления функциональных схем. Более того, представляется, что предлагаемый материал сможет более наглядно продемонстрировать взаимосвязь всех принципов синтеза систем, указанных выше.

Основные требования, предъявлявшиеся к системе

Система должна была измерять концентрации метана (CH_4), этана (C_2H_6), пропана (C_3H_8),

n-бутана ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$), изобутана ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$), *n*-пентана ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$), изопентана ($i\text{-C}_5\text{H}_{12}$), углеводородов группы C_6 (в пересчете на гексан (C_6H_{14})), углеводородов группы C_7 (в пересчете на гептан (C_7H_{16})), углеводородов группы C_8 (в пересчете на октан (C_8H_{18})), азота (N_2), кислорода (O_2), диоксида углерода (CO_2), сероводорода (H_2S), меркаптанов (CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) и влаги (H_2O) в природном газе [3].

Помимо этого она должна была рассчитывать плотность ρ и удельную теплоту сгорания q природного газа:

$$\rho = \sum(\rho_j \cdot X_j), \quad q = \sum(q_j \cdot X_j), \quad j = 1, \dots, J, \quad (1)$$

где ρ_j , q_j — плотность и удельная теплота сгорания j -го компонента природного газа; X_j — объемная доля j -го компонента природного газа; J — количество определявшихся компонентов ($J = 17 - \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, n\text{-C}_4\text{H}_{10}, i\text{-C}_4\text{H}_{10}, n\text{-C}_5\text{H}_{12}, i\text{-C}_5\text{H}_{12}, \text{C}_6\text{H}_{14}, \text{C}_7\text{H}_{16}, \text{C}_8\text{H}_{18}, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{CH}_3\text{SH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}, \text{H}_2\text{O}$).

Система предназначалась для лабораторных исследований и должна была состоять из технических средств, выпускавшихся отечественной промышленностью.

В качестве критерия синтеза применялась наименьшая стоимость системы, а ограничениями синтеза являлось обеспечение относительных погрешностей определения плотности и удельной теплоты сгорания природного газа не более 2% [3].

Анализ методического обеспечения измерений (принцип определения методического обеспечения систем)

Начало работ по синтезу системы состояло в анализе МВИ, позволявших детектировать перечисленные компоненты.

Одним из основных документов, регламентирующих порядок определения состава природного газа, является стандарт [4]. Экспериментальное изучение МВИ содержаний углеводородов групп $\text{C}_1\text{—C}_5$, а также углеводородов групп $\text{C}_6\text{—C}_8$ указало на плохое газохроматографическое разделение компонентов природного газа [3].

Иодометрическое измерение концентраций сероводорода и меркаптанов согласно стандар-

ту [5] представлялось малоперспективным по сравнению с определением серосодержащих соединений газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектированием [3].

Использование сорбционно-кулонометрического метода для измерения влажности природного газа [6] также представлялось бесперспективным [3].

В данной ситуации с целью унификации и соответственно снижения стоимости системы было предложено определять все компоненты природного газа методом газовой хроматографии. При этом следовало разработать МВИ, позволявшие проводить газохроматографический анализ в близких условиях разделения [3].

Разработанные МВИ (принцип определения методического обеспечения систем)

Краткие сведения о разработанных МВИ [3] отражает табл. 1.

Отметим, что в основу МВИ влажности природного газа был положен метод реакционной газовой хроматографии с использованием колонки, содержащей карбид кальция [3].

МВИ содержания азота и кислорода практически соответствовала методике из стандарта [4]. Отличие заключалось в поддержании температуры термостата на уровне 70°C, что практически не сказывалось на аналитических возможностях этой методики [3].

Оценка точности результатов измерений (принцип оценивания технико-экономических характеристик систем)

При разработке указанных МВИ было проведено экспериментальное изучение точности выполняемых измерений (табл. 2).

Изучение осуществлялось в диапазоне содержаний компонентов природного газа, характерном для месторождений Российской Федерации [3].

Табл. 1. Характеристики газохроматографических МВИ компонентов природного газа

Компоненты	Температура термостата, °C	Тип детектора
C ₁ -C ₅	70	Термокондуктометрический
C ₆ -C ₈	70	Пламенно-ионизационный
CO ₂	70	Термокондуктометрический
N ₂ , O ₂	70	Термокондуктометрический
H ₂ S	70	Пламенно-фотометрический
CH ₃ SH, C ₂ H ₅ SH	110	Пламенно-фотометрический
H ₂ O	30	Пламенно-ионизационный

После этого были оценены относительные погрешности определения плотности и удельной теплоты сгорания природного газа.

Оценка проводилась по выражениям

$$\begin{aligned} \delta\rho &= [\sum(p_j \cdot \delta X_j \cdot X_j)] / [\sum(p_j \cdot X_j)], \\ \delta q &= [\sum(q_j \cdot \delta X_j \cdot X_j)] / [\sum(q_j \cdot X_j)], \\ j &= 1, \dots, 17, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\delta\rho$, δq — относительные погрешности определения плотности и удельной теплоты сгорания природного газа.

Соотношения (2) получены на основе выражений (1).

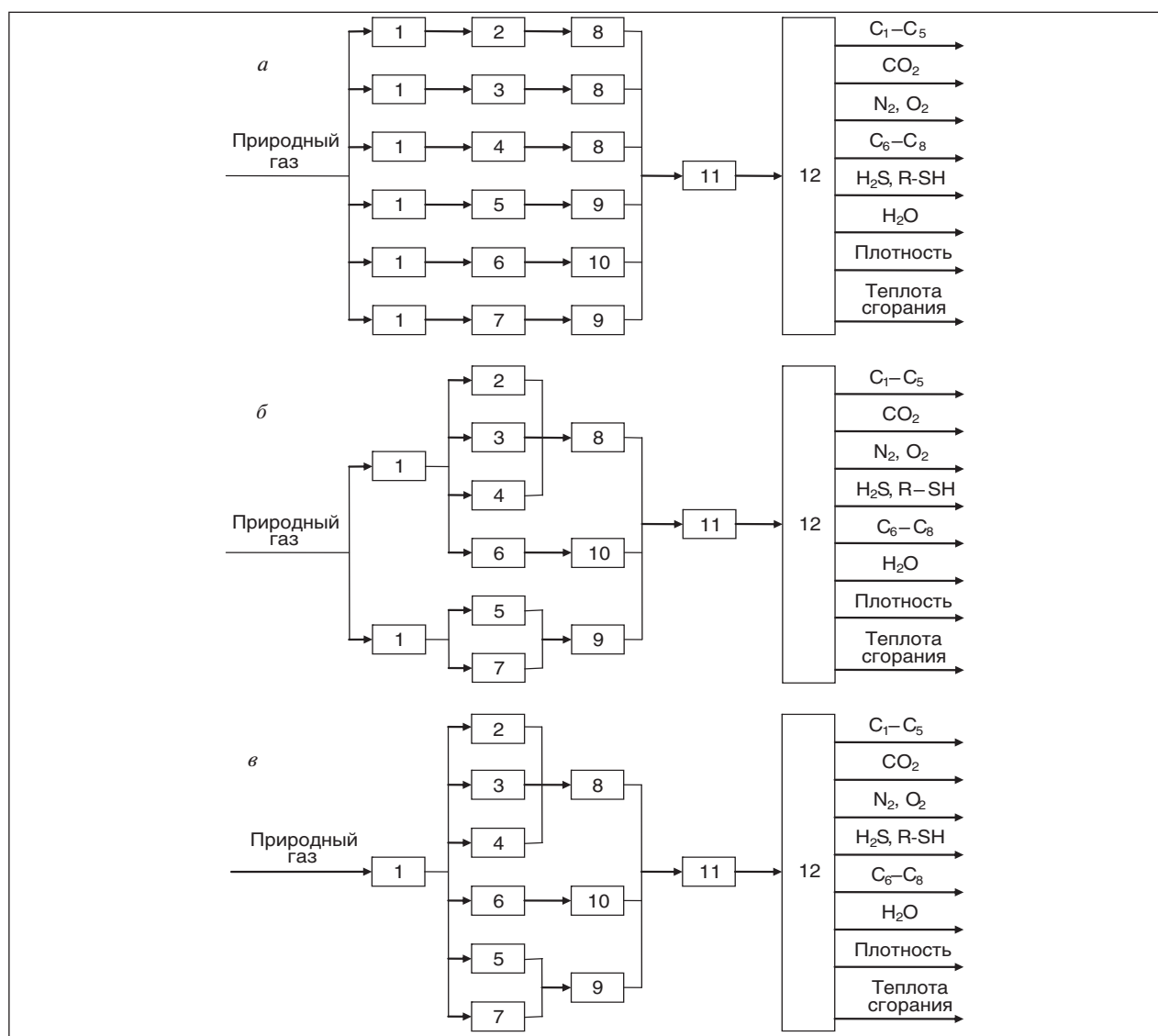
Расчеты по соотношениям (2) показали, что разработанные МВИ позволяли определять плотность и удельную теплоту сгорания природного газа с относительными погрешностями, не превосходившими 1,8%, и, следовательно, могли быть использованы при дальнейшем синтезе системы.

Анализ структурных схем системы (принципы составления структурных схем и оценивания технико-экономических характеристик систем)

На основе МВИ (табл. 1) были разработаны возможные структурные схемы системы. При

Табл. 2. Результаты экспериментального оценивания относительных погрешностей измерений объемных долей компонентов природного газа (δX_j , $j = 1, \dots, 17$)

Компоненты	δX_j , %	Компоненты	δX_j , %	Компонента	δX_j , %
CH ₄	1,2	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	4,5	CO ₂	2,7
C ₂ H ₆	2,1	C ₆ H ₁₄	6,9	H ₂ S	13,2
C ₃ H ₈	2,7	C ₇ H ₁₆	7,8	CH ₃ SH	12,3
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	3,9	C ₈ H ₁₈	8,1	C ₂ H ₅ SH	13,2
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	4,2	N ₂	2,4	H ₂ O	10,2
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	4,2	O ₂	3,3		



Структурные схемы системы: *a* – с наибольшим количеством элементов; *b* – с объединением четырех колонок, функционирующих при 70°C, общим термокондуктометрическим детектором и общим пламенно-ионизационным детектором; *v* – с наименьшим количеством элементов; 1 – устройства обеспечения газохроматографического разделения; 2 – колонка для детектирования углеводородов групп C₁–C₅; 3 – колонка для определения диоксида углерода; 4 – колонка для детектирования азота и кислорода; 5 – колонка для определения углеводородов групп C₆–C₈; 6 – колонка для детектирования серосодержащих компонентов; 7 – дозирующее устройство, реакционная и аналитическая колонки для определения влажности; 8 – термокондуктометрический детектор; 9 – пламенно-ионизационный детектор; 10 – пламенно-фотометрический детектор; 11 – блок сопряжения сигналов; 12 – вычислительный комплекс

этом были предложены схемы, позволявшие получать измерительную информацию как с использованием, так и без использования переключений между колонками и детекторами газовых хроматографов.

Три схемы из числа разработанных представлены на рисунке.

Система со структурной схемой, изображенной на рисунке, *a*, характеризуется наибольшим количеством элементов и вследствие этого

должна иметь высокую стоимость. Вместе с тем применение данной схемы позволяет определять компоненты природного газа одновременно и не требует многочисленных переключений газовых потоков.

В системе со структурной схемой, приведенной на рисунке, *b*, четыре аналитические колонки, функционирующие при температуре 70°C, объединены в одном термостате. Для определения концентраций углеводородов групп

C_1-C_5 , диоксида углерода, азота и кислорода используется общий термокондуктометрический детектор. Кроме того, пламенно-ионизационный детектор для измерения содержаний углеводородов групп C_6-C_8 и влажности природного газа также является общим. Перечисленные структурные решения резко сокращают количество элементов системы, что в конечном итоге должно приводить к ее более низкой стоимости.

Применение общего термокондуктометрического детектора, общего пламенно-ионизационного детектора, а также размещение колонки для определения серосодержащих соединений в одном термостате с колонками, работающими только при температуре $70^\circ C$, обуславливают последовательное выполнение измерений и, следовательно, более продолжительное время получения информации по сравнению со схемой, представленной на рисунке, а.

При этом последовательное определение компонентов природного газа вызывает необходимость разработки порядка переключения газовых потоков, проходящих через колонки и направляемых в детекторы, а также изменения температурных режимов функционирования термостатов. Помимо этого, организация последовательных измерений может быть связана с разработкой или совершенствованием технических средств, обеспечивающих процесс газохроматографического детектирования.

Отличительной особенностью системы со структурной схемой, показанной на рисунке, в, является наименьшее количество элементов, вследствие чего она должна иметь наименьшую стоимость. Подобно системе со структурной схемой, изображенной на рисунке, б, данная система также предназначена для выполнения последовательных измерений.

Выбор технических средств системы (принцип составления функциональных схем систем)

Следующий этап синтеза системы заключался в определении технических средств, способных реализовать разработанные структурные схемы и обеспечивавших разработку возможных функциональных схем (вариантов построения) системы.

Анализ выпускавшихся отечественных газохроматографических средств измерений показал, что они не позволяли реализовать структурные схемы, предполагавшие одновременное использование более двух детекторов или размещение в одном термостате более четырех аналитических колонок (например,

схему, представленную на рисунке, в). Данное обстоятельство привело к сокращению числа возможных структурных схем системы.

В качестве наиболее подходящей отечественной газохроматографической аппаратуры для реализации оставшихся структурных схем (в том числе схем, приведенных на рисунке, а, б, представлялись лабораторные хроматографы серии Цвет. При этом блок сопряжения сигналов мог быть создан на основе цифрового вольтметра типа ЦУИП и нестандартного интерфейса, включавшего коммутатор сигналов и устройство параллельного ввода измерительной информации в персональный компьютер.

Определение варианта построения системы (принципы оценивания технико- экономических характеристик и выбора варианта построения систем)

Далее была оценена стоимость возможных вариантов построения системы и выбран вариант, имевший наименьшую стоимость.

Указанный вариант построения соответствовал схеме, изображенной на рисунке, б, что согласовывалось с результатами анализа структурных схем системы, представленными выше.

Заметим, что оценивание стоимости возможных вариантов построения системы проводилось на основе цен, действовавших на ее оборудование, а также экспертной оценки стоимости разработки нестандартного интерфейса.

Реализация системы

Полученные результаты использованы при создании автоматизированной системы измерения и контроля физико-химических параметров природного газа АСИК «Метан».

Создание названной системы сопровождалось:

- доработкой хроматографов в части организации порядка переключения газовых потоков, проходящих через колонки и направляемых в детекторы, а также изменения температурных режимов функционирования термостатов;
- разработкой блока сопряжения сигналов, включавшего коммутатор измерительных сигналов и устройство их параллельного ввода в персональный компьютер;
- разработкой программного обеспечения для выполнения расчетов при определении плотности и удельной теплоты сгорания природного газа.

В табл. 3 представлены результаты определения плотности и удельной теплоты сгорания трех образцов природного газа системой АСИК

Табл. 3. Результаты определения плотности и удельной теплоты сгорания природного газа

Результаты определения плотности, кг/м ³		Результаты определения удельной теплоты сгорания, МДж/м ³	
АСИК «Метан»	ГОСТ 17310–2002	АСИК «Метан»	ГОСТ 10062–75
0,7444	0,7542	39,86	40,32
0,8406	0,8337	36,91	36,65
0,8684	0,8649	44,08	44,66

«Метан» и согласно МВИ, регламентируемым стандартами [7, 8].

Следует отметить, что относительная погрешность измерения плотности природного газа по МВИ стандарта [7] не превышает $\pm 0,3\%$, а относительная погрешность определения удельной теплоты сгорания по МВИ стандарта [8] – $\pm 0,5\%$.

В соответствии с данными табл. 3 расхождение между величинами указанных показателей, полученными системой АСИК «Метан» и по МВИ стандартов [7, 8], не превосходит 1,3% и соответствует требованиям, предъявлявшимся к системе (не более 2%).

Выводы

Представленные сведения свидетельствуют о применимости общих принципов синтеза информационно-измерительных систем физико-химического состава и свойств веществ для создания автоматизированной системы измерения и контроля физико-химических параметров природного газа АСИК «Метан», характеризующейся технико-экономическими характеристиками, удовлетворяющими предъявленным требованиям.

Представленные материалы также иллюстрируют последовательность использования

названных принципов при синтезе этой системы.

Так, результаты применения принципа определения методического обеспечения являются основой для использования принципа составления структурных схем, результаты применения принципа составления структурных схем — основой для использования принципа составления функциональных схем, а результаты применения принципа составления функциональных схем — основой для использования принципа оценивания технико-экономических характеристик и последующего применения принципа выбора варианта построения системы.

Вместе с тем при разработке указанной системы использование принципа определения методического обеспечения и принципа составления структурных схем сопровождается применением принципа оценивания технико-экономических характеристик системы.

Сказанное указывает на неразрывную взаимосвязь названных принципов, невозможность их использования по отдельности, а также на то, что синтез информационно-измерительных систем физико-химического состава и свойств природного газа может быть осуществлен только на основе совокупности перечисленных пяти принципов синтеза.

Литература

1. Бузановский В. А. Информационно-измерительные системы физико-химического состава и свойств веществ // Мир измерений. — 2008. — № 2. — С. 4–9.
2. Бузановский В. А. Аспекты синтеза информационно-измерительных систем физико-химического состава и свойств веществ // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. — 2008. — № 1. — С. 31–36.
3. Бузановский В. А., Овсепян А. М. Информационно-измерительные системы физико-химических свойств природного газа // Технологии нефти и газа. — 2007. — № 6. — С. 67–73.
4. ГОСТ 23781–87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава.
5. ГОСТ 22387. 2–97. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы.
6. Плотников В. М., Подрешетников В. А., Радкевич В. В. и др. Контроль состава и качества природного газа. — М.: Недра, 1983.
7. ГОСТ 17310–2002. Пикнометрический метод определения плотности.
8. ГОСТ 10062–75. Газы природные горючие. Метод определения удельной теплоты сгорания.