

# ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№1<sup>(72)</sup> 2011

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

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

### ИССЛЕДОВАНИЯ

Н. А. Аббакумова, Л. М. Петрова, Т. Р. Фосс,  
Г. В. Романов, А. А. Елпидинский

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ  
НА ВЯЗКОСТЬ НЕФТЕЙ..... 3

А. М. Козлов, Д. С. Худяков, А. Л. Лapidус, А. А. Дергачёв

АРОМАТИЗАЦИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ  
НА ПЕНТАСИЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ  
СОЛЯМИ ЦИНКА..... 7

Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин,  
В. В. Пономарева, И. П. Киселева

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЖЕЛЕЗНЫХ СОЛЕЙ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ОРТОФОСФОРНЫХ ЭФИРОВ  
В РАСТВОРАХ УГЛЕВОДОРОДОВ..... 11

Е. Н. Рохманько, О. М. Елашева, Н. А. Плешакова,  
В. Г. Кузнецов, В. А. Тыщенко, А. А. Пимерзин

НЕФТЬ ЮРУБЧЕНО-ТОХОМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
В СОПОСТАВЛЕНИИ С НЕФТЯМИ  
ВАНКОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ..... 14

А. П. Семенов, М. С. Котелев, Д. А. Кожевников

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА  
В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТ-БУТАНОЛА ..... 20

### ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

С. А. Ахметов, Е. Ф. Трапезникова

НОВЫЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ  
ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ  
РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ..... 24

### ЭКОЛОГИЯ

А. С. Кузьминов, Г. А. Смага, О. А. Савватеева,  
С. П. Каплина

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
СВАЛОЧНОГО ГАЗА ..... 29

М. В. Бузаева, В. Т. Письменко, В. В. Козлова, Е. С. Климов  
РАЗЛОЖЕНИЕ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ..... 34

## ТЕХНОЛОГИИ

К. С. Коликов, К. С. Кашапов, Ю. М. Иванов  
ОПЫТ ЗАБЛАГОВРЕМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ  
МЕТАНА ИЗ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ  
КАРАГАНДИНСКОГО БАССЕЙНА ..... 37

## ОБОРУДОВАНИЕ

И. В. Павлов, О. А. Дружинин, Д. А. Скакунов,  
В. П. Твердохлебов, Ф. А. Бурюкин  
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СОВМЕСТИМОСТИ  
КОНДЕНСАТОРНЫХ УСТАНОВОК В СИСТЕМЕ  
ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЯ ОАО «АЧИНСКИЙ НПЗ ВНК»  
ПРИ НАЛИЧИИ ВЫСШИХ ГАРМОНИК ..... 41

В. А. Моисеев, В. Г. Андриенко,  
Ю. Н. Клокотов, Ю. В. Петров

ОБОРУДОВАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ  
ДЛЯ ПАРОТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ  
НА НЕФТЯНЫЕ ПЛАСТЫ С ЦЕЛЬЮ  
ПОВЫШЕНИЯ ИХ НЕФТЕОТДАЧИ ..... 44

Е. А. Николаев

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИЙ  
РОТОРНЫХ СМЕСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КОМПАУНДИРОВАНИЯ  
НЕФТЕПРОДУКТОВ ..... 50

## ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

Л. П. Пергушев

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
ПРОМЫСЛОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ  
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ  
ЦЕНТРОБЕЖНЫЙ НАСОС – ТРУБОПРОВОД ..... 53

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Т. Н. Шабалина, И. И. Занозина, В. А. Тыщенко  
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОЛОГИИ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МАСЕЛ  
И РАБОЧИХ ЖИДКОСТЕЙ ..... 57

СОДЕРЖАНИЕ ЖУРНАЛА  
ЗА 2010 ГОД ..... 62

Директор по информации  
Н. П. ШАПОВА

Редактор  
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка  
В. В. ЗЕМСКОВ

Подготовка материалов  
Т. С. ГРОМОВА,  
Н. Н. ПЕТРУХИНА

Ответственный секретарь  
О. В. ЛЮБИМЕНКО

Адрес редакции:  
111116, Москва,  
ул. Авиамоторная, 6  
Тел./факс: (495) 361-11-95  
e-mail: oilgas@gubkin.ru,  
tng98@list.ru

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

**№1<sup>(72)</sup> 2011**

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

Включен в перечень изданий  
Высшей аттестационной комиссии  
Министерства образования  
и науки РФ

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

## Влияние структурирующих компонентов на вязкость нефтей

Н. А. Аббакумова, Л. М. Петрова, Т. Р. Фосс,  
Г. В. Романов, А. А. Елпидинский  
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
Казанского научного центра РАН, г. Казань,  
Казанский государственный технологический университет, г. Казань

*Для изучения влияния твердых парафинов и асфальтенов на вязкость нефтей использованы модельные нефтяные системы, в которых содержание твердых парафинов варьировалось в интервале 3,2–8%, а асфальтенов — 1,2–5,2%. Установлено, что вязкость легкой нефти с возрастанием содержания асфальтенов или твердых парафинов изменяется незначительно. Вязкость же тяжелой нефти с возрастанием содержания асфальтенов увеличивается, а твердых парафинов — уменьшается почти в два раза.*

**Ключевые слова:** вязкость нефтей, твердые парафины, асфальтены, модельные нефтяные системы

В процессе добычи в пластовой нефти постепенно увеличивается доля асфальтенов и высокомолекулярных парафиновых углеводородов в результате предпочтительной фильтрации по пласту низкомолекулярных неполярных компонентов [1]. Асфальтены и твердые парафины являются структурообразующими компонентами дисперсной системы нефти [2, 3]. С увеличением их содержания у нефтей увеличиваются аномалии вязкого течения, что затрудняет их извлечение из продуктивных пластов, а также осложняет транспортирование добытой продукции и технологические процессы ее переработки. Ассоциативные взаимодействия компонентов нефти способствуют также образованию высокоустойчивых водонефтяных эмульсий.

Поэтому в настоящей работе изучено влияние повышения содержания твердых парафинов и асфальтенов на вязкость нефтей. Используются модельные нефтяные системы, в которых варьировалось содержание твердых парафинов и асфальтенов. Исходили из предположения, что если при добавлении асфальтенов или парафинов вязкость нефтяной системы увеличится, то это будет свидетельствовать об их структурирующем эффекте. И наоборот, снижение вязкости системы явится результатом диспергирующего влияния указанных компонентов. Нефти охарактеризованы данными компонентного состава, структурно-группового состава компонентов по данным ИК-Фурье спектроскопии и индивидуального состава алкановых углеводородов по данным ГЖХ. Для оценки структурирования нефтей и нефтяных систем определена их вязкость методом вискозиметрии.

**Объекты исследования.** Выбраны две нефти с разными физико-химическими характеристиками. Образец нефти Абдрахмановской площади из скважины 3297 из отложений карбона обозначен как нефть 1, образец нефти Сармановской площади из скважины 113 из отложений девона обозначен как нефть 2. Характеристика нефтей представлена в табл. 1.

**Компонентный состав нефтей.** Для изучения компонентного состава в соответствии с [4] из нефтей перегонкой удалены легкокипящие углеводороды н.к.–200°C. Затем из остатков нефтей выделены асфальтены осаждением петролейным эфиром 40–70°C. Оставшаяся мальтеновая часть с помощью элюэнтной адсорбционной хроматографии на силикагеле разделена на масляные углеводороды, бензолные и спирто-бензолные смолы. Твердые парафины

Табл. 1. Состав и свойства нефтей

Показатели	Нефть 1	Нефть 2
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,8972	0,8764
Кинематическая вязкость, сСт	77,4	20,2
Содержание, % мас.:		
серы	2,4	1,6
твердых парафинов	3,2	5,0
компонентов:		
фракция н.к.–200°C	19,5	20,3
масляные углеводороды	43,7	53,7
бензолные смолы	22,3	12,9
спирто-бензолные смолы	7,9	6,9
асфальтены	3,4	1,2

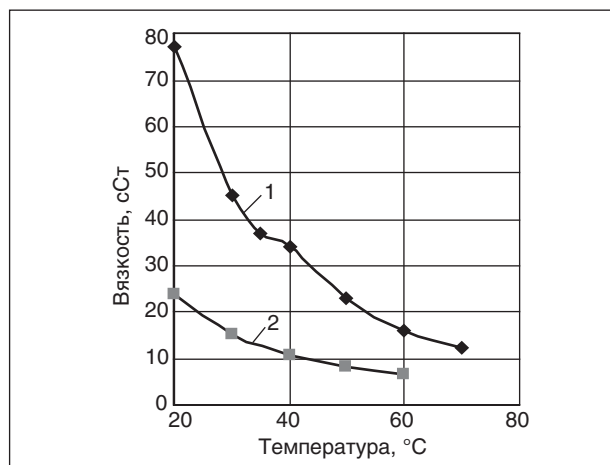


Рис. 1. Зависимость вязкости нефтей 1 и 2 от температуры

выделены из масляных углеводородов вымораживанием с использованием системы растворителей ацетон — бензол.

**Приготовление модельных нефтяных систем.** Каждая нефтяная система готовилась отдельно. К навеске исходной нефти добавляли в определенном количестве измельченные асфальтены или парафины, выделенные из соответствующих нефтей. Температурная зависимость вязкости нефти 1, имеющей высокое содержание САВ, в отличие от нефти 2 не укладывается в рамки плавно изменяющейся функции (рис. 1). При температуре 30–40°C наблюдается перегиб, который обусловлен перестройкой дисперсной системы нефти 1 — ее частичным разрушением. Поэтому нефтяные системы готовились при 50°C в течение 2 часов в колбе с обратным холодильником при перемешивании, чтобы облегчить формирование новой дисперсной структуры. Для завершения ее формирования нефтяные системы выдерживались в течение 24 ч при комнатной температуре.

**Структурно-групповой состав компонентов нефтей.** Спектры компонентов получены на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum One» фирмы Perkin-Elmer с использованием разборных кювет с окнами из хлористого натрия. Содержание структурных групп рассчитано в виде отношения значений оптической плотности в максимуме характеристических полос поглощения: 1740 см<sup>-1</sup> — С=О-групп в сложных эфирах, 1710 см<sup>-1</sup> — С=О-групп в кислотах, 1380 см<sup>-1</sup> — СН<sub>3</sub>-групп, 1030 см<sup>-1</sup> — S=O-групп, 720 см<sup>-1</sup> — nCH<sub>2</sub>-групп в парафиновых структурах с n ≥ 4 и оптической плотности реперной полосы поглощения 1600 см<sup>-1</sup> — ароматических С=C-связей.

**Состав алкановых углеводородов.** Хроматограммы алкановых углеводородов нефтей получены на газожидкостном хроматографе AutoSystem XL фирмы Perkin Elmer. Расчет индивидуальных алканов осуществлялся методом внутренней нормализации [4].

#### Исследование физико-химических свойств нефтей, их состава и строения компонентов

Нефть 1 из отложений карбона отличается от нефти 2 из отложений девона (табл. 1) более высокими значениями плотности, вязкости и содержания серы. По данным компонентного состава в нефти 1 ниже доля твердых парафинов и масляных компонентов. В ней больше содержится бензольных и спирто-бензольных смол, а также асфальтенов.

По данным метода ИК-Фурье спектроскопии из компонентов, выделенных из нефтей 1 и 2, по строению наиболее отличаются бензольные смолы (табл. 2). Бензольные смолы нефти 1 содержат больше парафиновых заместителей в полициклическом ароматическом ядре по сравнению с этими компонентами нефти 2. Содержание сульфоксидных заместителей и карбонильных групп в карбоксильных заместителях в бензольных смолах обеих нефтей близкое.

Для масляных углеводородов наряду со структурно-групповым составом определено распределение алканов нормального и изопреноидного строения. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в нефтях близкое. Тем не менее в нефти 1 по сравнению с нефтью 2 выше суммарное содержание n-алканов за счет тяжелых гомологов (табл. 3). В выделенных из

Табл. 2. Структурно-групповой состав компонентов

Образец нефти	Содержание структурных групп, о.е.					
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Алифатичность	SO	C=O кислоты	C=O эфиры
Масла						
Нефть 1	1,9	5,9	7,8	-	-	-
Нефть 2	2,0	5,8	7,8	-	-	-
Бензольные смолы						
Нефть 1	0,7	4,0	4,7	0,8	0,2	-
Нефть 2	0,6	2,3	2,9	0,7	0,3	-
Спирто-бензольные смолы						
Нефть 1	0,2	1,8	2,0	1,2	0,7	1,1
Нефть 2	0,2	1,8	2,0	1,4	0,8	1,0
Асфальтены						
Нефть 1	0,1	1,5	1,6	0,8	0,4	0,5
Нефть 2	0,1	1,3	1,4	0,6	0,3	0,6

Табл. 3. Содержание фракций алканов, %

Алкан	Нефть 1	Нефть 2
$n(C_{12}-C_{20})$	52,6	54,1
$n(C_{21}-C_{33})$	26,2	22,2
$\Sigma nП$	78,8	76,3
$i(C_{14}-C_{18})$	13,5	15,2
$i(C_{19}-C_{20})$	7,7	8,5
$\Sigma iП$	21,2	23,7

нефти 1 твердых парафинах содержание высокомолекулярных гомологов *n*-алканов также выше, чем в твердых парафинах из нефти 2 (рис. 2).

Таким образом, показано, что исследованные нефти девона и карбона существенно отличаются по составу и свойствам. Можно полагать, что нефть 1 из отложений карбона и приготовленные на ее основе нефтяные системы с добавлением асфальтенов и парафинов будут более структурированными, чем, соответственно, нефть 2 из отложений девона и нефтяные системы на ее основе.

### Исследование вязкости нефтей и нефтяных систем

Содержание структурирующих компонентов в нефтяных системах — асфальтенов или твердых парафинов — приведено в табл. 4. Для оценки их структурирующего влияния изучены зависимости вязкости нефтяных систем от содержания добавок.

Увеличение содержания асфальтенов оказывает разное влияние на вязкость нефтей (рис. 3). Если у нефти 1 с повышением содержания асфальтенов вязкость увеличивается, то на вязкость нефти 2 повышение содержания асфальтенов не влияет. Вязкость нефтяной системы на основе нефти 2 с содержанием асфальтенов 3% существенно ниже, чем у нефти

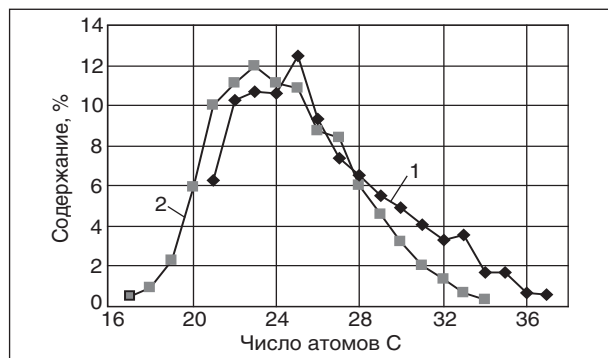


Рис. 2. Распределение *n*-алканов в твердых парафинах из нефти 1 и нефти 2

Табл. 4. Содержание асфальтенов и твердых парафинов в нефтях и нефтяных системах

Образец нефти	Массовое содержание, %			
	Асфальтены			
Нефть 1	3,4	4,0	4,6	5,2
Нефть 2	1,2	1,8	2,4	3,0
Твердые парафины				
Нефть 1	3,2	4,0	5,0	6,0
Нефть 2	5,0	6,0	7,0	8,0

1 с исходным содержанием асфальтенов 3,4%. Это вполне объяснимо отличием в соотношении содержания смолисто-асфальтеновых компонентов и углеводородов в нефтяных системах, которое отражает долю сложных структурных единиц в дисперсионной среде. Эта доля в нефти 2 и нефтяных системах на ее основе составляет 0,27–0,29, а в нефти 1 и нефтяных системах на ее основе — 0,51–0,55.

Вязкость нефти 2 при 20°C практически не изменяется от введения твердых парафинов (рис. 4). При увеличении содержания твердых парафинов в нефти 1 наблюдается снижение вязкости, что свидетельствует об изменении ее дисперсного состояния. В соответствии с полученными данными накопление в пластовой нефти 1 твердых парафинов до некоторого предела не будет ухудшать ее вязкость. Наблюдающееся снижение вязкости при введении в нефть 1 твердых парафинов требует адекватного объяснения.

### Заключение

Для изучения влияния твердых парафинов и асфальтенов на вязкость нефтей использованы модельные нефтяные системы, в которых содержание твердых парафинов варьировалось в интервале 3,2–8%, а асфальтенов — 1,2–5,2%. Установлено, что вязкость нефтей при увеличе-

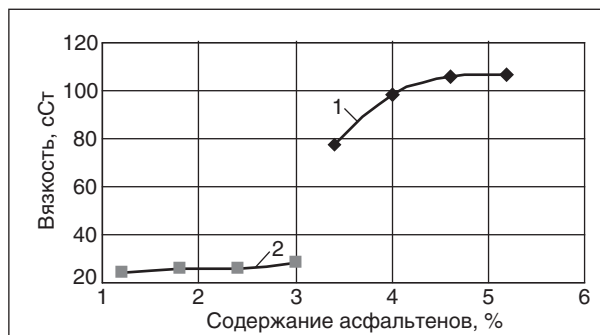


Рис. 3. Зависимость вязкости нефтяных систем на основе нефти 1 и на основе нефти 2 от содержания асфальтенов при 20°C

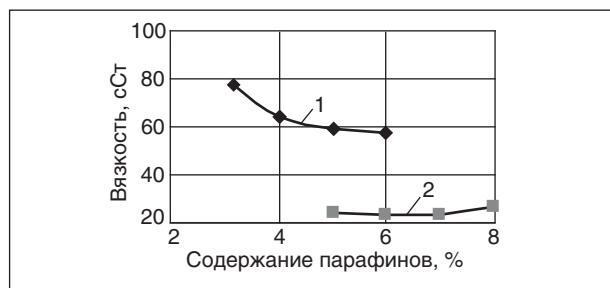


Рис. 4. Зависимость вязкости нефтяных систем на основе нефти 1 и на основе нефти 2 от содержания твердых парафинов при 20°С

нии в них содержания твердых парафинов или асфальтенов зависит от состава нефти. В исследованных интервалах содержания твердых парафинов и асфальтенов вязкость легкой нефти изменяется незначительно. С возрастанием содержания асфальтенов вязкость тяжелой нефти увеличивается. Вопреки существующим представлениям о негативном влиянии на вязкость нефти накапливания высокомолекулярных парафинов в результате отставания от потока флюидов в пласте, при увеличении содержания твердых парафинов (почти в два раза) вязкость тяжелой нефти снижается.

### Литература

1. Петрова Л. М., Романов Г. В., Фосс Т. Р. и др. Формирование состава остаточных нефтей разрабатываемых месторождений Татарстана // Нефтехимия. — 2008. — Т. 48. — №4. — С. 256–261.
2. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
3. Сафиева Р. З. Физикохимия нефти. — М.: Химия, 1998. — 448 с.
4. Современные методы исследования: справ.-метод. пособие / Под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темяно, Л. И. Хотынцева. — Л.: Недра, 1984. — 429 с.

N. A. Abbakumova, L. M. Petrova, T. R. Foss, G. V. Romanov and A. A. Elpidinskii

### Structuring Components Influence on Crude Viscosity

*To study the influence of paraffin wax and asphaltenes on crude viscosity model petroleum systems were used. The content of paraffin wax and asphaltenes in such systems varied within the range 3.2–8 and 1.2–5.2 wt. %, respectively. It was determined, that light crude viscosity changes slightly with the content of paraffin wax and asphaltenes increase. Heavy crude viscosity increases with asphaltenes content growth and decreases almost twice with paraffin wax content increase.*

**Key words:** crude viscosity, paraffin wax, asphaltenes, model petroleum systems.

## Вниманию специалистов!

**В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов**

### МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

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

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

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



## Ароматизация пропан-бутановой фракции на пентасиле, модифицированном солями цинка

А. М. Козлов, Д. С. Худяков, А. Л. Лapidус, А. А. Дергачёв  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*Постепенное сокращение нефтяных ресурсов на фоне продолжающегося быстрого роста мирового потребления энергии и продуктов нефтехимии повышает значение компонентов природного газа не только как источника энергии, но и как сырья для производства химических продуктов. В статье рассматривается перспективный процесс переработки пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды.*

**Ключевые слова:** газохимия, сжиженный углеводородный газ (СУГ), ароматизация СУГ, ароматические углеводороды, цеолит, катализаторы.

В настоящее время развитие крупнотоннажных процессов получения ароматических углеводородов (А<sub>р</sub>У): каталитического риформинга, пиролиза и коксования углей — в значительной мере определяет состояние и экономическую эффективность нефтепереработки и нефтехимии. Это связано с широким использованием аренов (прежде всего бензола) в нефтехимии [1]. В то же время снижение расхода кокса на выплавку чугуна, уменьшение жёсткости режима пиролиза для повышения выхода пропилена и нестабильность цен на нефть отрицательно влияют на производство А<sub>р</sub>У. По этим причинам понятно внимание, уделяемое ведущими исследовательскими компаниями поискам новых технологий их производства. В качестве альтернативного сырья рассматриваются природный газ, этан и сжиженные углеводородные газы (СУГ). Получение А<sub>р</sub>У из метана и этана не вышло за рамки лабораторных исследований, но процессы производства ароматических углеводородов из СУГ уже предложены фирмой UOP (Суclar), ВНИИНефтехим (Алифар), Институтом катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Бициклар) и другими [2]. Процесс не нашёл широкого применения, однако перспективы для его реализации вполне благоприятны, так как он базируется на газовом сырье. В Саудовской Аравии введена в эксплуатацию крупная установка, работающая по технологии Суclar [3].

При ароматизации (дегидроциклизации) СУГ основное влияние на технико-экономические показатели процесса оказывает катализатор и условия его применения. Поэтому исследования, направленные на поиск новых катализаторов дегидроциклизации СУГ, ведутся во многих исследовательских центрах. Катализаторы ароматизации обычно представляют собой системы, состоящие из носителя — Н-формы

пентасила — и модифицирующих компонентов — цинка или галлия, а иногда палладия или платины. В настоящее время разработки связаны с цеолитами семейства пентасила ZSM-5 и ZSM-11 и их отечественными аналогами. Одним из уникальных свойств пентасилов является их способность к синтезу из низкомолекулярных углеводородов высокомолекулярных. Пентасилы в водородной форме без добавления промоторов катализируют ароматизацию СУГ. Для увеличения выхода ароматических углеводородов (А<sub>р</sub>У) применяют химическое (введение элементов в цеолитную матрицу) и термическое (обработка воздухом, водяным паром, водородом либо другими газами) модифицирование [4].

Основными способами химического модифицирования цеолитов являются ионный обмен, пропитка растворами солей и изоморфное замещение каркасных атомов алюминия. При модифицировании пентасилов применяют разнообразные промоторы, но наиболее эффективно введение соединений цинка, галлия и платины [5].

В большинстве опубликованных работ приводятся данные о зависимости выхода А<sub>р</sub>У от параметров процесса в присутствии содержащих галлий, цинк и платину катализаторов. В то же время катализаторы ароматизации используются не более года, а выделение промоторов — дорогостоящая и сложная операция. Использование в качестве добавки к катализатору только цинка перспективно вследствие его сравнительной дешевизны, недефицитности и эффективности. Традиционно при модифицировании катализаторов цинком используют его нитрат, поэтому актуально сопоставление селективности ароматизации низших парафинов, выхода А<sub>р</sub>У и состава отходящих газов и жидких продуктов на

Табл. 1. Состав СПБТЗ для получения ароматических углеводородов

Углеводород	Содержание, % об.
Метан	1,5
Этан	3,8
Пропан	67,7
<i>i</i> -Бутан	10,7
<i>n</i> -Бутан	16,3

катализаторах, приготовленных с применением других солей цинка.

В исследованиях мы использовали пентасил H-ZSM-5 (силикатный модуль  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ ). Сырьём являлась смесь пропана и бутанов топливная зимняя (СПБТЗ, табл. 1), производство которой организовано на многих ГПЗ и НПЗ. Для модифицирования цеолита применили водные растворы нитрата, сульфата и хлорида цинка. После пропитки цеолита катализатор сушили при 120–150° С и прокачивали в токе воздуха при 550°С.

Первоначально испытания проводили на цеолите, пропитанном нитратом цинка (с содержанием Zn 2 и 5% мас.), в интервале температур 550–625°С. Длительность опытов составляла 120 минут, объёмную скорость подачи газообразного сырья варьировали от 300 до 550 ч<sup>-1</sup>. Понижение температуры ниже 550°С приводило к резкому уменьшению конверсии СУГ, повышение выше 600°С — к существенному росту коксообразования и уменьшению селективности. Под селективностью понимается отношение количества фактически полученного продукта к тому количеству целевого продукта, которое можно получить из прореагировавшего в реакции сырья, исходя из стехиометрических соотношений [6]. Данные опытов представлены в табл. 2–4.

Во всех случаях при уменьшении объёмной скорости подачи сырья выход АрУ увеличивается. При повышении температуры конверсия СПБТЗ и выход АрУ увеличиваются, но уменьшается селективность, одновременно возрастает содержание бензола в катализате вследствие гидродеалкилирования толуола, а также водорода и метана в реакционных газах.

При выборе оптимального содержания цинка в катализаторе рассматривали не только максимальный выход АрУ, но и стабильность работы катализатора. Катализаторы с увеличенным содержанием цинка обладают преимуществами при осуществлении процесса в жёстких условиях, сопряжённых с повышенной скоростью коксоот-

ложения, в то же время увеличение содержания цинка более 5% мас. нецелесообразно.

Кислотные центры катализатора способствуют циклизации олефинов, полученных дегидрированием смеси пропана и бутанов технической (СПБТ) на металлическом промоторе. Поэтому увеличение кислотности катализатора, одним из способов которой является ввод галогена, должно способствовать увеличению скорости ароматизации парафинов. Для этого применялась пропитка цеолита водным раствором хлорида цинка.

При увеличении концентрации Zn с 2 до 5% мас. содержание нафтенов в катализате увеличивается. Это обусловлено тем, что при увеличении содержания хлора растёт не только скорость ароматизации СПБТ, но и скорость конкурирующей реакции — гидрокрекинга [7]. Таким образом, в экспериментах содержание галогена в катализаторах было слишком велико. Однако регулирование содержания хлора в катализаторе возможно с помощью метода

Табл. 2. Зависимость процесса ароматизации СУГ от природы промотора, температуры и объёмной скорости подачи сырья

Катализатор ZSM-5	<i>t</i> , °С	$\omega$ , ч <sup>-1</sup>	Конверсия, %	Селективность, %	Выход, %
2% Zn из ZnCl <sub>2</sub>	550	550	32,0	30,6	9,8
		300	49,8	65,5	32,6
	600	550	43,0	55,3	23,8
		300	71,5	57,2	40,9
	625	450	76,7	40,0	30,7
		300	96,5	41,7	40,4
5% Zn из ZnCl <sub>2</sub>	600	550	50,1	50,7	25,4
		300	69,3	60,7	42,1
	625	550	81,7	30,7	25,1
2% Zn из Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	550	54,0	61,3	33,1
		575	550	66,7	52,3
	600	300	70,6	56,8	40,1
		550	84,3	48,0	40,5
	625	300	79,7	60,6	48,3
		550	90,1	43,6	39,3
5% Zn из Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	450	58,6	55,1	32,3
		575	450	75,6	52,6
	600	300	73,6	53,3	39,2
		450	90,8	43,2	39,3
	600	300	89,3	59,1	52,8
		450	89,3	59,1	52,8
5% Zn из ZnSO <sub>4</sub>	550	450	46,0	49,3	22,7
		575	300	90,3	32,3
	600	450	69,5	44,3	30,8
		450	73,5	52,8	38,8
	625	450	91,5	44,0	40,3
		450	91,5	44,0	40,3



Табл. 3. Зависимость состава реакционных газов ароматизации СУГ от природы промотора, температуры и объёмной скорости подачи сырья

Катализатор ZSM-5	t, °C	ω, ч <sup>-1</sup>	Состав полученных газов, % об.						
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ΣC <sub>4</sub>
2% Zn из ZnCl <sub>2</sub>	550	550	28,9	4,5	2,0	2,3	40,0	3,7	18,6
		300	46,4	12,8	8,5	1,6	24,9	2,5	3,4
	600	550	50,5	9,6	5,8	2,7	21,8	5,3	4,3
		300	49,3	18,2	12,4	2,2	13,1	3,3	1,1
	625	450	51,6	17,9	11,3	3,2	10,2	4,6	1,2
		300	51,0	6,6	19,0	16,5	1,6	3,8	1,5
5 % Zn из ZnCl <sub>2</sub>	600	550	40,1	14,2	6,6	4,0	25,5	4,8	4,9
		300	41,7	22,4	12,0	3,9	14,1	4,4	1,6
2% Zn из Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	550	46,8	15,1	9,1	1,7	25,1	1,8	0,3
		575	53,9	16,8	8,9	2,0	16,0		2,3
	600	300	53,3	19,2	7,8	2,8	14,4	1,8	0,9
		550	51,6	24,5	14,1	1,6	6,6	1,5	0,1
	625	300	58,1	18,4	8,8	3,4	9,1	1,7	0,6
		550	61,3	21,2	10,0	2,1	4,2		1,3
300	56,3	24,6	10,2	2,7	4,7	1,6			
	5% Zn из Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	46,9	15,1	10,8	1,3	23,0	Отс.	3,1
575		49,1	21,0	14,7	1,3	12,1	«	2,0	
600	300	47,8	21,6	14,5	1,4	13,0	«	1,6	
	450	47,7	28,6	17,3	1,5	3,9	«	1,1	
300	52,4	24,8	15,0	1,4	5,3	«	1,2		
	5% Zn из ZnSO <sub>4</sub>	550	39,9	12,4	4,5	3,0	31,7	2,6	6,0
575		52,8	17,1	8,0	2,1	17,5	2,2	0,5	
600	300	54,3	24,0	11,8	1,6	6,6	1,3	0,3	
	450	57,7	17,9	8,1	2,4	11,0	2,1	0,9	
625	450	57,5	22,6	9,7	2,1	3,8	1,4	3,0	

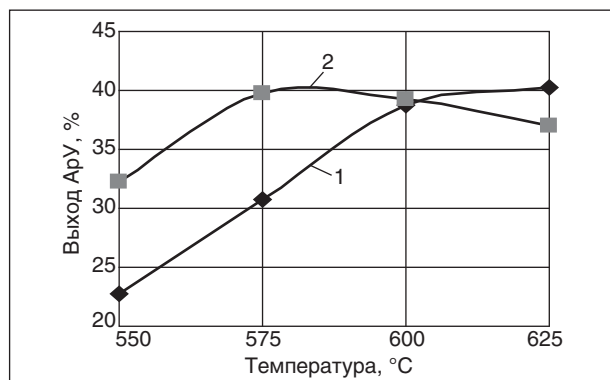
окислительного хлорирования. В дальнейшем решено было отказаться от промотирования хлоридом цинка из-за его большой летучести при температуре реакции.

При использовании водных растворов сульфата цинка основные показатели процесса были ниже, чем при использовании нитрата цинка. Возможно имело место восстановление сульфат-ионов до сероводорода и нерегулируемое осернение катализатора.

В результате проведённых исследований показано преимущество нитрата цинка перед другими солями цинка при пропитке катализатора. Наибольшее количество ароматических углеводородов (выход 53%) образуется при температуре 600°C и объёмной скорости 300 ч<sup>-1</sup> (на газообразное сырьё) и содержании цинка 5% мас. При этих условиях содержание бензола в катализате 32,1% мас., нафталина и C<sub>11+</sub> 20,6%.

Табл. 4. Зависимость состава катализата ароматизации СУГ от природы промотора, температуры и объёмной скорости подачи сырья при ω = 300 ч<sup>-1</sup>

Катализатор ZSM-5	t, °C	Состав катализата, % мас.						
		ΣC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub>	ΣC <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	ΣC <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>11+</sub>
2 % Zn из ZnCl <sub>2</sub>	550	1,3	25,7	46,6	21,6	0,4	2,3	2,1
	600	2,0	35,6	44,4	12,5	0,7	2,8	2,1
	625	1,3	25,7	46,6	21,6	0,4	2,3	2,1
2 % Zn из Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	575	Отс.	37,3	39,9	11,9	5,9	3,4	1,6
	600	«	37,4	40,0	0,8	17,0	3,4	1,6
	625	«	39,3	37,7	10,0	7,5	3,8	1,8
5 % Zn из Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	600	«	32,1	35,9	11,2	0,2	11,8	8,8



**Зависимость выхода ароматических углеводородов от условий процесса**

На рисунке показано, как изменяются каталитические свойства цеолита в ароматизации СУГ в зависимости от содержания цинка и соли, которая использовалась для пропитки. Видно, максимум выхода ароматических углеводородов существенно зависит от содержания металла и соли, используемой для пропитки. Увеличение содержания цинка сдвигает максимум выхода АрУ влево, применение нитрата предпочтительнее сульфата цинка.

Приведённые данные свидетельствуют о высокой активности Zn-содержащих пентасилов в реакции ароматизации СУГ и возможности реализации процесса в промышленности.

#### Литература

1. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. — М.: Химия, 1980. — 336 с.
2. Носков А. С., Пармон В. Н. Каталитические технологии для расширения топливно-сырьевой базы России за счёт нетрадиционных источников углеродсодержащего сырья // Газохимия. — 2008. — №2. — С. 20.
3. Фридман А. Л., Минигулов Р. М., Шевкунов С. Н. Новые технологические решения в области утилизации попутного нефтяного газа // Газохимия. — 2010. — № 2. — С. 34.
4. Миначёв Х. М., Дергачёв А. А. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на цеолитах семейства пентасила // Успехи химии. — 1990. — Т. 59. — Вып. 9. — С. 1522.
5. Дергачёв А. А., Лapidус А. Л. Превращения низкомолекулярных алифатических углеводородов на цеолитных катализаторах // Газохимия. — 2008. — № 4 — С. 16.
6. Белов П. С., Паниди И. С. Расчёты основных показателей химико-технологических процессов. — М.: МИНГ и ГП, 1985.
7. Промышленные установки каталитического риформинга / Под ред. Г. А. Ластовкина. — Л.: Химия, 1984. — 232 с.

A. M. Kozlov, D. S. Khudyakov, A. L. Lapidus, A. A. Dergachev

#### Propane-butane Fraction Aromatization Using Pentasil, Modified with Zink Salts

*Gradual depletion of oil resources amid the continued rapid growth of petrochemical products and world energy consumption causes increase of natural gas components importance not only as energy source, but also as the feedstock for chemicals production. The article deals with a perspective process for propane-butane fraction processing to aromatic hydrocarbons.*

**Key words:** gas chemistry, liquefied hydrocarbon gas (LHG), LHG aromatization, aromatic hydrocarbons, zeolite, catalyst.

### 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.

## Реологические исследования комплексов, образующихся при получении железных солей органических ортофосфорных эфиров в растворах углеводородов\*

Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, В. В. Пономарева, И. П. Киселева  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*В статье рассматриваются гелеобразные жидкости для гидравлического разрыва пласта на углеводородной основе, которые получают растворением в углеводородах алюминиевых или железных солей органических ортофосфорных эфиров. Были проведены исследования по изучению способности к гелеобразованию индивидуальных углеводородов различных классов.*

*Из экспериментальных данных следует, что при данном соотношении реагентов наиболее вязкие гели, обладающие наилучшими реологическими характеристиками, образуются из углеводородов нормального строения с длиной цепи  $C_8-C_{16}$  и олефинов  $C_{16}-C_{18}$ , в то время как нормальные углеводороды с меньшей длиной цепи, а также ароматические углеводороды либо не образуют гели, либо эти гели обладают низкой вязкостью.*

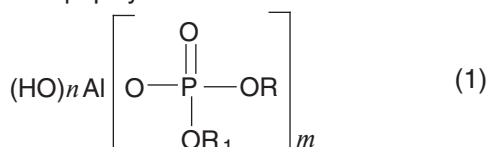
**Ключевые слова:** органические ортофосфорные эфиры, железные соли органических ортофосфорных эфиров, индивидуальные углеводороды, технологические жидкости на углеводородной основе, углеводородный гель, гелеобразователь, активатор.

В настоящее время в разработку широко вовлекаются трудноизвлекаемые запасы нефти. Одним из наиболее применимых методов повышения продуктивности скважин, вскрывающих такие пласты, и увеличения темпов отбора нефти из них является гидравлический разрыв пласта (ГРП).

Наиболее часто в качестве жидкости для ГРП применяют высоковязкие гелеобразные жидкости на водной или углеводородной основе.

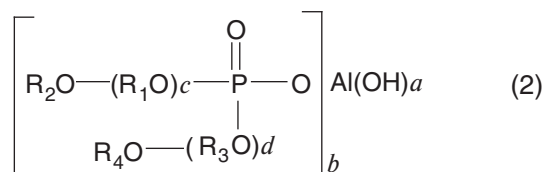
Гелеобразные жидкости для ГРП на углеводородной основе являются наиболее щадящими для пласта. Подобные жидкости получают растворением в углеводородах специальных органических ортофосфорных эфиров и соединений алюминия или железа.

По литературным данным в качестве загущающих углеводородную жидкость агентов-гелеобразователей предлагаются различные типы алюминиевых солей органических ортофосфорных эфиров, имеющих следующие структурные формулы:



где  $m = 1-3$ ,  $n = 0-2$ ,  $m + n = 3$ ; R и  $R_1$  — алифатические углеводородные радикалы с числом атомов углерода от 1 до 20 или этиленовые угле-

водородные радикалы с числом атомов углерода от 2 до 20, а также или R, или  $R_1$ , но не оба, могут быть атомом водорода [2];



где  $a = 0-2$ ,  $b = 1-3$ ,  $c = 1-5$ ,  $d = 1-5$ ,  $a + b = 3$ ;  $R_1\text{O}$  и  $R_3\text{O}$  — алкилокси, алкенилокси, или алкинилокси группы с содержанием атомов углерода от 1 до 18, или  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ , или  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , или OH;  $R_2\text{O}$  и  $R_4\text{O}$  — алкилокси, или алкенилокси, или алкинилокси группы с содержанием атомов углерода от 1 до 18;  $R_1\text{O}$  и  $R_2\text{O}$  могут быть различны, но должны составлять вместе от 1 до 24 атомов углерода;  $R_3\text{O}$  и  $R_4\text{O}$  могут быть различны, но должны составлять вместе от 1 до 20 атомов углерода;  $R_2\text{O}$  и  $R_4\text{O}$  будут существовать только при условии, что  $R_1\text{O}$  и  $R_3\text{O}$  будут или  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ , или  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  [3].

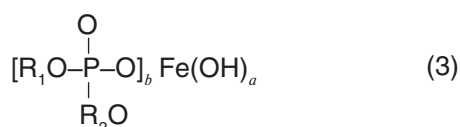
Указанные композиции могут быть приготовлены отдельно, с последующим растворением образца соли в углеводородной жидкости или в самой жидкости путем добавления в нее органического ортофосфорного эфира и алюмосодержащего компонента.

Однако применение гелеобразователей на основе органических солей алюминия ограни-

\* Проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

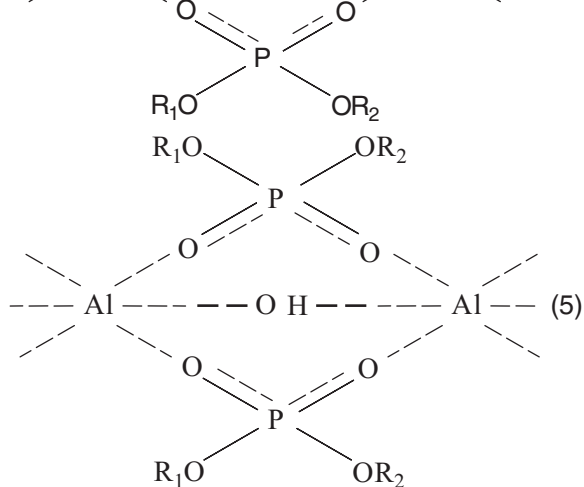
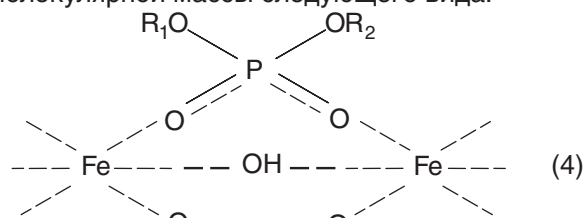
ченно из-за их дороговизны; невозможности получения с их помощью загущенных углеводородных жидкостей – углеводородных гелей, содержащих более 1% воды, поскольку при этом в результате гидролиза соединений алюминия снижается активность активатора а также высокой чувствительности гелей на их основе к асфальтенам и смолам, содержащимся в нефти. Предпочтительным является использование солей трехвалентного железа, таких как нитрат и сульфат железа [4].

Соли железных солей органических ортофосфорных эфиров имеют следующую структуру:



где  $a = 0-2$ ,  $b = 1-3$ ,  $a + b = 3$ ;  $R_1, R_2$  — различные углеводородные радикалы, в качестве одного из них может быть водород.

Алюминиевые или железные соли органических ортофосфорных эфиров плохо растворимы в углеводородах и образуют дисперсные системы, растворимость которых увеличивается при нагревании, за счет чего увеличивается вязкость геля. Было обнаружено, что при растворении алюминиевых или железных солей органических ортофосфорных эфиров в углеводородах получают ассоциированные комплексы большой молекулярной массы следующего вида:



Наличием этих линейных комплексов можно объяснить высокую вязкость гелей.

Углеводородные гели являются неньютоновскими системами, как правило, псевдопластиками. Это свойство позволяет жидкостям для ГРП эффективно удерживать проппант за счет высокой вязкости при низких скоростях сдвига, с одной стороны, и создавать минимальные гидравлические сопротивления за счет снижения вязкости жидкости при повышении скорости сдвига, например, при течении ее по трубам — с другой.

В качестве углеводородной фазы могут быть использованы керосин, дизельное топливо, нефть, бензин и другие алифатические и ароматические углеводороды, такие как октан, гептан и смазочные масла.

Гелированные углеводороды могут быть использованы не только в процессах ГРП, но и для щадящего глушения скважин, в качестве геле-скребков при очистке трубопроводов и в других процессах нефтегазодобычи.

При применении гелированных углеводородов в процессах нефтегазодобычи приходится иметь дело с разными по составу углеводородными системами: газовым конденсатом, дизельным топливом, нефтями различных месторождений. Это влияет на технологические характеристики полученных гелей. Поэтому были проведены исследования по изучению способности к гелеобразованию некоторых индивидуальных углеводородов различных классов и смесей углеводородов. В табл. 1–2 представлены результаты реологических исследований гелей на основе как индивидуальных углеводородов, так и смеси углеводородов при температурах 20 и 80°C. Составы готовились по следующей рецептуре, % (об.):

Углеводородная жидкость	98,0
Комплекс гелирующий «Химеко-Н» (ТУ 2481–053–1719708–2000):	
гелеобразователь	1,0
активатор	1,0

При анализе данных табл. 1 видно, что при данном соотношении реагентов вязкость геля увеличивается при увеличении длины углеводородной цепи основы.

При анализе данных табл. 1 и 2 можно сделать вывод, что как при 20, так и при 80°C наибольшими значениями вязкости и коэффициента консистенции и низкими показателями неньютоновского течения обладают гели на основе алканов нормального строения, среди них выделяется цетан. Гель на основе алкилароматического углеводорода — додецилбензола

Табл. 1. Реологические показатели гелей на основе алканов нормального строения

$t, ^\circ\text{C}$	Показатель*	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$
20	$\eta$ , МПа·с	Не загелировался	68,44	78,61	104,76	129,17	Температура плавления $28^\circ\text{C}$ , при комнатной температуре не гелируется
	$n$		0,16	0,14	0,09	0,10	
$k$ , Па·с	5,11		6,48	11,49	13,14		
80	$\eta$ , МПа·с		71,97	86,78	154,09	215,82	
	$n$	0,43	0,31	0,27	0,40		
	$k$ , Па·с	1,32	3,05	6,48	4,78		

\*  $\eta$  — эффективная вязкость при скорости сдвига  $170 \text{ c}^{-1}$ , МПа·с;  $n$  — показатель неньютоновского течения;  $k$  — коэффициент консистенции, Па·с.

Табл. 2. Реологические показатели гелей на основе индивидуальных углеводородов и их смесей

$t, ^\circ\text{C}$	Показатель	Додецилбензол	Цетан $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	Смесь $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ и додецилбензола в соотношении 1:1	Смесь олефинов $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{18}$	ДТ <sub>л</sub>	Газоконденсат
20	$\eta$ , МПа·с	28,05	129,17	38,66	59,32	67	47,37
	$n$	0,62	0,10	0,19	0,22	0,2	0,14
	$k$ , Па·с	0,21	13,14	2,54	3,19	4,5	3,9
80	$\eta$ , МПа·с	8,79	215,82	57,62	127,11	79,67	84,97
	$n$	0,30	0,40	0,39	0,34	0,3	0,35
	$k$ , Па·с	0,32	4,78	1,3	3,83	2,92	2,45

— отличается низкими реологическими характеристиками, а с увеличением температуры до  $80^\circ\text{C}$  наблюдается их ухудшение. Однако смесь додецилбензола и цетана (в соотношении 1:1) по сравнению с чистым додецилбензолом обладает меньшим показателем неньютоновского течения и большими значениями вязкости при скорости сдвига  $170 \text{ c}^{-1}$  и коэффициента консистенции как при  $20^\circ\text{C}$ , так и при  $80^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о структурировании этой бинарной смеси. В то же время смесь непредельных алифатических углеводородов фракции  $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{18}$  позволяет получить системы, обладающие

достаточно высокой вязкостью. Гелирование многокомпонентных углеводородных смесей (дизельное топливо, газоконденсат), включающих в себя преимущественно алкановые углеводороды, позволяет получить гели с высокими значениями вязкости и коэффициента консистенции и низкими показателями неньютоновского течения.

Таким образом, реологические характеристики углеводородных гелей зависят от строения углеводородов, а свойства гелей можно регулировать путем направленного изменения состава исходного сырья.

#### Литература

1. Патент РФ № 2184222.
2. Патент № 4200539 США.
3. Патент № 5417287 США.
4. Магадова Л. А., Магадов Р. С., Силин М. А. и др. Гелеобразующие жидкости на углеводородной основе, применяемые для гидравлического разрыва пласта и бурения скважин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. — 2006. — №12.

L. A. Magadova, D. N. Malkin, V. V. Ponomareva and I. P. Kiseleva

#### Rheological Investigation of Complexes, Forming at the Process of Iron Salts of Organic Orthophosphoric Ethers Obtaining in Hydrocarbon Solutions

*Jelly-like oil-based liquids, which are obtained by aluminum and iron salts of organic orthophosphoric ethers dilution in hydrocarbons are considered. Research on gelling properties of individual hydrocarbons of different types was conducted.*

*From experimental data it can be drawn, that at the given reagents ratio more viscous jells with the best rheological properties can be obtained from normal paraffins with  $\text{C}_8\text{--}\text{C}_{16}$  chain and olefins  $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{18}$ . Normal hydrocarbons with a shorter chain and aromatic hydrocarbons don't form jells or form jells with low viscosity.*

**Key words:** *organic orthophosphoric ethers, iron salts of organic orthophosphoric ethers, individual hydrocarbons, process oil-based liquids, hydrocarbon jell, gelling agent, activator.*



## Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения в сопоставлении с нефтями Ванкорского месторождения

Е. Н. Рохманько, О. М. Елашева, Н. А. Плешакова,  
В. Г. Кузнецов, В. А. Тыщенко, А. А. Пимерзин  
ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт  
по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск,  
Самарский государственный технический университет

*Проведен сравнительный анализ нефти Юрубчено-Тохомского месторождения с нефтями, традиционно перерабатываемыми на НПЗ Самарской области. На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что нефть Юрубчено-Тохомского месторождения является высококачественным перспективным сырьем для получения целого ряда нефтепродуктов.*

**Ключевые слова:** нефть Юрубчено-Тохомского месторождения, физико-химические характеристики, прямогонные бензиновые фракции, дизельные фракции.

В настоящее время добыча нефти в традиционных нефтегазовых районах европейской части страны, в первую очередь в Волго-Уральской и Северо-Кавказской нефтегазоносных провинциях (НГП), а также ряде районов Западно-Сибирской НГП, постепенно сокращается [1]. Превышение добычи нефти над ее приростом составило в 1994–2005 гг. более 1,1 млрд т, по газу — свыше 2,4 трлн м<sup>3</sup>. Для обеспечения прогнозируемых уровней производства углеводородов в 2010–2020 гг. на территории России и прилегающем шельфе необходимо выявить и разведать месторождения с суммарными запасами свыше 8,5 млрд т нефти и около 15,5 трлн м<sup>3</sup> газа [2]. Наиболее перспективным регионом по разведанным запасам нефти является Восточная Сибирь с крупными месторождениями в Красноярском крае, Иркутской области и Якутии. Необходимость разведки и разработки этих месторождений вызвана в первую очередь планами по реализации проекта энергетического коридора «Восточная Сибирь — Тихий океан», который должен обеспечить связь восточных районов страны с нефтегазодобывающими регионами Западной Сибири и внешний транспорт нефти и газа в страны азиатско-тихоокеанского региона. К 1995 г. на территории Красноярского края, Таймырского и Эвенкийского АО и Иркутской области открыто 15 нефтяных месторождений. Почти 95% разведанных запасов нефти Восточной Сибири сосредоточены в крупнейшем Юрубчено-Тохомском и семи крупных месторождениях [3].

Юрубчено-Тохомское нефтегазоконденсатное месторождение занимает территорию в десять тысяч квадратных километров и расположено в юго-западной части Среднесибир-

ского плоскогорья — между реками Ангара и Подкаменная Тунгуска, в породах с возрастом 1200–1400 млн лет [4]. В нем сосредоточены значительные запасы нефти и порядка 1,2 трлн м<sup>3</sup> газа. По действующей в России классификации Юрубчено-Тохомское месторождение относится к уникальным (геологические запасы — 780 млн т) [5].

Ванкорское месторождение было открыто еще в 1988 г., однако активных работ по его освоению не велось, и только в 2004 г. на месторождении начались активные работы. Ванкорское и Северо-Ванкорское месторождения расположены на севере Красноярского края, в Туруханском районе. Они входят в так называемую группу Ванкорских месторождений, к которой, согласно геологическим критериям, также относятся Лодочное, Сузунское и Тагульское. Извлекаемые запасы Ванкорского месторождения оцениваются в настоящее время в 520 млн т нефти и 95 млрд м<sup>3</sup> газа [6].

В данной статье проводится сравнительный анализ нефти Юрубчено-Тохомского месторождения с нефтями, традиционно перерабатываемыми на НПЗ Самарской области, которые представляют собой смеси нефтей, добываемые в Западной Сибири, Самарской и Оренбургской областях, и нефтью Ванкорского месторождения.

Исследованиями установлено, что нефть Юрубчено-Тохомского месторождения в соответствии с ГОСТ Р 51858 относится к 1-му классу малосернистых нефтей (до 0,62% мас.); к типу «0» особо легкая (плотность при 20°C менее 830,0 кг/м<sup>3</sup>); к 1-й группе: давление насыщенных паров не более 66,7 кПа, концентрация хлористых солей не более 100 мг/дм<sup>3</sup>, массовая

Табл. 1. Сравнительные физико-химические характеристики исследуемых образцов нефтей Юрубчено-Тохомского и Ванкорского месторождений и перерабатываемых в ОАО «КНПЗ», ОАО «СНПЗ»

Показатель	Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения	Нефть ОАО «КНПЗ»	Нефть ОАО «СНПЗ»	Нефть Ванкорского месторождения
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	816,0	869,7	853,5	901,4
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с:				
при температуре 20°C	7,410	20,66	11,35	81,68
при температуре 50°C	3,820	7,41	4,80	19,65
Температура застывания, °C	< -48	-12	-15	< -45
Содержание, % мас.:				
смола силикагелевых	0,14	11,1	9,9	9,5
асфальтенов	3,99	2,0	2,3	0,3
парафина	0,84	3,0	4,8	1,7
серы	0,197	1,66	1,62	0,173
воды	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
ванадия (ppm)	<2	45,9	49,7	<2
никеля (ppm)	<1	18,5	14,7	<1
Коксуемость, % мас.	0,91	4,4	3,87	1,77
Содержание хлорорганических соединений во фракции н.к.-204 °C, ppm	<5	<5	<5	<5
Массовая доля, ppm:				
сероводорода	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
метил-, этилмеркаптанов	92	128	131	33

доля воды не более 0,5% мас.; к 3-му виду: содержание сероводорода не более 50 ppm, метил-, этилмеркаптанов не более 100 ppm.

Показано, что физико-химические свойства исследованного образца нефти Ванкорского месторождения следующие: плотность при 20°C — 901,4 кг/м<sup>3</sup>; содержание серы — 0,173% мас. По этим характеристикам нефть согласно ГОСТ Р 51858 в зависимости от массовой доли серы относится к 1-му классу («малосернистая»); по плотности — к 4-му типу («битуминозная»). Температура застывания — ниже минус 45°C.

В табл. 1 представлена физико-химическая характеристика исследуемых образцов нефтей Ванкорского месторождения, перерабатываемых в ОАО «КНПЗ», ОАО «СНПЗ» в сопоставлении с нефтью Юрубчено-Тохомского месторождения.

Из табл. 1 видно, что нефть Юрубчено-Тохомского месторождения значительно отличается по своим характеристикам. В первую очередь она отличается от нефтей Ванкорского месторождения и нефтей, перерабатываемых в ОАО «КНПЗ» и ОАО «СНПЗ», сравнительно невысокой плотностью при 20°C (816,0 кг/м<sup>3</sup>), низким содержанием парафина (0,84% мас.) и смолистых веществ (0,14% мас.), а также низким значением кинематической вязкости при 20°C (7,410 мм<sup>2</sup>/с). Нефти Юрубчено-Тохомского и Ванкорского месторождений характеризуются

низким содержанием серы (0,197 и 0,173% мас., соответственно). Нефть Ванкорского месторождения, нефтесмеси ОАО «КНПЗ» и ОАО «СНПЗ» содержат в больших количествах смол силикагелевых (от 9,5 до 11,1% мас.), парафина (от 1,7 до 4,8% мас.). Все они характеризуются более высокими значениями плотности при 20°C (от 853,5 до 901,4 кг/м<sup>3</sup>) и кинематической вязкости при 20°C (от 11,35 до 81,68 мм<sup>2</sup>/с). Смеси нефтей, перерабатываемые в ОАО «КНПЗ» и ОАО «СНПЗ», отличаются значительным содержанием серы (1,66 и 1,62% мас., соответственно) и метил-, этилмеркаптанов (128 и 131 ppm, соответственно).

Бензиновые фракции (с пределами отбора 85–180°C), полученные из всех исследованных образцов нефтей (табл. 2), характеризуются преобладанием в них парафиновых углеводородов (от 52,6 до 61,4% мас.), из чего можно предположить, что они будут иметь невысокие октановые числа, следовательно, бензины из данных нефтей могут служить лишь компонентами товарного бензина, либо использоваться в качестве сырья каталитического риформинга. По содержанию нафтеновых углеводородов некоторое преимущество имеют фракции, выделенные из образцов нефтей Юрубчено-Тохомского и Ванкорского месторождений (35,4 и 38,5% мас., соответственно), кроме того, у нефти Юрубчено-Тохомского месторождения наблюдается самый

Табл. 2. Сравнительные физико-химические характеристики фракций 85–180°С, выделенных из образцов нефтей Юрубчено-Тохомского, Ванкорского месторождений и перерабатываемых в ОАО «КНПЗ», ОАО «СНПЗ»

Показатель	Фракция 85-180 °С:			
	Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения	Нефть ОАО «КНПЗ»	Нефть ОАО «СНПЗ»	Нефть Ванкорского месторождения
Выход, % мас.	17,0	13,2	14,1	10,4
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	739,5	756,9	760,4	776,1
Содержание серы, % мас.	0,04	0,123	0,209	0,01
Групповой углеводородный состав, % мас.:				
парафиновые	56,5	61,4	61,0	52,6
нафтеновые	35,4	25,5	24,8	38,5
ароматические	8,1	13,1	14,2	8,9

высокий выход бензиновой фракции (17,0% мас.).

Содержание серы во фракции 85–180°С, выделенной из образца нефти Юрубчено-Тохомского месторождения несколько выше (0,04% мас.), чем в аналогичной фракции нефти Ванкорского месторождения (0,01% мас.), но находится в пределах, допустимом ГОСТ 2084. Следует отметить, что в бензиновых фракциях, выделенных из нефтей перерабатываемых в ОАО «СНПЗ» и ОАО «КНПЗ», содержание серы превышает норму (более 0,1% мас.), допустимую по ГОСТу на автомобильные бензины.

Характеристика дистиллятов дизельных топлив, полученных из исследованных нефтей, дана в табл. 3. Как видно из табл. 3, характерным отличием нефти Юрубчено-Тохомского месторождения является сравнительно низкая плотность дизельных фракций (от 794,0 до 826,4 кг/м<sup>3</sup>) и высокий цетановый индекс (53–58), что обеспечивает хорошую воспламеняемость топлива и легкость запуска двигателя. Данные этой таблицы также показывают, что только из нефтей Юрубчено-Тохомского и Ванкорского месторождений возможно без гидроочистки получить дизельные топлива, соответствующие требованиям ГОСТ 305–82.

Показано, что фракции дизельного топлива 140–320 и 200–320°С, выделенные из нефти Юрубчено-Тохомского месторождения, по всем показателям качества соответствуют требованиям ГОСТ 305–82 на летнее дизельное топливо. Фракции 180–360 и 240–350°С не удовлетворяют требованиям этого ГОСТа по значению кинематической вязкости при 20°С (выше 6,0 мм<sup>2</sup>/с). По ряду показателей (плотности, цетановому индексу, температуре вспышки, содержанию серы) эти фракции имеют большой запас и, следовательно, могут быть использованы как компоненты дизельного топлива.

Необходимо отметить, что высокий цетановый индекс дизельных фракций нефти Юрубчено-Тохомского месторождения обусловлен большим содержанием суммы парафино-нафтеновых (85,2–88,1% мас.) и меньшим — ароматических (11,9–14,8% мас.) углеводородов.

Установлено, что фракции дизельных топлив 180–360, 200–320, 240–350°С, выделенные из нефти Ванкорского месторождения, по значению плотности при 20°С, кинематической вязкости при 20°С и цетановому индексу не удовлетворяют требованиям норм на дизельные топлива, однако стоит отметить, что все фракции данной нефти характеризуются хорошими низкотемпературными свойствами (температура застывания изменяется от минус 45 до минус 28°С, температура помутнения — от минус 41 до минус 23°С) и их можно рекомендовать в качестве компонентов летних и зимних дизельных топлив.

Дизельные фракции 140–320, 180–360, 200–320 и 240–350°С, выделенные из нефтей, перерабатываемых в ОАО «СНПЗ» и ОАО «КНПЗ», по содержанию серы и по уровню цетанового индекса, а фракции 180–360 и 240–350°С и по кинематической вязкости при 20°С, не отвечают требованиям ГОСТ 305–82 на летнее дизельное топливо.

В табл. 4 представлены физико-химические характеристики нефтяных остатков и фракций, выкипающих от 350 до 500°С, выделенных из исследуемых образцов.

Вакуумные фракции, выделенные из нефти Юрубчено-Тохомского месторождения, характеризуются относительно невысокой плотностью при 20°С (874,3 кг/м<sup>3</sup>) и кинематической вязкостью при 20°С (31,45 мм<sup>2</sup>/с), низким содержанием серы (0,227% мас.) и металлов (содержание никеля менее 1 ppm, ванадия менее 2 ppm) против соответствующих фракций, выделенных из сравниваемых нефтей. В сочетании с низкой

**ИССЛЕДОВАНИЯ**

**Табл. 3. Сравнительные физико-химические характеристики дизельных фракций, выделенных из образцов нефтей Юрубчено-Тохомского, Ванкорского месторождений и перерабатываемых в ОАО «КНПЗ», ОАО «СНПЗ»**

Показатель	Фракция дизельного топлива, °С			
	Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения	Нефть ОАО «КНПЗ»	Нефть ОАО «СНПЗ»	Нефть Ванкорского месторождения
1	2	3	4	5
140–320				
Выход, % мас.	32,5	28,7	31,7	30,8
Цетановый индекс	53	42	42	38
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	794,0	826,0	825,7	847,0
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	3,781	4,186	3,907	5,317
Температура, °С:				
вспышки в закрытом тигле	88	93	84	100
застывания	–33	–35	–37	–45
помутнения	–30	–30	–32	–41
Содержание серы, % мас.	0,071	0,690	0,830	0,037
Содержание углеводородов, % мас.:				
парафиновые+нафтеновые	88,1	70,1	73,4	77,7
ароматические	11,9	29,9	26,6	22,3
180–360				
Выход, % мас.	32,4	29,7	31,8	34,9
Цетановый индекс	56	45	45	42
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	814,8	848,0	845,7	863,8
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	7,690	8,951	7,394	10,79
Температура, °С:				
вспышки в закрытом тигле	114	120	106	122
застывания	–21	–21	–22	–36
помутнения	–15	–16	–17	–30
Содержание серы, % мас.	0,099	0,995	1,107	0,065
Содержание углеводородов, % мас.:				
парафиновые+нафтеновые	86,3	65,1	70,2	74,4
ароматические	13,7	34,9	29,8	25,6
200–320				
Выход, % мас.	25,1	19,5	21,7	23,3
Цетановый индекс	57	46	46	41
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	810,4	843,4	842,9	860,8
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	5,026	5,452	5,041	6,500
Температура, °С:				
вспышки в закрытом тигле	109	115	101	115
застывания	–23	–25	–26	–42
помутнения	–17	–20	–20	–36
Содержание серы, % мас.	0,083	0,909	1,042	0,045
Содержание углеводородов, % мас.:				
парафиновые+нафтеновые	87,1	65,4	70,2	74,8
ароматические	12,9	34,6	29,8	25,2
240–350				
Выход, % мас.	19,9	18,6	19,3	23,8
Цетановый индекс	58	48	48	44
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	826,4	860,4	858,3	872,8

## ИССЛЕДОВАНИЯ

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	8,957	10,17	8,546	11,62
Температура, °С:				
вспышки в закрытом тигле	130	137	120	134
застывания	-11	-12	-12	-28
помутнения	-5	-6	-7	-23
Содержание серы, % мас.	0,115	1,201	1,313	0,074
Содержание углеводородов, % мас.:				
парафиновые+нафтеновые	85,2	61,8	67,7	71,8
ароматические	14,8	38,2	32,3	28,2

**Табл. 4. Основные показатели качества фракций, выкипающих выше 350°С, выделенных из образцов нефтей Юрубчено-Тохомского, Ванкорского месторождений и перерабатываемых в ОАО «КНПЗ», ОАО «СНПЗ»**

Показатель	Фракции, °С:			
	Нефть Юрубчено-Тохомского месторождения	Нефть ОАО «КНПЗ»	Нефть ОАО «СНПЗ»	Нефть Ванкорского месторождения
350–500				
Выход, % мас.	22,3	22,8	24,1	27,8
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	874,3	915,0	911,4	902,9
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм <sup>2</sup> /с	31,45	44,26	41,00	37,99
Температура застывания, °С	16	28	29	18
Коксуемость, % мас.	0,075	0,116	0,171	0,030
Содержание серы, % мас.	0,227	1,946	1,970	0,218
Содержание металлов, ppm:				
никеля	< 1	< 1	< 1	< 1
ванадия	< 2	< 2	< 2	< 2
> 360				
Выход, % мас.	40,2	49,5	44,5	49,9
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	893,5	956,4	963,1	922,1
Температура, °С:				
вспышки в открытом тигле	238	240	220	244
застывания	15	26	19	18
Содержание серы, % мас.	0,382	2,72	2,75	0,256
Содержание металлов, ppm:				
ванадия	< 2	82,9	96,91	< 2
никеля	< 1	44,1	37,1	1,3
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	2,97	7,11	9,46	3,28

коксуемостью (0,062–0,174% мас.) вакуумные фракции, выделенные из нефти Юрубчено-Тохомского месторождения, являются чрезвычайно благоприятным сырьем для процессов углубленной переработки нефти, в частности для процесса FCC.

Как видно из табл. 4, мазут, выделенный из образцов нефтей Юрубчено-Тохомского и Ванкорского месторождений, имеет более низкое значение коксуемости (2,97 и 3,28% мас., соответственно), невысокое содержание серы

(0,382 и 0,256% мас., соответственно) и незначительное количество металлов — ванадия (менее 2 ppm) и никеля (менее 1 и 1,3 ppm, соответственно). Мазут перерабатываемых нефтей ОАО «КНПЗ», ОАО «СНПЗ» содержит высокое суммарное количество металлов — ванадия и никеля (127,0 и 134,0 ppm, соответственно), а также значительное количество серы (2,72 и 2,75% мас., соответственно) и отличается высокой коксуемостью (7,11 и 9,46% мас., соответственно).



## Литература

1. Коржубаев А. Г., Филимонова И. А. Ключ к Восточной Сибири // Нефть России. — 2007. — № 5. — С. 59–63.
2. Степанченко Н. Е. Рождение Верхней Чоны // Нефть России. — 2006. — № 3. — С. 67–69.
3. Завьялов Д. А. Как осилить «Восточный проект» // Нефть России. — 2007. — № 8. — С. 81–83.
4. Фрадкин Г. С., Коржубаев А. Г. Нефтегазоносные провинции Сибири и их роль в функционировании топливно-энергетического комплекса России // Наука и технология углеводородов. — 2000. — № 3. — С. 38–50.
5. Конторович А. Э. Мифы и реальность Восточной Сибири // Нефть России. — 2006. — № 1. — С. 41–46.

E. N. Rokhman'ko, O. M. Elashva, N. A. Pleshakova, V. G. Kuznetsov,  
V. A. Tyshenko and A. A. Pimerzin

### Crude of Yurubcheno-Tokhomsk Oilfield in Comparison with Crudes of Vankor Oilfield

*A comparative analysis of crude of Yurubcheno-Tokhomsk oilfield and crudes, which are traditionally processed at Samara group of refineries, was conducted. On the results of investigation one can draw a conclusion, that crude of Yurubcheno-Tokhomsk oilfield is a high-quality and perspective feedstock for production of a number of oil products.*

**Key words:** *crude of Yurubcheno-Tokhomsk oilfield, physical and chemical characteristics, straight-run naphtha, diesel fractions.*

## 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.**

**Б. П. Туманян**

### ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

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

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

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

## Изучение кинетики гидратообразования метана в присутствии трет-бутанола

А. П. Семенов, М. С. Котелев, Д. А. Кожевников  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*Проведено экспериментальное изучение кинетики гидратообразования метана в присутствии водных растворов трет-бутанола с исходными концентрациями 0,5–4% мольных. Определены кинетические параметры процесса гидратообразования. Экспериментально показана возможность значительного ускорения перехода метана в гидрат в присутствии трет-бутанола.*

**Ключевые слова:** кинетика гидратообразования, гидраты метана, трет-бутанол, промотор.

Газовые гидраты — кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды и какого-либо газа или смеси газов. В технологических процессах, связанных с транспортировкой углеводородных газов, явление гидратообразования чаще всего носит негативный характер и связано с аварийными остановками оборудования и с дополнительными затратами на устранение возникающих осложнений. В то же время гидратообразование может быть эффективно использовано для транспортировки и хранения природного и попутного нефтяного газа в твердом состоянии. Основными направлениями современных прикладных исследований в этой области являются:

1) разработка технологий хранения и транспортировки природного и попутного нефтяного газа в гидратном состоянии;

2) разработка технологий газогидратного разделения газовых смесей.

Основной проблемой, стоящей на пути создания указанных технологий, является сравнительно низкая скорость образования газовых гидратов, поэтому одним из ключевых направлений физико-химических исследований является изучение кинетики гидратообразования и поиск веществ-промоторов, ускоряющих этот процесс. Присутствие промоторов в водном растворе может значительно ускорить процесс образования гидратов низкомолекулярных газов, а также повысить степень превращения воды в гидрат.

Типичными представителями промоторов гидратообразования являются анионогенные поверхностно-активные вещества: бутилсульфат натрия, додецилсульфат натрия, октадецилсульфат натрия [1, 2], тетрадецилсульфат натрия, гексадецилсульфат натрия [3], додецилбензолсульфонат натрия [4], сульфенол [5], а также кислородсодержащие органические соединения:

циклические простые эфиры, например, тетрагидрофуран и низшие спирты. Низшие спирты нормального строения  $C_1-C_4$  имеют двойственную природу. С одной стороны, они являются термодинамическими ингибиторами гидратообразования, так как в водном растворе они конкурируют с молекулами воды при образовании водородных связей, тем самым делая образование газовых гидратов менее вероятным с термодинамической точки зрения. С другой стороны, при определенных условиях переохлаждения системы в разбавленных водных растворах низшие спирты могут ускорять образование гидратов углеводородных газов. В работе [5] исследована кинетика гидратообразования пропана в водных растворах ПАВ (додецилсульфат натрия, сульфенол) и низших одноатомных спиртов  $C_1-C_3$  в статических условиях. Показано, что в основе механизма активирования гидратообразования пропана в присутствии ПАВ и спиртов лежит образование пористых гидратов на стенках реактора выше межфазной поверхности жидкость — газ. При этом наблюдается капиллярное течение раствора из объема жидкой фазы к фронту роста гидратов на стенке реактора, которое способствует постоянному обновлению межфазной поверхности жидкость — газ. Установлено, что с ростом молекулярной массы спирта максимальная скорость гидратообразования пропана возрастает и достигается при более низких значениях спирта в растворе. Для метанола максимум скорости гидратообразования пропана  $\sim 240$  см<sup>3</sup>/ч имеет место при концентрации  $\sim 1,5\%$  мол. При переходе к *n*-пропанолу максимум скорости поглощения пропана  $\sim 330$  см<sup>3</sup>/ч наблюдается при концентрации 1% мол.

В работе [6] исследовались гидраты трет-бутанола и двойные гидраты метана-трет-бутанола методами рентгеновской дифракции, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии с целью их возможного применения для транспортировки и хранения

метана в гидратном виде. Было установлено, что в присутствии *трет*-бутанола образуется двойной гидрат метана-*трет*-бутанола, имеющий кристаллическую структуру КС-II, в то время как сам по себе *трет*-бутанол в водном растворе не образует клатратную структуру. При этом двойной гидрат обладает более низким равновесным давлением при данной температуре по сравнению с гидратом метана, что может быть использовано для хранения и транспортировки метана в гидратном виде в более мягких условиях. Максимальное содержание метана в двойном гидрате метана-*трет*-бутанола составило 8,4% мас. при концентрации *трет*-бутанола 5% мол. По сравнению с двойным гидратом содержание метана в индивидуальном гидрате метана больше на ~33%. Однако содержание метана в двойном гидрате метана-*трет*-бутанола в 2,27 раза больше, чем в двойном гидрате метана-тетрагидрофурана. Из литературных данных можно заключить, что неисследованным остается вопрос влияния *трет*-бутанола на кинетику гидратообразования метана.

Таким образом, целью настоящей работы явилось изучение кинетики гидратообразования метана в присутствии водных растворов *трет*-бутанола. Схема лабораторной установки, на которой проводились исследования, подробно описана в работе [7].

Эксперименты проводились по следующей методике. В вакуумированную ячейку производилась заливка определенного объема воды или водного раствора *трет*-бутанола заданной концентрации. Объем жидкой фазы в ячейке во всех экспериментах составил 200 см<sup>3</sup>, соотношение объемов газовой и жидкой фаз 1:1. Затем ячейка подвергалась охлаждению с комнатной температуры 293–295 К до температуры эксперимента 276,2 К, после чего термостатировалась. При достижении температуры 276,2 К в ячейку подавался метан до давления 70 атм. После подачи метана запускался процесс перемешивания содержимого ячейки. Началом эксперимента считался момент достижения максимального давления в ячейке ~70 атм после окончания подачи метана. Во время экспериментов проводилась видеосъемка поведения исследуемой смеси и хронологическая запись термобарических параметров внутри ячейки с одновременным сохранением данных на жестком диске компьютера. Образование индивидуальных гидратов метана (жидкая фаза — дистиллированная вода) или двойных гидратов метана-*трет*-бутанола (жидкая фаза — водный раствор *трет*-бутанола) проводилось в ячейке в изотермических усло-

виях, давление на постоянном уровне не поддерживалось.

На рис. 1 приведены полученные экспериментальные кривые зависимостей давления метана в ячейке от времени в изотермических условиях при температуре 276,2 К (далее концентрация *трет*-бутанола везде выражена в мольных процентах).

Индукционный период (время появления первых кристаллов гидрата) при температуре 276,2 К и начальном давлении 70 атм для всех экспериментов варьировался в диапазоне 0–10 мин. Поэтому падение давления при постоянной температуре 276,2 К на всех кривых рис. 1 соответствует переходу метана из газовой фазы в гидратную. Данные рис. 1 говорят об отсутствии у *трет*-бутилового спирта свойств термодинамического ингибитора гидратообразования, так как с ростом его концентрации в водном растворе не происходит увеличения конечного давления. Необходимо при этом отметить, что равновесные условия не достигаются, о чем свидетельствует медленное падение давления (~0,1–0,15 атм/ч) в ячейке на конечном этапе всех экспериментов.

После обработки экспериментальных данных с помощью уравнения состояния Битти — Бриджмена были получены кинетические кривые поглощения метана, соответствующие его переходу в гидрат. Данные кривые представлены на рис. 2 (объем метана приведен к нормальным условиям). В расчетах изменением объема газовой фазы при гидратообразовании пренебрегали. Все кинетические кривые рис. 2 содержат начальный участок, на котором скорость гидратообразования максимальна и количество метана,

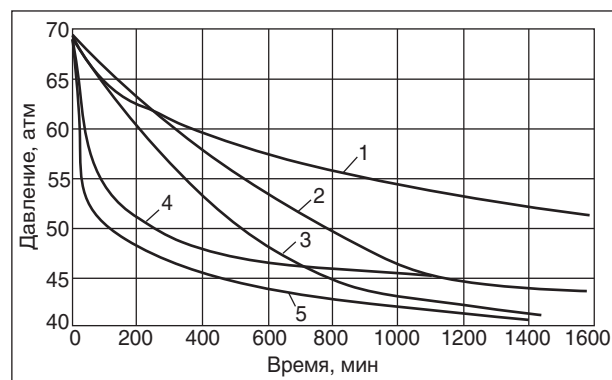


Рис. 1. Экспериментальные кривые зависимостей давления метана в ячейке от времени в изотермических условиях при температуре 276,2 К и при различных концентрациях *трет*-бутанола: 1 — дистиллированная вода; 2 — 0,5%; 3 — 1%; 4 — 2%; 5 — 4%

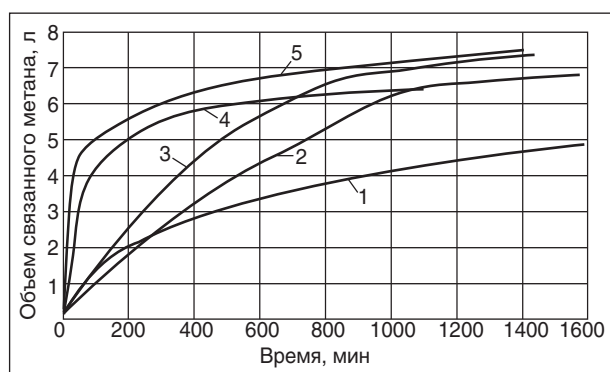


Рис. 2. Кинетические кривые перехода метана в гидрат при различных концентрациях трет-бутанола: 1 — дистиллированная вода; 2 — 0,5%; 3 — 1%; 4 — 2%; 5 — 4%

перешедшее в гидрат, возрастает по линейному закону. Скорость связывания метана в гидрат на линейном участке можно определить как тангенс угла наклона прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta V}{\Delta t}, \quad (1)$$

где  $\operatorname{tg} \alpha$  — тангенс угла наклона линейного участка кинетической кривой к оси времени;  $\Delta V$  — объем метана, перешедший в гидрат за время  $\Delta t$ .

Временные интервалы линейных участков кинетических кривых при переходе от одного эксперимента к другому значительно отличаются. При уменьшении концентрации трет-бутанола

в водном растворе с 4 до 0,5% имеет место увеличение временного интервала линейного участка кинетических кривых с 35 до 340 мин. Из данных, представленных на рис. 2, можно заключить, что присутствие в водном растворе трет-бутанола значительно ускоряет связывание метана в гидрат. Данный эффект является наиболее заметным на линейном участке кривых, соответствующих экспериментам с 2 и 4%-ными водными растворами трет-бутанола. В таблице приведены основные экспериментальные результаты.

Из данных, представленных в таблице, видно, что скорость связывания метана в гидрат на линейном участке для дистиллированной воды и для 1%-ного водного раствора трет-бутанола практически одинакова и составляет 0,014 л/мин. При переходе к более концентрированным растворам трет-бутанола скорость связывания метана значительно возрастает — в 4,4 раза для 2%-ного раствора, в 8,6 раза для 4%-ного раствора. На рис. 3 приведены фотографии содержимого ячейки перед началом кристаллизации и во время кристаллизации гидрата для экспериментов с 4%-ным раствором трет-бутанола и с дистиллированной водой.

В результате проведенных исследований была экспериментально изучена кинетика гидратообразования метана в присутствии трет-бутанола. Установлено, что у трет-бутилового спирта отсутствуют свойства термодинами-

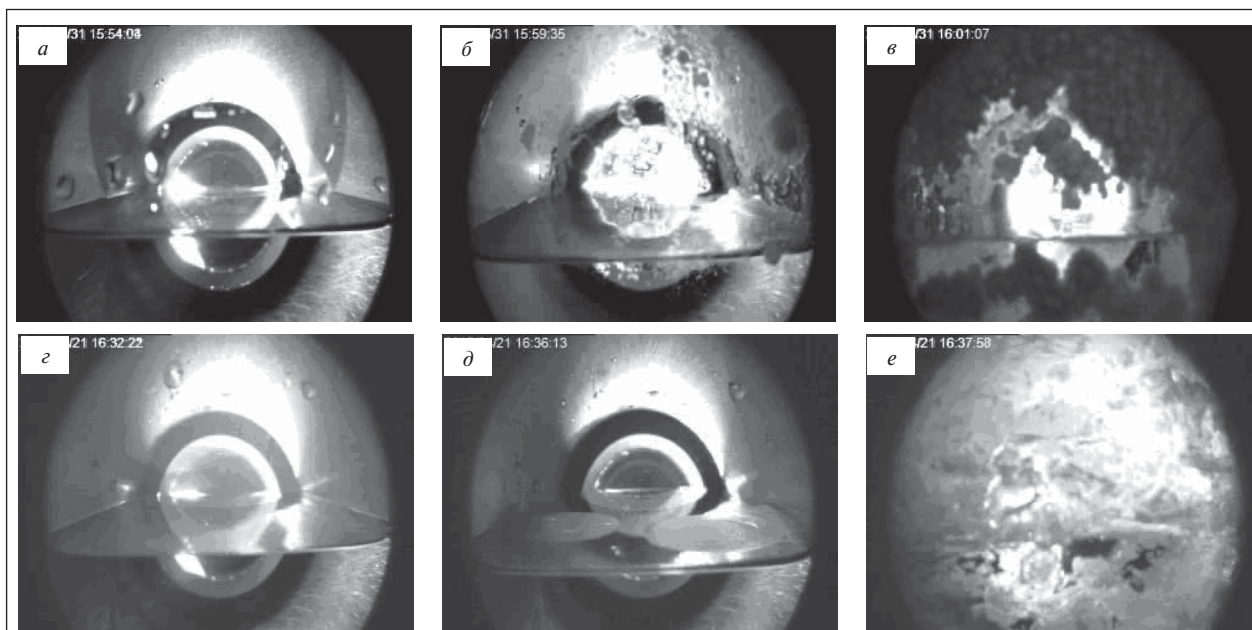


Рис. 3. Фотографии содержимого ячейки перед началом кристаллизации и во время кристаллизации гидрата для экспериментов с 4%-ным водным раствором трет-бутанола (а, б, в) и с дистиллированной водой (з, д, е)



## Результаты эксперимента

Показатель	Номер эксперимента				
	1	2	3	4	5
Исходная концентрация <i>трет</i> -бутанола в водном растворе, %	0	0,5	1	2	4
$\text{tg}\alpha = \Delta V/\Delta t$ , л/мин	0,0141	0,0083	0,0140	0,0623	0,1209
Временной интервал линейного участка, мин	0–95	7–340	10–120	4–55	0–35
Индукционный период, мин	0	7	10	4	0

ческого ингибитора гидратообразования. Выявлена зависимость скорости связывания метана в гидрат на линейном участке кинетических кривых от исходной концентрации *трет*-бутанола в водном растворе. Показано, что *трет*-бутиловый спирт является эффективным промотором гидратообразования, увеличи-

вающим скорость перехода метана в гидрат в 8,6 раза при исходной концентрации в водном растворе 4%.

*Данная работа проводилась в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

## Литература

1. Daimarua T., Yamasakib A., Yanagisawa Y. Effect of surfactant carbon chain length on hydrate formation kinetics // Journal of Petroleum Science and Engineering. — 2007. — Vol. 56. — Is. 1–3. — P. 89–96.
2. Zhong Y. and Rogers R. E. Surfactant effects on gas hydrate formation // Chemical Engineering Science. — 2000. — Vol. 55. — Is. 19. — P. 4175–4187.
3. Okutani K., Kuwabara Y, Mori Y. H. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates // Chemical Engineering Science. — 2008. — Vol. 63. — Is. 1. — P. 183–194.
4. Lee Y. C., Cho B. H., Mo Y. G. et al. The Influence of Ionic and Nonionic Type Surfactants for Natural Gas Hydrate Formation.
5. Нестеров А. Н. Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии ПАВ. Дис. на соиск. уч. степ. докт. хим. наук. — Тюмень, 2006. — 279 с.
6. Youngjune Park, Minjun Cha, Woongchul Shin et al. Thermodynamic and spectroscopic analysis of tert-butyl alcohol hydrate: application for the methane gas storage and transportation // Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6–10, 2008.
7. Семенов А. П., Винокуров В. А. Разделение смесей метан — пропан с помощью процессов гидратообразования // Технологии нефти и газа. — 2009. — №6. — С. 43–47.

A. P. Semenov, M. S. Kotelev and D. A. Kozhevnikov

Study on Kinetics of Formation of Methane Hydrates in Presence of *tert*-Butanol

*Experimental study on kinetics of formation of methane hydrates in presence of tert-butanol in water solutions with tert-butanol concentration of 0.5–4 mol. % was conducted. Kinetic parameters of hydrates forming process were determined. The possibility of considerable speed up of methane to hydrate conversion in presence of tert-butanol was experimentally demonstrated.*

**Key words:** kinetics of hydrates forming process, methane hydrates, tert-butanol, promoter.

## Вниманию специалистов!

**А. М. Данилов**

## ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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



## Новый подход к решению проблемы термобарического состояния реальных газов и жидкостей

С. А. Ахметов, Е. Ф. Трапезникова  
Уфимский государственный нефтяной технический университет

*Приведенный в статье краткий исторический обзор показывает необходимость разработки универсальной, высокоадекватной модели термобарического состояния реальных газов. В данной работе предлагаются новые математические модели для описания термобарического состояния реальных газов и жидкостей, в том числе давления насыщенного пара, температуры кипения при нестандартных давлениях и термобарической сжимаемости. Результаты проведенных расчетов доказывают, что предложенные модели расчетов характеризуются высокой адекватностью, исключительной математической простотой для массовых инженерных расчетов, обладают универсальностью, применимы как для неорганических, так и органических жидкостей и газов.*

**Ключевые слова:** реальные газы и жидкости, термобарическое состояние, давление насыщенных паров, температура кипения, термобарическая сжимаемость, математическая модель.

В физической химии [1] одной из наиболее актуальных является проблема адекватного (максимально правдоподобного) описания термобарического состояния реальных газов и жидкостей.

Применительно к идеальным газам модели термобарического состояния были предложены в 1662 г. Бойлем и в 1677 г. Мариоттом ( $PV = \text{const}$  при  $T = \text{idem}$ ), в 1787 г. Шарлем и в 1802 г. Гей-Люссаком ( $\Delta V = k\Delta T$  при  $P = \text{idem}$ ), Клапейроном в 1834 г. ( $PV = k(t+267)$ ), затем в 1874 г. Клапейроном и Менделеевым ( $PV = ZRT$ ) [2], где  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $Z$  — соответственно давление, мольный объем, температура и коэффициент сжимаемости.

В 1873 г. Ван-дер-Ваальс сформулировал свой знаменитый закон состояния реальных газов

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  — эмпирические коэффициенты, учитывающие соответственно действие сил притяжения и отталкивания молекул и собственный мольный объем газов.

После преобразования уравнения (1) подстановкой вместо натуральных значений  $P$ ,  $V$  и  $T$  их безразмерных приведенных параметров ( $\pi = P/P_{\text{кр}}$ ,  $\tau = T/T_{\text{кр}}$ ,  $\nu = V/V_{\text{кр}}$ ) и из условия, что первая и вторая производные давления по объему равны нулю, оно принимает вид кубического уравнения относительно  $\nu$

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2}\right)\left(\nu - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau, \quad (2)$$

которое было названо приведенным уравнением состояния реальных газов и получило статус

«закона соответственных состояний» (ЗСС). Понятие о соответственных состояниях трансформировалось в более общее учение о подобии состояния веществ.

После Ван-дер-Ваальса было предложено более 200 полуэмпирических, но недостаточно адекватных моделей термобарического состояния реальных газов (Клаузиусом, Больцманом, Дитеричи, Бертло, Редлихом и Квонгом, Мартином, Пенгом и Робинсоном и др.) [2].

Из вышеприведенного краткого исторического обзора можно констатировать, что эволюция «газовых законов» затянулась на 3,5 века и тем не менее усилия многих знаменитых ученых XIX–XX вв. не завершились разработкой универсальной, теоретически обоснованной высокоадекватной модели термобарического состояния реальных газов.

В данной работе предлагается новый подход к решению многовековой проблемы описания термобарического состояния реальных газов и жидкостей, в том числе давления насыщенного пара, температуры кипения при нестандартных давлениях и термобарической сжимаемости.

**Универсальная температурная модель давления насыщенного пара ( $P_T^{\text{н.п}}$ ).** Давление насыщенного пара (ДНП) является одним из фундаментальных свойств газов и жидкостей, что теоретически исключительно важно, более информативно характеризует физико-химическую сущность парожидкофазного состояния веществ и энергетику межмолекулярного взаимодействия в них. Оно связано со многими другими физико-химическими свойствами (ФХС), широко используется в химической технологии для

массовых инженерных расчетов реакторов и тепло-массообменных аппаратов.

Теоретической основой для детерминированного метода моделирования ДНП служит известное в интегральной форме приближенное уравнение Клапейрона — Клаузиуса

$$\ln P_T^{н.п} = A - \frac{B}{T}, \quad (3)$$

где  $A$  и  $B$  — индивидуальные для каждого химического вещества константы. Значения  $A$  и  $B$  можно вычислить методом наименьших квадратов по экспериментальному массиву  $P_T^{н.п}$  для данного вещества и получить индивидуальную, а не универсальную модель ДНП. В этой связи, а также по причине неудовлетворительной адекватности многие исследователи пользуются эмпирическими или полуэмпирическими моделями ДНП, такими как у Антуана, Ашворта, Максвелла, Билла и др. [2].

Уравнение (3) применительно к граничным термобарическим параметрам ( $T = T_k^0$ ,  $P = P_0$ , и  $T = T_{кр}$ ,  $P = P_{кр}$ ) имеет вид

$$\ln P_0 = A - \frac{B}{T_k^0}, \quad (4)$$

$$\ln P_{кр} = A - \frac{B}{T_{кр}}. \quad (5)$$

Уравнение (3) посредством (3)–(4)/(5)–(4) можно привести к следующему безразмерному виду со шкалой измерений с диапазоном варьирования от 0 до 1:

$$\frac{\ln(P_T^{н.п} / P_0)}{\ln(P_{кр} / P_0)} = \frac{1 - T_k^0 / T}{1 - T_k^0 / T_{кр}}. \quad (6)$$

Обозначив

$$\frac{\ln(P_T^{н.п} / P_0)}{\ln(P_{кр} / P_0)} = \Pi_p^{н.п}, \quad (7)$$

$$\text{и } \frac{1 - T_k^0 / T}{1 - T_k^0 / T_{кр}} = \Theta_T, \quad (8)$$

получим из (6)

$$\Pi_p^{н.п} = \Theta_T, \quad (9)$$

где  $\Pi_p^{н.п}$  и  $\Theta_T$  — соответственно барический и температурный критерии.

Решением (6) и (9) относительно  $P_T^{н.п}$  является

$$P_T^{н.п} = P^0 (P_{кр} / P^0)^{\Theta_T}. \quad (10)$$

Температурная зависимость  $\Pi_p^{н.п}$  от  $\Theta_T$  в соответствии с (9) представляет собой прямую линию для любых (как для органических, так и для неорганических) жидкостей. Она представляет собой линию насыщения.

Для реальных веществ на аналогичном графике обычно наблюдается слабое отклонение от линейной зависимости, обусловливаемое принятыми в уравнении Клапейрона — Клаузиуса допущениями. Для повышения степени адекватности уравнения (10) нами принимается поправочный коэффициент  $\Psi$  в виде  $W_T^y$ , где

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1 \Theta_T + \Psi_2 \Theta_T^2 + \frac{\Psi_3}{1 - \Theta_T}. \quad (11)$$

Применительно к воде и индивидуальным углеводородам получены значения коэффициентов уравнения (11) (табл. 1).

Проверим уравнение (10) на адекватность применительно к ДНП воды — жидкости, наиболее изученной в химии и теплотехнике ( $T_k^0 = 373,15$  К;  $T_{кр} = 647,5$  К;  $P_{кр} = 225,55$  кг/см<sup>2</sup>;  $Z_{кр} = 0,228$ ) [3].

Результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных [13] значений ДНП воды приведены в табл. 2.

Табл. 1. Значения коэффициентов уравнения (11)

	$\Psi_0$	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$
Водяной пар	0,99	0,0760	0,104	0
Углеводороды	1,00	0,1344	0,460	0,0066

Табл. 2. Адекватность температурной модели (10) давления насыщенных паров воды

$T, \text{ К}$	Расчеты $P_T^{н.п}$ при $\Psi = 1$			Расчеты $P_T^{н.п}$ при $\Psi = f(\Theta_T)$	
	$P_{T(экс)}$	$P_{T(расч)}$	$\Delta, \%$	$P_{T(расч)}$	$\Delta, \%$
423,16	4,7597	4,509	-5,27	4,719	-0,86
473,16	15,551	14,788	-4,90	15,425	-0,87
523,16	39,776	39,123	-1,64	39,893	+0,29
573,16	85,917	85,428	-0,57	85,584	-0,39
623,16	165,37	166,253	+0,53	165,74	+0,22
			<5,5%		<1%

Как видно, унифицированная модель ДНП (10) характеризуется высокой адекватностью ( $\Delta < 5,5\%$ ), а с учетом поправочного коэффициента  $\Psi$  расчетная погрешность снижается до менее 1%.

**Универсальная барическая модель для расчетов температуры кипения жидкостей при нестандартных давлениях.** Барическую зависимость температуры кипения жидкостей ( $T_k^P$ ) можно рассматривать как обратную функцию (6) при условии равенства  $P_T^{н.п}$  внешнему давлению  $P$ .

Перепишем уравнение (10) применительно к  $P_T^{н.п} = P$  и  $T = T_k^P$ :

$$\frac{\ln(P/P_0)}{\ln(P_{кр}/P_0)} = \frac{1 - T_k^0/T_k^P}{1 - T_k^0/T_{кр}^P} \quad (12)$$

Обозначим:

$$\frac{\ln(P/P_0)}{\ln(P_{кр}/P_0)} = \Pi_P \quad (13)$$

Решением (12) относительно  $T_k^P$  является уравнение

$$T_k^P = \frac{T_k^0}{1 - (1 - T_k^0/T_{кр}^0)\Pi_P} \quad (14)$$

Результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений  $T_k^P$  для воды и некоторых углеводородов приведены в табл. 3 и 4.

Как показали результаты расчетов  $T_k^P$  для воды (табл. 3) и применительно к *n*-бутану и бензолу (табл. 4), барическая модель (14) характеризуется исключительно высокой адекватностью ( $\Delta_{\max} < 0,5\%$ ).

**Универсальная термобарическая модель сжимаемости реальных газов.** Примем в качестве основы для моделирования термобарической сжимаемости математическую функцию, аналогичную формуле Клапейрона — Клаузиуса, в которой барическое влияние выражено косвенно через температуру кипения жидкостей при нестандартных давлениях  $T_k^P$ :

$$Z = A - BT_k^P/T, \quad T \geq T_k^P \quad (15)$$

Уравнение (15) применительно к граничным термобарическим условиям: стандартным  $P = P^0$ ,  $T_k^P = T_k^0$ ,  $Z = 1$  и критическим  $P = P_{кр}$ ,  $T_k^P = T_{кр}^P$ ,  $Z = Z_{кр}$ :

$$1 = A - BT_k^0/T, \quad (16)$$

$$Z_{кр} = A - B. \quad (17)$$

Уравнение (15) посредством (15)–(17)/ (16)–(17) можно привести к следующему безразмерному виду:

$$\frac{Z - Z_{кр}}{1 - Z_{кр}} = \frac{1 - T_k^P/T}{1 - T_k^0/T}, \quad T \geq T_k^P \quad (18)$$

Табл. 3. Адекватность барической модели температуры кипения воды

P, кг/см <sup>2</sup>	T <sub>к(экс)</sub> <sup>P</sup> , К	Расчеты T <sub>к</sub> <sup>P</sup> при Ψ = 1		Расчеты T <sub>к</sub> <sup>P</sup> при Ψ = f(Θ <sub>п</sub> )	
		T <sub>к(расч)</sub> <sup>P</sup> , К	Δ, %	T <sub>к(расч)</sub> <sup>P</sup> , К	Δ, %
5,0	424,97	427,09	+0,50	425,33	+0,08
20,0	485,53	487,81	+0,47	486,01	+0,10
50,0	537,08	538,41	+0,25	537,59	+0,04
100,0	584,25	584,25	+0,02	584,29	+0,03
150,0	615,28	614,87	-0,07	614,90	-0,06
			<0,5%		<0,1%

Табл. 4. Барическая зависимость температуры кипения некоторых индивидуальных углеводородов

Углеводороды	P, ата	T <sub>к(экс)</sub> <sup>P</sup> , К	T <sub>к(расч)</sub> <sup>P</sup> , К	Δ, %
<i>n</i> -Бутан (T <sub>к</sub> <sup>0</sup> = 272,7 К; T <sub>кр</sub> <sup>0</sup> = 425,2 К; P <sub>кр</sub> <sup>0</sup> = 37,5 атм; Z <sub>кр</sub> <sup>0</sup> = 0,274)	5	323,95	324,36	-0,1
	10	353,17	353,17	0
	20	388,02	387,61	0,1
	25	400,56	400,16	0,1
	35	420,9	420,72	0
Бензол (T <sub>к</sub> <sup>0</sup> = 353,3 К; T <sub>кр</sub> <sup>0</sup> = 562,1 К; P <sub>кр</sub> <sup>0</sup> = 48,6 атм; Z <sub>кр</sub> <sup>0</sup> = 0,274)	2,5	386,25	387,24	-0,3
	5	416,45	417,58	-0,3
Средняя погрешность				0,1

Табл. 5. Значения коэффициентов уравнения (23)

	$\Psi_0$	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$
Водяной пар	-0,292	0,519	0,584	-0,675
N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> и углеводороды	-0,105	0,098	0,372	0

Табл. 6. Расчетные значения коэффициента сжимаемости водяного пара ( $T_k^0 = 373,15$  К;  $T_{кр} = 647,55$  К;  $P_{кр} = 225,65$  атм;  $Z_{кр} = 0,228$ )

$P_p$ (P, атм)	$\Theta_Z(T, K)$					
	0,4(450)	0,6(500)	0,8(570)	1,0(647,55)	1,27(800)	1,51(1025)
0,2(2,96)	0,9836	0,9749	0,9792	0,9835	0,9885	0,9921
0,4(8,74)	ж	0,9716	0,9653	0,9701	0,9782	0,9847
0,6(25,82)	ж	ж	0,9249	0,9447	0,9631	0,9753
0,8(76,33)	ж	ж	ж	0,8590	0,9285	0,9582
1(225,6)	ж	ж	ж	0,228	0,8334	0,9195

Обозначив

$$\frac{Z - Z_{кр}}{1 - Z_{кр}} = \zeta, \quad (19)$$

$$\text{и } \frac{1 - T_k^P / T}{1 - T_k^0 / T} = \Theta_Z, \quad T \geq T_k^P, \quad (20)$$

получим следующее критериальное уравнение сжимаемости:

$$\zeta = \Theta_Z \quad (21)$$

где  $\zeta$  — безразмерный критерий сжимаемости реальных газов. Значения  $T_k^P$  рассчитываются по уравнениям (13) и (14).

Как показали расчеты по уравнению (21), значения  $Z$  получаются всегда заниженными по сравнению с экспериментальными данными. В этой связи для повышения степени адекватно-

сти в уравнении (21) принимается поправочный коэффициент  $\Psi_Z$  в виде  $\Theta_Z^{\Psi_Z}$ , т. е.

$$\zeta = \left( \frac{1 - T_k^P / T}{1 - T_k^0 / T} \right)^{\Psi_Z}, \quad T \geq T_k^P, \quad (22)$$

где значение  $\Psi_Z$  рассчитывается по уравнению

$$\Psi_Z = \Psi_0 + \Psi_1 \Theta_Z + \Psi_2 P_p + \Psi_3 \Theta_Z P_p. \quad (23)$$

Решением (19) относительно  $Z$  является

$$Z = Z_{кр} + (1 - Z_{кр}) \Theta_Z^{\Psi_Z}. \quad (24)$$

Наибольший массив экспериментальных данных в справочной литературе по термобарической сжимаемости газов имеется [3–7]:

- для неорганических веществ: водяного пара, азота, кислорода;
- для углеводородов: метана, этилена и пропилена.

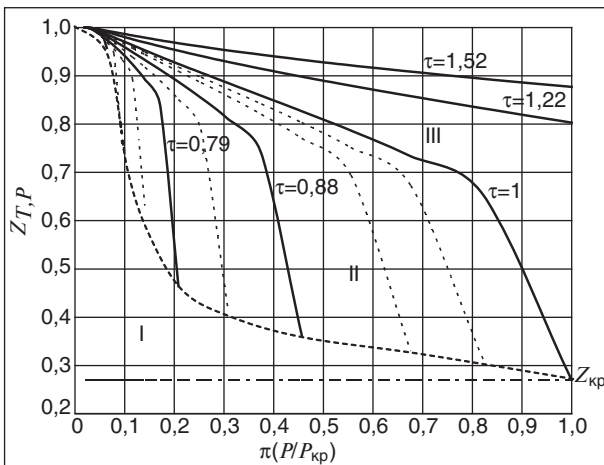


Рис. 1. Термобарическая номограмма сжимаемости этилена ( $T_k^0 = 169,5$  К,  $T_{кр} = 283,1$  К,  $P_{кр} = 50,5$  атм): I — жидкофазное состояние; II — состояние насыщенного пара; III — состояние перегретого пара

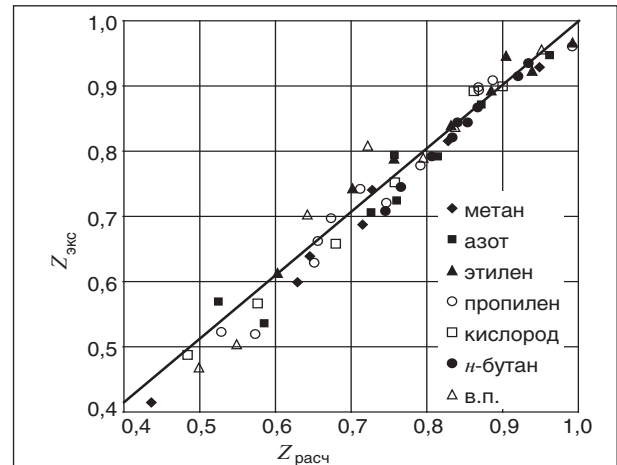


Рис. 2. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений термобарической сжимаемости некоторых индивидуальных газов неорганических веществ и углеводородов

В этой связи значения коэффициентов  $\Psi_Z$  в уравнении (23) определялись методом наименьших квадратов применительно к вышеназванным химическим веществам [13] (табл. 5).

Результаты расчетов  $Z$  применительно к водяному пару приведены в табл. 6, а для этилена представлены, как это традиционно принято, в виде изотермической номограммы в приведенных координатах ( $\pi = P/P_{кр}$  и  $\tau = T/T_{кр}$ ) на рис. 1.

Из представленных на рис. 2 результатов сопоставления экспериментальных и рассчитанных

значений  $Z$  следует, что разработанная модель термобарической сжимаемости реальных газов характеризуется достаточно высокой адекватностью, ее средняя погрешность составляет ~1,7%.

Как показывают результаты расчетов, предложенные модели для расчетов  $P_T^{н,п}$ ,  $T_P^к$ ,  $Z_{T,P}$  характеризуются высокой адекватностью, исключительной математической простотой для массовых инженерных расчетов, обладают универсальностью, применимы как для неорганических, так и органических жидкостей и газов.

#### Литература

1. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. — М.: Мир, 1978. — 645 с.
2. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. — М.: Мир, 1989. — 304 с.
3. Ривкин С. Л., Александров А. А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. — М.: Энергия, 1975. — 80 с.
4. Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена. Государственная служба стандартных и справочных данных. — М.: Из-во стандартов, 1971. — 182 с.
5. Термодинамические свойства азота. Государственная служба стандартных справочных данных. — М.: Изд-во стандартов, 1977. — 351 с.
6. Термодинамические свойства метана. Государственная служба стандартных справочных данных. — М.: Изд-во стандартов, 1979. — 347 с.
7. Термодинамические свойства кислорода. Государственная служба стандартных и справочных данных. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 303 с.

S. A. Akhmetov and E. F. Trapeznikova

#### A Novel Approach to Solving a Problem of Thermobaric State of Nonideal Gases and Liquids

*Short historical background, given in the article, demonstrates a necessity of development of an universal, high-adequate model of nonideal gases thermobaric state. New mathematical models for description of thermobaric state of nonideal gases and liquids, including saturated vapor pressure, boiling temperature at non-standart pressures and thermobaric compressibility are offered in the article. The results of conducted calculations prove high adequacy, exclusive mathematical simplicity of the offered models for large-scale engineering evaluations. The models involved are universal, can be applied either for nonorganic or for organic liquids and gases.*

**Key words:** *nonideal gases and liquids, thermobaric state, saturated vapor pressure, boiling temperature, thermobaric compressibility, mathematical model.*

#### 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 алюмомолибденовых гетерогенных катализаторах. 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.**



## Современное состояние и перспективы энергетического использования свалочного газа\*

А. С. Кузьминов, Г. А. Смага, О. А. Савватеева, С. П. Каплина  
Автономная некоммерческая организация  
«РУСДЕМ-Энергоэффект», г. Москва

*Представлен опыт промышленно-развитых стран по использованию свалочного газа. Приведены данные европейской биогазовой ассоциации о количестве систем сбора и утилизации биогаза в странах Европы. Проанализировано состояние утилизации свалочного газа в Украине, Беларуси и России. Описаны проекты по удалению и обезвреживанию твердых бытовых отходов и утилизации биогаза в городах России.*

**Ключевые слова:** утилизация биогаза, свалочный газ, твердые бытовые отходы, полигоны ТБО.

Жизнедеятельность человека связана с накоплением огромного количества разнообразных отходов. Ежегодно в Российской Федерации образуется около 7 млрд т отходов, из которых используется лишь 2 млрд т. На территории страны в отвалах и хранилищах накоплено около 80 млрд т только твердых отходов. Влияние накопления твердых бытовых отходов (ТБО) остро сказывается на глобальных геохимических циклах целого ряда биофильных элементов.

Одной из основных причин, по которым страны Европы с 2010 г. прекращают прием несортированных бытовых отходов на полигонное захоронение, является биохимическая ферментация ТБО с выделением в атмосферу биогаза при полигонном захоронении. Свалочный газ загрязняет атмосферный воздух, содержит огромное количество токсичных и вредных веществ, оказывает негативное воздействие на растительный покров вокруг полигона. Кроме того, в отсутствие управления образованием и сбором свалочного газа происходит разрушение тела полигона вследствие сброса давления газа внутри него. Наконец, свалочный газ является парниковым газом.

Исходя из этого, проблемы образования биогаза на полигонах ТБО и минимизации его воздействия на окружающую среду весьма актуальны. Обеспечить снижение негативного воздействия свалочного газа на окружающую среду можно либо сокращением объемов захоронения органосодержащих отходов путем интенсификации их вторичного использования, либо организованным сбором биогаза на специально оборудованных полигонах с его использованием в различных производственных процессах, либо предотвращением образования метана, как наиболее опасного компонента биогаза [1–5, 7]. Именно добыча и дальнейшее использование

газа полигонов являются, на взгляд авторов, наиболее приемлемыми, перспективными и обоснованными с экологической и экономической точек зрения.

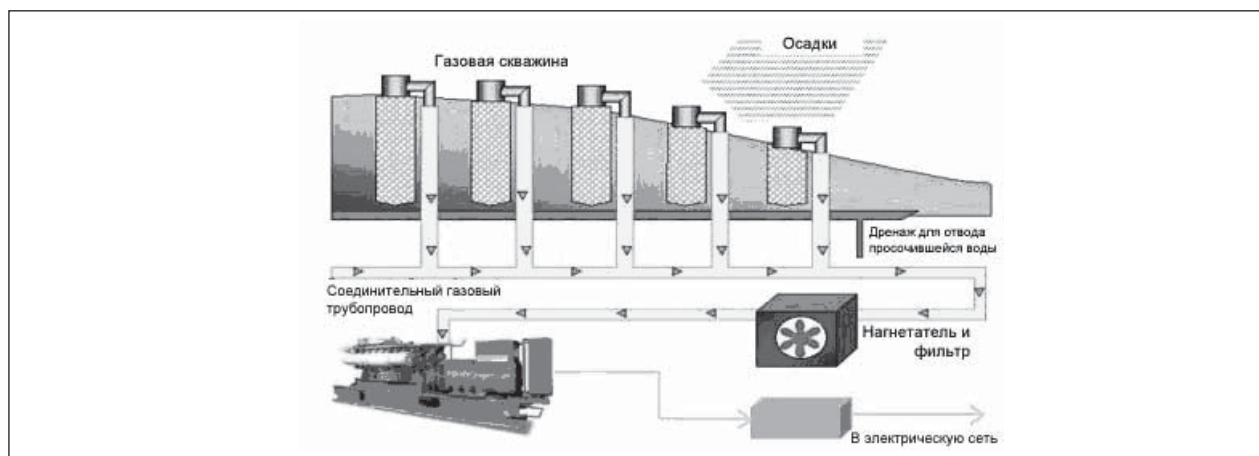
Человечество научилось использовать биогаз давно. Неуклонный рост стоимости энергии способствовал устойчивому развитию биогазовой отрасли в последние 2–3 десятилетия. Биогаз во всем мире превратился из альтернативного источника энергии в привычный для многих предприятий.

В 1–2 тысячелетия до н.э. на территории современной Германии уже существовали примитивные биогазовые установки. Отдельные случаи использования элементарных биогазовых технологий были зафиксированы в Китае, Индии, Ассирии и Персии начиная с XVII века до н.э. Однако систематические научные исследования биогаза стали проводиться только с XVIII в. н.э.

Первое научное обоснование образования воспламеняющихся газов на болотах и в озерных отложениях дал Алессандро Вольта в 1776 г., установив наличие метана в болотном газе. После открытия Дальтоном химической формулы метана в 1804 г. европейские ученые сделали первые шаги в исследовании практического применения биогаза. Вклад в изучение образования биогаза внесли и российские ученые. Влияние температуры на количество выделяемого газа было изучено С. В. Поповым в 1875 г. В 1881 г. начались исследования европейских ученых по использованию биогаза для обогрева помещений и освещения улиц. В то время большая часть опытов проводилась с газом, который получался в результате брожения сточных вод и собирался в закрытых емкостях.

Первая современная мусорная свалка с применением специальных инженерных сооружений

\*Перепечатано из журнала «Теоретические и прикладные проблемы сервиса» №4, 2010.



**Схема получения свалочного газа (свалка Раутенвег, Австрия)**

открылась в Калифорнии в 1937 г. Исследования возможностей применения свалочного газа в США активизировались после принятия в 1965 г. закона об утилизации твердых отходов. Работы по утилизации свалочного газа ускорились во время нефтяного кризиса 1970-х гг. С 1980 г. правительство США предоставляет налоговые льготы производителям свалочного газа. К концу 1984 г. в США действовала 41 теплоэлектростанция, работающая на свалочном газе. С начала 1990-х гг. интерес к биогазу в Западной Европе начал стабильно расти [2, 12].

В настоящее время свалочный газ собирают (см. рисунок) и используют в качестве топлива для производства электроэнергии, тепла или пара, обогащают и вводят в газовые системы общего назначения, а также применяют в качестве автомобильного топлива [13].

В настоящее время в мире реализованы более 1100 проектов по использованию свалочного газа. Более 150 полигонов ТБО эксплуатируются как газовые месторождения, 80% из них находится в США, Германии и Великобритании. В заметных объемах биогаз добывается и утилизируется в ряде развитых западных стран: Нидерландах, Франции, Италии, Дании. Большое количество установок по добыче биогаза на свалках эксплуатируется в Китае. Имеются установки в Мексике, Израиле.

По данным европейской биогазовой ассоциации, количество систем сбора и утилизации биогаза на полигонах ТБО в 2002 г. составило: в Германии — 409, Италии — 89, Швеции — 83, Финляндии — 30, Дании — 17. В США существует около тысячи полигонов, на которых биогаз собирается и сжигается на факеле. Примерно третья часть этих полигонов использует биогаз для получения тепловой или электрической энергии.

Среди промышленно развитых стран ведущее место в производстве и использовании биогаза по относительным показателям принадлежит Дании: в ее общем энергетическом балансе биогаз составляет до 18%. Больше всего (более 18 млн) малых биогазовых установок находится в Китае. Они позволяют заменить 11 млн т условного топлива в энергобалансе этой страны.

Объемы годовой добычи свалочного газа представлены в таблице, из которой следует, что объем утилизируемого свалочного газа в мире составляет примерно 1,2 млрд м<sup>3</sup>/год, что эквивалентно 429 тыс. т метана или 1% его эмиссии. Таким образом, объем извлекаемого газа по сравнению с объемом его образования ничтожен.

Одно из первых современных производств биогаза было организовано на полигоне «Стун» в США площадью 40 га с объемом отходов 10 млн м<sup>3</sup> и толщиной захоронения от 25 до 45 м. На установке получали 7500 м<sup>3</sup>/ч газа с содержанием метана 50% об. Газ транспортировался потребителям на расстояние 5000 м.

**Добыча свалочного газа в различных странах**

Страна	Объем добычи свалочного газа, млн м <sup>3</sup> /год
США	500
Германия	400
Великобритания	200
Нидерланды	50
Франция	40
Италия	35
Дания	5
Итого	1230

Уже в 1985 г. в США работали более 30 установок, использовавших биогаз, вырабатываемый на полигонах отходов. Из 6 тыс. свалок, действующих в США (по состоянию на 2004 г.), около 300 собирают и утилизируют свалочный газ. Коммерческое извлечение метана возможно еще на 500–600 свалках. Полученной из этого газа электроэнергии будет достаточно для снабжения 1 млн домохозяйств.

В настоящее время значительная часть биогаза поступает на электростанции, работающие на газообразном топливе. Суммарная электрическая мощность установок, работающих на биогазе, составляет около 200 МВт. Кроме того, все чаще осуществляется подача биогаза в коммунальные сети газоснабжения. В последние годы мощность энергетических установок на основе биомассы возросла с 250 до 9000 МВт. К 2025 г. США планируют ежегодно получать 29 млрд кВт·ч электроэнергии из бытового мусора и свалочного газа.

В 2002 г. в Европе действовали 750 объектов по получению свалочного газа. Всего в мире насчитывается 1152 таких объекта, их общая энергетическая мощность — 3929 МВт, объем обрабатываемых отходов — 4548 млн т. Суммарная мощность БиоЭС Великобритании составляет около 80 МВт. Существуют установки по обжигу цемента и кирпича, применяющие биогаз.

Во Франции добывается около 40 млн м<sup>3</sup>/год биогаза. На одной из свалок вблизи Парижа была построена БиотЭС, использующая биогаз, эмиссия которого составляет 1500 м<sup>3</sup>/сут.

В Германии более чем на 400 крупных свалках городского мусора имеются сборные пункты биогаза. В среднем на свалках Германии из 1 т мусора вырабатывается около 100 м<sup>3</sup> биогаза. Биогаз после очистки используют для получения электрической и тепловой энергии, а также в системах отопления. Объем биогаза, генерируемого на свалках, изменяется от 10 до 1200 м<sup>3</sup>/ч. Мощность установок по производству электроэнергии из биогаза составляет от 10 кВт до нескольких тыс. кВт, что позволяет обеспечить электроэнергией от нескольких домов до небольшого поселка. Нередко биогаз используется в качестве топлива в энергетических установках с двигателями внутреннего сгорания (ДВС).

В Украине ежегодно образуется около 10 млн т бытовых отходов. Более 90% ТБО вывозится на 655 полигонов и свалок, из которых 140 пригодны для добычи и использования свалочного газа. Потенциал свалочного газа составляет около 400 млн м<sup>3</sup>/год.

Утилизация биогаза весьма перспективна для Беларуси, так как в этой стране около 97% ежегодно образующихся отходов захоранивается на полигонах и организованных свалках. Ежегодная эмиссия метана оценивается в размере порядка 100–200 млн м<sup>3</sup>. Реализованы проекты когенерации в городах Гродно, Гомель, Можейково [1, 2, 4, 5, 8–11].

Площадь свалочных полигонов в Российской Федерации составляет около 15 тыс. га. Только в столичном регионе страны ежегодно образуется около 20 млн м<sup>3</sup> ТБО, из которых 96,5% вывозится на полигоны для захоронения. Учитывая, что с 1 га полигона в течение года можно собрать около 1 млн м<sup>3</sup> биогаза, объем его производства мог бы составить внушительную цифру — 15 млрд м<sup>3</sup>/год. Ежегодная эмиссия метана со свалок России оценивается в размере 1,1 млрд м<sup>3</sup> (788 тыс. т), что почти в два раза превышает его современное потребление в мире. При общем объеме потребления природного газа, равном 400–450 млрд м<sup>3</sup>/год, биогаз — возобновляемый источник энергии — позволил бы экономить природные ресурсы. К сожалению, в России, несмотря на огромные возобновляемые ресурсы углеводородных отходов, работ по промышленному освоению производства из них биогаза и энергии крайне недостаточно [1, 6].

В нашей стране в настоящее время существует ряд новых предприятий, занимающихся системами обращения со свалочным газом. Среди них можно назвать СЗАО «ТелДаФакс Экотех МН» (совместно с Германией), «Партнерство за чистый город» (совместно с Австрией), Международную академию наук экологии и безопасности жизнедеятельности. В 2004 г. по инициативе стран «Группы восьми» учреждено международное партнерство «Метан — на рынки». Членами партнерства являются Аргентина, Австралия, Канада, Китай, Индия, Италия, Япония, Мексика, Польша, Россия, Украина, Великобритания и США.

В целевой среднесрочной экологической программе города Москвы еще на 2003–2005 гг. в перечне мероприятий подпрограммы «Организация системы управления промышленными и бытовыми отходами» имеется этап «Внедрение системы сбора и утилизации биогаза на полигонах ТБО для выработки тепло- и электроэнергии на полигонах с целью получения доходов от экономики тепло- и электроэнергии на собственные нужды (компенсация эксплуатационных затрат на сбор и утилизацию биогаза)».

В Нижнем Новгороде разработан проект утилизации биогаза с Игумновского полигона

ТБО, который характеризуется высокой частотой возгораемости в теплый период года.

В Санкт-Петербурге ежегодно образуется около 5 млн м<sup>3</sup> ТБО, из которых около 80% захоранивается на трех действующих полигонах. Наиболее предпочтительным для утилизации биогаза является полигон ПТО-1 «Волхонский» — один из крупнейших в России. Расчеты показали, что ожидаемой эмиссии метана будет достаточно для работы тепловой электростанции мощностью 2000 кВт в течение 20–25 лет. Кроме того, на территории Ленинградской области имеется 55 организованных свалок, где ежегодно размещается около 1 млн м<sup>3</sup> ТБО. Несмотря на сравнительно небольшие объемы захоронения отходов, получение биогаза на ряде свалок может быть рентабельным благодаря высокой стоимости традиционного топлива [6].

В Караганде разработан проект «Создание системы сбора и утилизации биогаза на полигоне ТБО предприятия ОАО «РМУ КХ Октябрьского района». Предполагается, что биогаз будет использоваться для производства электроэнергии с помощью линейки газо-поршневых двигателей и генераторов. При наличии потребителя возможно квалифицированное использование тепловой энергии.

В рамках российско-датского проекта консалтинговой компанией КОВИ А/С разработано Техническое задание «Предварительные исследования для проекта совместной реализации установок по утилизации газов из органических отходов» на полигонах Южный, Северная Самарка, а также на полигонах Гатчины, Новгорода и Пскова.

Совместно с московско-голландской фирмой «Геополис» предприятие «Эко-Самара» разработало оригинальный проект по сбору и утилизации биогаза в Самаре на городском полигоне твердых бытовых отходов «Преображенка».

С января 1994 г. министерство экономики Голландии выделило ассигнования на реализацию российско-голландского проекта по удалению и обезвреживанию ТБО. Проект «Санитарное захоронение отходов с рекуперацией энергии в Московской области» осуществляется совместно голландской фирмой «Гронтмай» и российской фирмой «Геополис». В рамках проекта проводятся испытания по извлечению и утилизации биогаза на ряде полигонов ТБО. В качестве объектов для демонстрации возможностей биогазовой технологии с использованием оборудования, поставленного из Голландии, были выбраны два типичных полигона Московской области: полигон «Дашковка» в Серпуховском районе и полигон «Каргашино» в Мытищинском районе.

На пилотных полигонах ТБО был выбран вариант утилизации биогаза с получением электроэнергии. В настоящее время обе установки функционируют в опытно-промышленном режиме, вырабатывая по 80 кВт·ч электроэнергии каждая. Опыт их эксплуатации показал, что в российских условиях из 1 м<sup>3</sup> биогаза может быть выработано 1,3–1,5 кВт электроэнергии. Это означает, что при полном использовании запасов биогаза на полигонах может быть выработано от 260 до 300 кВт электроэнергии в час, что соответствует производству около 2500 МВт электроэнергии в год.

На полигоне ТБО г. Дмитрова реализован один из новейших проектов по внедрению системы сбора свалочного газа. На полигоне ТБО «Кучино» (вблизи г. Москвы) также внедрена технология получения биогаза из отходов в результате их микробиологического разложения. В качестве энергетического сырья генерируется 40 млн м<sup>3</sup> метана и 24 млн м<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>.

При существующих ценах на электроэнергию потенциальный доход от эксплуатации одной биогазовой установки на типичном полигоне Московской области может составить около 1,2 млрд руб. Однако современная финансовая ситуация и практика монопольного распределения электроэнергии заставляют сомневаться в возможности успешного поиска платежеспособного потребителя указанных объемов электроэнергии. Поэтому в сложившихся условиях целесообразно использовать часть выработанной электроэнергии для собственных нужд предприятия, эксплуатирующего полигон ТБО, а другую часть — для производства энергоемкой продукции хозспособом (например, выращивания рассады цветов или овощей в теплицах), что позволяет снизить себестоимость этой продукции и сделать ее конкурентоспособной в условиях рынка [1, 2, 4–6].

Коммерческое использование биогаза с полигонов ТБО в качестве энергетического топлива в определенной мере ограничивается высокой стоимостью природоохранного оборудования на энергогенерирующих установках. В составе отходящих газов мусоросжигательных заводов и биогаза с полигонов ТБО присутствуют практически одни и те же загрязняющие вещества. На мусоросжигательных заводах относительная стоимость природоохранного оборудования достигает 50% от стоимости завода. В случае биогаза этот процент будет намного выше, так как масштаб производства меньше, а физико-химические принципы газоочистки такие же.

Обычно применяемые системы очистки биогаза с полигонов ТБО предназначены только для



его кондиционирования перед применением. Как отмечается в рабочих материалах учебных курсов международной ассоциации по твердым отходам «Проектирование и эксплуатация полигонов для захоронения твердых отходов в странах с переходной экономикой», для очистки биогаза применяют только обезвоживание триэтиленгликолем и очистку от сероводорода с помощью его пропускания через паровоздушную смесь. Для осуществления рекомендуемых технологических процессов необходима энергия для работы компрессоров, насосов, приводов арматуры и др. в количестве 2,0–3,3 кВт·ч/кг очищаемого биогаза.

Биогаз можно использовать и как местный возобновляемый источник энергии. Например, полученную из собранного газа тепловую и электрическую энергию используют в административно-бытовых помещениях комплекса полигона ТБО, сортировочном цеху, а также на расположенных в непосредственной близости от полигона ТБО предприятиях с достаточно стабильным спросом на энергию (тепличные хозяйства, небольшие экопоселки,

некоторые производства, на которых требуется сушка, и др.). Такая схема вполне осуществима и экономически привлекательна. Однако коммерческое использование образующегося на полигонах ТБО биогаза в настоящее время в России практически не реализовано [3].

Говоря об экологической составляющей проектов по извлечению и использованию свалочного газа, необходимо отметить, что техническое использование свалочных газов обеспечивает сокращение ежегодных выбросов метана в десятки раз. Если это будет достигнуто, то произойдет стабилизация и даже снижение глобального содержания метана в атмосфере. Можно сказать, что реализация проектов по извлечению и использованию свалочного газа будет эквивалентна следующим мерам [14]:

- изъятию из дорожного движения на один год 33 млн автомобилей;
- лесопосадкам площадью 22,26 млн га;
- устранению выбросов 50 электростанций мощностью 500 МВт, работающих на каменном угле.

#### Литература

1. Бобович Б. Б., Рывкин М. Д. Твердые бытовые отходы – возобновляемый источник энергии – <http://www.sustainable-cities-net.org.ua/newtechshow.php?id=39>. – 2005.
2. Вронский В. А. Экология и окружающая среда. — М.: ИКЦ «МарТ»; Ростов н/Д: Издательский центр «Март», 2008. — 432 с.
3. Гонопольский А. М. К вопросу о рыночном использовании биогаза, образующегося на полигонах ТБО.
4. Гурвич В. И., Лившиц А. Б., Прыгов С. И. и др. Биогаз (БГ) полигонов ТБО — образование, распространение, обезвреживание // Экологический вестник Подмосковья. — 1999. — №1. — С. 25–28.
5. Гурвич В. И., Лифшиц А. Б. Добыча и утилизация свалочного газа (СГ) — самостоятельная отрасль мировой индустрии.
6. Масликов В. И. Энергетическое использование биогаза полигонов твердых бытовых отходов. – <http://www.baltfriends.ru/node/66>.
7. Мы и когенерация – Электронный журнал 2G Bio-Energietechnik. — <http://www.2g.rus-business.com/index.php>. — 2009.
8. Природный газ из «рукотворных» месторождений — <http://cnb.by/content/view/41/30/>.
9. Свиточ Н. А. Методы контроля за образованием и утилизацией биогаза. Потенциал энергии – <http://www.alfar.ru/smart/1/182/>.
10. Твердые бытовые отходы и проблемы их утилизации. — <http://energobaza.newmail.ru/Data/enr00019.htm>.
11. Шаймова А. М., Насырова Л. А. Разработка средозащитной технологии для обезвреживания полигонов твердых бытовых отходов. — [http://ecology.ostu.ru/index.php?option=com\\_content&task=view&id=194&Itemid=2](http://ecology.ostu.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=194&Itemid=2).
12. <http://www.bio-energetics.ru/4/istorija.html>.
13. <http://www.cogeneration.ru/>.
14. <http://www.methanetomarkets.ru/partnership/>.

A. S. Kuzminov, G. A. Smaga O. A. Savvateeva, S. P. Kaplina

### The Existing Status and Perspectives of Landfill Gas Energy Utilization

*An experience of industrially advanced countries in landfill gas utilization is presented. The data of European Biogas Association on the quantity of biogas gathering and utilization facilities in European countries is given. The status of landfill gas utilization in Ukraine, Belarus and Russia is analyzed. Projects on solid waste utilization and disposal and biogas utilization in Russian cities are described.*

**Keywords:** biogas utilization, landfill gas, solid waste, solid waste landfill.



## Разложение смазочно-охлаждающих жидкостей с использованием природных сорбентов

М. В. Бузаева, В. Т. Письменко, В. В. Козлова, Е. С. Климов  
Ульяновский государственный технический университет

*Методом спектрофотометрии проведено сравнение адсорбционной способности опоки, диатомита и цеолита по отношению к отработанным смазочно-охлаждающим жидкостям. Эффективность сорбентов уменьшается в ряду: опока, диатомит, цеолит. Определена доза сорбента для их разложения. Рассмотрена возможность термической регенерации сорбентов.*

**Ключевые слова:** опока, диатомит, цеолит, оптическая плотность, адсорбция, нефтепродукты, смазочно-охлаждающая жидкость.

Отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) являются одним из главных загрязнителей окружающей среды, поэтому вопрос об их утилизации стоит наиболее остро. СОЖ представляют собой коллоидно-дисперсные системы, для разделения которых на фазы используются различные методы. Наибольшее распространение на предприятиях машиностроения получили реагентные методы, суть которых заключается в обработке эмульсий электролитами. К недостаткам данных методов относится образование токсичных отходов, которые требуют дальнейшего обезвреживания, а полученная водная фаза требует дальнейшей очистки [1].

Одним из перспективных методов очистки сточных вод в широком диапазоне концентраций и ингредиентов является обработка их различными сорбционными материалами, в том числе природными [2]. Обладая развитой удельной поверхностью и хорошими адсорбционными свойствами, природные сорбенты в десятки раз дешевле и доступнее синтетических. Для усиления адсорбционной способности природные сорбенты обычно химически или термически модифицируются, однако для этого необходимо оценить их исходные свойства [3].

В данной работе проведена сравнительная оценка адсорбционных свойств природных сорбентов по отношению к нефтепродуктам и их способность к разложению СОЖ.

Для лабораторных исследований были взяты наиболее распространенные природные сорбенты — опока, диатомит и цеолит.

Для экспериментов брали СОЖ марки «Автокад». Отработанную СОЖ объемом 10 мл смешивали с рассчитанной навеской сорбента для получения фиксированной дозы сорбента,  $D_{\text{сорб}} = T : Ж$  (г/мл). За дозу сорбента принимается соотношение твердая фаза (сорбент, г) — жидкость (СОЖ, мл). Смесь перемешивали в течение 30 мин и отфильтровывали. Отбирали

1 мл фильтрата, разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1:100 для определения оптической плотности.

Оптическую плотность полученного раствора определяли спектрофотометрическим методом (КФК — 2МП,  $\lambda = 540$  нм, кювета 50 мм, сравнение с дистиллированной водой).

Анализ нефтепродуктов в водной фазе после разложения производился согласно методике ПНД Ф 14. 1:2. 5–95 на анализаторе нефтепродуктов АН-2.

Содержание ионов меди, железа и определение жесткости фильтрата проводили согласно стандартным методикам ПНДФ 14.1:2.48–96, ПНДФ Ф 14.1:2.50–96, ПНДФ Ф 14.1:2.98–97.

Оптическая плотность фильтрата является отражением концентрации нефтепродуктов в нем. В связи с этим эффективность разложения определяли по оптической плотности фильтрата, полученного после обработки СОЖ сорбентом.

Среда отработанной эмульсии щелочная,  $pH \approx 8$ . В этих условиях СОЖ практически не разлагается на всех исследуемых сорбентах. Поэтому все эксперименты проводили после подкисления СОЖ до  $pH = 7$  разбавленной азотной кислотой. Характер зависимости оптической плотности исходной и подкисленной СОЖ от дозы сорбента аналогичен, однако значения оптических плотностей в щелочной среде в 1,6 раз выше, чем в подкисленной.

Устойчивость эмульсии обусловлена наличием на ее поверхности адсорбированного слоя стабилизатора — ПАВ, а также гидратной оболочкой гидрофильных частиц. Разложение эмульсии на природных сорбентах связано с наличием в сорбенте активных центров, способных адсорбировать молекулы нефтепродуктов и изменять поверхностно-активное натяжение, что приводит к разрушению эмульсии. Активность центров зависит от состава и структуры

**Табл. 1. Доза сорбента и величина оптической плотности фильтра**

Доза сорбента, г/мл	Оптическая плотность		
	Опока	Диатомит	Цеолит
0,15	0,52	0,70	—
0,20	0,34	0,46	—
0,25	0,25	0,34	0,88
0,30	0,17	0,28	0,78
0,35	0,12	0,20	0,66
0,40	0,09	0,18	0,57
0,45	0,06	0,17	0,52
0,50	0,04	0,16	0,45
0,55	0,03	0,14	0,42
0,60	0,03	0,11	0,40

сорбентов, что проявляется в их сорбционных свойствах.

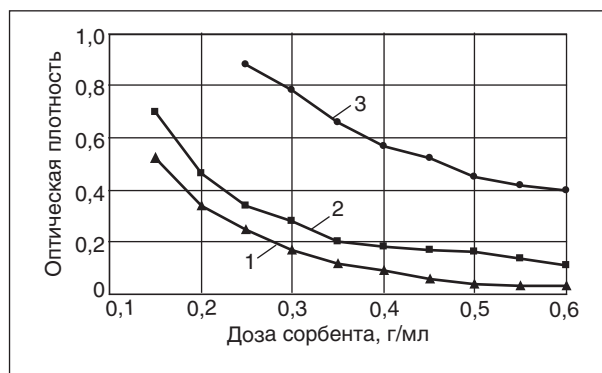
Результаты измерений оптической плотности фильтратов, полученных в результате разложения СОЖ на опоке, диатомите и цеолите, приведены в табл. 1.

Оптическая плотность фильтратов уменьшается с увеличением дозы сорбента. По уменьшению эффективности разложения сорбенты располагаются в ряду: опока – диатомит – цеолит. В случае цеолита даже при большой дозе сорбента разложение протекает в небольшой степени.

Динамика этих процессов наглядно отражается на графиках, приведенных на рисунке.

Анализ графических зависимостей оптической плотности фильтра от дозы сорбента позволяет определить оптимальную дозу сорбента для разложения СОЖ: опока,  $D_{\text{сорб}} = 0,40-0,45$ ; диатомит,  $D_{\text{сорб}} = 0,45-0,50$ ; цеолит,  $D_{\text{сорб}} = 0,6$ .

Фильтраты после обработки СОЖ оптимальными дозами сорбентов были проанализированы на содержание нефтепродуктов. При начальной



**Зависимость оптической плотности фильтра от дозы сорбента: 1 — опока; 2 — диатомит; 3 — цеолит**

концентрации нефтепродуктов 1640 мг/л концентрации на выходе следующие: опока — 32, диатомит — 46, цеолит — 88 мг/л.

На примере опoки была рассмотрена возможность извлечения из отработанной СОЖ ионов железа и меди. При этом степень извлечения меди составила 97,8%. При исходной концентрации ионов железа 6,8 и меди 53,7 мг/л содержание их на выходе составило 2,3 и 1,2 мг/л.

Для выяснения возможности вторичного использования отработанных сорбентов проводилась их термическая обработка при различных температурах. Оптимальная температура составила 800°С. Время обработки 1,5 ч.

На примере опoки показана возможность проведения 4 циклов регенерации с восстановлением сорбционных свойств сорбента от 86 до 30%. Результаты измерений оптической плотности фильтра при использовании регенерированного сорбента (два цикла регенерации) приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что оптическая плотность сорбента после его регенерации уве-

**Табл. 2. Зависимость оптической плотности фильтра от дозы регенерированного сорбента**

Доза сорбента, г/мл	Оптическая плотность		
	Исходная	1-я регенерация	2-я регенерация
0,20	0,34	0,51	0,68
0,25	0,25	0,37	0,52
0,30	0,17	0,28	0,41
0,35	0,12	0,19	0,33
0,40	0,09	0,14	0,26
0,45	0,06	0,12	0,21
0,50	0,04	0,08	0,17
0,55	0,03	0,06	0,13
0,60	0,03	0,06	0,13

личивается (сорбционная способность уменьшается). После первой регенерации сорбционная способность опоки восстанавливается в значительной степени, дальнейшие циклы регенерации приводят к уменьшению сорбционных свойств опоки.

Таким образом, по адсорбционной способности и активности к разложению отработанной СОЖ природные сорбенты располагаются в ряд: опока — диатомит — цеолит. Для разложения СОЖ наиболее перспективными являются опока и диатомит.

#### Литература

1. Булыжев Е. М., Худобин Л. В. Ресурсосберегающее применение смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке. — М.: Машиностроение, 2004. — 352 с.
2. Дистанов У. Г., Михайлов А. С., Конюхова Т. П. Природные сорбенты СССР. — М.: Недра, 1990. — 208 с.
3. Лисичкин Г. В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. — М.: Химия, 1986. — 556 с.

M. V. Buzaeva, V. T. Pismenko, V. V. Kozlova and E. S. Klimov  
**Decomposition of Cutting Fluids Using Natural Sorbents**

*A comparison of adsorptive capacity to used cutting fluids of gaize, diatomaceous earth and zeolite was conducted with the method of spectrophotometry. Sorbent efficiency decreases in a following range: gaize, diatomaceous earth, zeolite. A sorbent ratio, required for used cutting fluids decomposition, was determined. A possibility of sorbents thermal regeneration was considered.*

**Key words:** *gaize, diatomaceous earth, zeolite, transmission density, adsorption, oil products, cutting fluid.*

### Вниманию специалистов!

**И. М. Колесников**

#### КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

**В. А. Казарян**

#### ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

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

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

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

## Опыт заблаговременного извлечения метана из угольных пластов Карагандинского бассейна

К. С. Коликов, К. С. Кашапов, Ю. М. Иванов  
 Московский государственный горный университет,  
 Угольный департамент АО «АрселорМиттал Темиртау», г. Караганда,  
 ОАО «СУЭК-Кузбасс», г. Ленинск-Кузнецкий

*Рассмотрен опыт извлечения метана из неразгруженных угольных пластов в Карагандинском бассейне. Описано развитие данной технологии на полях действующих шахт. Представлены основные результаты по извлечению метана на полях действующих шахт Карагандинского угольного бассейна. Дана укрупненная экономическая оценка, подтверждающая целесообразность реализации данной технологии именно в условиях действующих шахт.*

**Ключевые слова:** газоносность, безопасность, добыча угля, дегазация заблаговременная, гидрорасчленение, проницаемость, эффективность, карагандинский угольный бассейн.

Угольные пласты отличаются низкой проницаемостью, которая не превышает  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  мД, поэтому необходимым условием извлечения метана из неразгруженных угольных пластов является искусственное увеличение их проницаемости. Необходимо подчеркнуть, что целью выполняемых работ являлось обеспечение безопасных условий добычи угля, а не добыча метана, эта особенность определяет сетку заложения скважин и другие специфические особенности технологии. Газоносность, как правило, составляет от 15 до 25 м<sup>3</sup>/т.

Базовым воздействием является гидрорасчленение угольных пластов, впервые выполненное под руководством проф. Н. В. Ножкина [1, 2]. Способ получил свое развитие в работах Ю. Ф. Васючкова [3], С. А. Ярунина [4] и др. Его отличительной особенностью от гидроразрыва является то, что в процессе воздействия раскрываются уже существующие в пласте трещины. В результате гидрорасчленения проницаемость угольного пласта повышается на 2–3 порядка.

Работы по данному направлению были начаты в Донецком и Карагандинском бассейнах в 1961 г. Первоначально работы акцентировались на снижении газоносности угольных пластов и газообильности горных выработок. В Карагандинском бассейне в основном гидрорасчленению подвергались пласты средней мощности и мощные на глубинах 330–500 м. В Донецком бассейне глубина залегания пластов достигала 950 м при преобладающей мощности до 1,5 м. Опыт работ, накопленный за этот период, показал, что после гидрорасчленения увеличение проницаемости происходит и при отсутствии откачки рабочей жидкости из пластов. Также было установлено, что гидрорасчленение не

только приводит к снижению газообильности и запыленности горных выработок, но и позволяет изменить характер напряженного состояния призабойной части пласта.

После 1973 г. одним из важнейших направлений стало снижение выбросоопасности. Специфическими требованиями являлись:

- глубокая дегазация угольных пластов и вмещающих пород;
- равномерная обработка на значительных площадях (до 150 м);
- обработка участков с мелкоамплитудными нарушениями;
- снижение способности угля и вмещающих пород к накоплению потенциальной энергии.

В ходе работ в зависимости от горно-геологических условий варьировались темпы и объемы закачки рабочей жидкости, в качестве которой, кроме воды, использовались растворы ПАВ и ХАВ, а также высоковязкие растворы.

За время испытаний, опытно-промышленной апробации и внедрения этого способа только в Карагандинском бассейне было обработано более 55 млн т запасов угля через 140 скважин на 10 шахтных полях. К настоящему времени в зонах гидрорасчленения добыто более 25 млн т угля.

В ходе работ выполнялся комплекс исследований в целях:

- установления механизма процесса гидрорасчленения;
- отработки технологии активного воздействия на пласт и освоения скважин;
- определения эффективности способа по снижению газоносности и выбросоопасности угольных пластов, газообильности очистных и подготовительных выработок;

- оценки изменения физико-механических свойств угля, газодинамического и напряженно-деформированного состояния массива, пластового давления;

- установления закономерностей газовыделения от времени и оценки возможного объема извлечения метана;

- разработки способов интенсификации газовыделения и методов диагностики скважин.

Для улучшения проникающей способности рабочей жидкости в поры и трещины применялись поверхностно-активные вещества (ПАВ) типа ДБ, ДС-10. При наличии в угле карбонатов для повышения пористости пласта применяется соляно-кислотная обработка массива.

В ходе внедрения способа прошли испытания различные технологические схемы воздействия (пневмообработка, пневмооттеснение, циклическое гидропневмовоздействие, воздействие с использованием сжиженного и газообразного азота, каскадное воздействие, самоподдерживающееся разрушение угля и ряд других). Радиус воздействия в основном составлял 120–140 м, в ряде случаев водопроявления отмечены на расстоянии до 400 м. Первоначально раскрываемые трещины закреплялись песком, в последующем была установлена возможность их сохранения за счет остаточных деформаций.

В зависимости от условий проведения гидрорасчленения использовались по двум схемам: комплексной и заблаговременной дегазации угольных пластов. Основная часть скважин использована на действующих горизонтах шахт по первой схеме — комплексной дегазации. Гидродинамическое воздействие в этом случае применяется для повышения проницаемости пластов с последующим извлечением метана через скважины гидрорасчленения и пластовые скважины. Продуктивность пластовых скважин в зонах комплексной дегазации возросла в 3–7 раз. По результатам ведения горных работ в зонах активного воздействия способ показал достаточно высокую эффективность. Срок освоения и эксплуатации скважин расчленения по этой схеме не превышает 1,5 года, съём метана в зонах комплексной дегазации достигал 7–9 м<sup>3</sup>/т, газообильность подготовительных выработок в зависимости от срока освоения была снижена на 30–70%, скорость их проведения увеличилась в 1,3–1,9 раза. На ряде участков подготовительные выработки по выбороопасным пластам проводились без локальных противовыбросных мероприятий. Дебит отдельных скважин в Карагандинском бассейне достигал 2–3 м<sup>3</sup>/мин, а срок их эффективной эксплуатации — 3–5 лет.

В особое направление выдвинулось физико-химическое воздействие на газоносные угольные

пласты для управления газовыделением угля, принципы которого разработаны проф. Ю. Ф. Васючковым. В практике широко применялась соляно-кислотная обработка массива.

С точки зрения добычи угольного метана наибольший интерес представляет заблаговременная дегазационная подготовка, при которой срок эксплуатации скважин должен составлять не менее 3–4 лет. Этому критерию в Карагандинском бассейне соответствуют всего пять участков на трех шахтных полях: на восточном крыле, юго-западном крыле, глубоких горизонтах шахты «Сокурская», на восточном крыле шахты им. В. И. Ленина и западном крыле ш. «Казахстанская», где было пробурено и обработано соответственно 3, 3, 16, 22 и 27 скважин. По горно-геологическим и технологическим условиям среди этих объектов следует выделить четыре группы: I — ш. им. Ленина (скв. №1–14) и на восточном крыле ш. «Сокурская» (скв. №98 и 99); II — на восточном крыле (скв. №8) и юго-западном крыле (скв. №1–3) ш. «Сокурская»; III — на глубоких горизонтах ш. «Сокурская» (скв. №12–27); IV — ш. им. В. И. Ленина (скв. № 15–22) и ш. «Казахстанская» (скв. № 23–50).

Для первой и второй группы глубина залегания обрабатываемых пластов не превышала 450–480 м. В первой группе обрабатывался один мощный пласт, во второй — свита пластов. В третьей группе глубина залегания пластов более 550 м, достигает 700–800 м. Обрабатывалась свита пластов. В четвертой группе обрабатывался один мощный пласт (6–8 м) при глубине залегания от 450 до 750 м.

На объектах первой и второй группы (глубина залегания до 500–550 м) были получены стабильные, положительные результаты. Так, на юго-западном крыле шахты «Сокурская» объём извлечения метана через скважины гидрорасчленения №1 и 2 составил соответственно 1,38 и 1,6 млн м<sup>3</sup>, а съём — 3,3 и 3,8 м<sup>3</sup>/т. Следует отметить, что из-за преобладавшей в то время тенденции к комплексному способу дегазации не обеспечивались максимальные сроки освоения скважин гидрорасчленения и в дальнейшем зоны некоторых из них были обурены пластовыми скважинами (скв. №1, 2, 98). С учетом извлечения пластовыми скважинами съём метана достигал 8–9 м<sup>3</sup>/т. На шахте им. В. И. Ленина через 13 скважин (скв. №14 была подрезана горными работами) за 7 лет эксплуатации было извлечено более 18 млн м<sup>3</sup> метана при концентрации 95–98%. Максимальный объём извлечения из одной скважины составил 2,9 млн м<sup>3</sup>. На объектах третьей группы — глубоких горизонтах шахты «Сокурская» — получены низкие результаты. Так, дебит большинства скважин был в 4–6 раз



ниже дебита скважин на шахте им. В. И. Ленина, соответственно снизился и суммарный объем извлечения. Еще более низкие показатели по съему метана с тонны запасов. На наш взгляд, этот результат явился следствием, во-первых использования технологии гидрорасчленения без закрепления трещин, во-вторых, нарушений технологии обработки и освоения скважин.

Скважины четвертой группы обеспечили съем метана от 2 до 7 м<sup>3</sup>/т.

Максимально достигнутые дебиты составляют 4–5 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Средний дебит — 700–1500 м<sup>3</sup>/сут. Срок службы скважин — 7–10 лет. На отдельных скважинах газовыделение отмечалось через 15 лет после гидрорасчленения даже при отсутствии освоения скважин в последние 5–6 лет. Аналитическое решение задачи газовыделения из неразгруженного угольного пласта в зонах гидродинамического воздействия показывает, что потенциальный объем извлечения составляет 50–60% от содержащегося в угле метана.

Основными направлениями развития способа являлись:

- снижение затрат на его реализацию;
- сокращение времени дегазации пластов в условиях действующих горизонтов шахт;
- собственно заблаговременная дегазационная подготовка и предотвращение внезапных выбросов угля и газа;
- совершенствование технологии воздействия.

Однако с углублением горных работ данному способу, как и другим способам дегазации, присуще снижение эффективности.

С увеличением глубины залегания пласта увеличивается смыкание трещин, устойчивость которых зависит также от вида рабочего агента (жидкость или газ) и его состава.

Одной из актуальных задач, возникающих при освоении скважин гидрорасчленения, является интенсификация газовыделения в процессе освоения скважин. Для этого в бассейне использовались следующие способы: промывка скважин и прискважинной зоны пласта; дополнительная перфорация обсадной колонны; закачка водопесчаной смеси; пневмооттеснение; циклическая пневмообработка, повторное гидровоздействие и ряд других. Эффективность применявшихся способов интенсификации изменялась в очень широких пределах. Это являлось следствием того, что отсутствовало выявление причин низкого газовыделения.

Достаточно широко скважины гидрорасчленения использовались для дегазации выработанного пространства после их подсечения очистным забоем. При этом объем извлекаемого

газа был несколько выше, чем у традиционных вертикальных скважин для дегазации выработанного пространства, как правило, за счет более высокой устойчивости обсадной колонны, обеспечивающей время их продуктивной работы по извлечению метана из куполов обрушения до 350 суток после подсечения очистным забоем. Концентрация метана на этом этапе составляет в основном 55–60%.

По результатам эксплуатации скважин на поле шахты им. Ленина были оценены затраты на извлечение метана при заблаговременной дегазационной подготовке, для чего разделены капитальные и эксплуатационные затраты.

В качестве капитальных были выделены затраты на:

- сооружение скважин;
- сооружение поверхностного комплекса;
- собственно гидрорасчленение.

К эксплуатационным были отнесены затраты на:

- освоение скважин;
- интенсификацию газовыделения.

При определении приведенных затрат величина капитальных затрат определялась с учетом фактора времени по формуле сложных процентов.

Для условий шахты им. Ленина удельные приведенные затраты составляли 0,093 руб./м<sup>3</sup> (в ценах 1990 г.). При извлечении метана традиционными способами дегазации затраты на извлечение 1 м<sup>3</sup> метана составляли 0,04–0,07 руб./м<sup>3</sup>.

Заблаговременная дегазационная подготовка оказывает значительное влияние на технико-экономические показатели ведения подготовительных забоев, очистных участков и шахты в целом. В общем случае выделяют две группы источников получения экономического эффекта: прямая и косвенная.

К первой группе относятся:

- сокращение объемов проведения подготовительных выработок;
- обеспечение безопасных условий ведения горных работ;
- получение кондиционного метана, пригодного к использованию.

Ко второй группе относятся:

- увеличение нагрузки на очистной забой за счет снижения метановыделения в рабочее пространство;
- увеличение скорости и снижение трудоемкости проведения подготовительных выработок;
- снижение выбросов вредных веществ при утилизации шахтного метана.

Так, например, в результате снижения газосодержимости и выбросоопасности в зоне заблаговременной дегазации подготовка запасов угля на

восточном крыле пласта d<sub>6</sub> ш. им. В. И. Ленина осуществлена одиночными выработками. Вне зоны заблаговременной дегазации — парными. Таким образом, объем проведения подготовительных выработок снижен на 2500 м, что обеспечило величину экономического эффекта в размере 3,2 млн долл., при общих затратах на осуществление с учетом временного фактора — 2,2 млн долл. Экономический эффект от увеличения нагрузки всего на 20% превышает 4,5 млн долл., однако при достигнутом съеме метана нагрузка по газовому фактору может быть увеличена на 40–45%.

Кроме того, следует отметить, что экономический эффект от повышения нагрузки на очистной забой в несколько раз превосходит стоимость извлекаемого газа, а извлечение газа может осуществляться и после отработки угольного пласта из разгруженного углепородного массива. В этом случае снижается концентрация метана в газе (до 50–70%), но его объемы сопоставимы с объемами извлечения из неразгруженных угольных пластов.

Реализация проектов по извлечению метана газовыми компаниями на полях действующих шахт связана с решением комплекса проблем юридического характера. Но необходимо подчеркнуть, что их решение обеспечивает получение экономического эффекта принципиально иного размера, что наглядно подтверждают данные, приведенные в таблице. Следует отметить, что оценка выполнена при условии достижения объемов извлечения метана из одной скважины на уровне 15 млн м<sup>3</sup> в варианте добычи и 1,5 млн м<sup>3</sup> в варианте заблаговременной дегазации. Для извлечения 15 млн м<sup>3</sup> метана при сроке функционирования скважины 5 лет средний дебит должен составлять около 6 м<sup>3</sup>/мин, что в условиях угольных пластов отмечается только на отдельных скважинах и связано с горно-геологическими особенностями. В то же время извлечение

**Сопоставление экономических показателей заблаговременной дегазации и добычи метана из угольных пластов (на одну скважину)**

Показатель	ЗДП	Добыча
Увеличение нагрузки на очистной забой, млн у.е.	2,2	—
Сокращение объема подготовительных выработок*, млн у.е.	до 0,4	—
Реализация метана (60 у.е./1000 м <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> ), млн у.е.	0,09	0,9
Сокращение выбросов ПГ*, млн у.е./ (тыс. т CO <sub>2</sub> )	0,18/(18)	до 0,23/(23)
Итого	2,87	0,32

\* Возможные статьи дохода.

1,5 млн м<sup>3</sup> при заблаговременной дегазации является достигнутым показателем.

Величина экономического эффекта от повышения нагрузки на очистной забой определена также для фактически достигнутых величин в 25–40%, которые были ограничены спросом на уголь. При этом достигнутый съем метана обеспечивает возможность увеличения нагрузки на 50–80%.

Принципиальная разница при оценке величины сокращения выбросов парниковых газов определяется тем, что при дегазации весь извлеченный и использованный метан подпадает под действие Киотского протокола, а при добыче метана снижение выбросов парниковых газов определяется только более низкими удельными выбросами на единицу вырабатываемой энергии.

Таким образом, несмотря на проблемы согласования работ между двумя недропользователями, вариант заблаговременной дегазации на полях действующих шахт имеет перспективу и представляет несомненный экономический интерес.

*Литература*

1. Ножкин Н. В. Опыт предварительной дегазации угольного пласта использованием способа направленного гидравлического расчленения пласта применительно к условиям пласта «Верхняя Марианна» Карагандинского угольного бассейна. Дисс. на соиск. уч. степ. к-та техн. наук. — М.: МГИ, 1963. — 370 с.
2. Ножкин Н. В. Заблаговременная дегазация угольных месторождений. — М.: Недра, 1979. — 271 с.
3. Васючков Ю. Ф. Физико-химические способы дегазации угольных пластов. — М.: Недра, 1986. — 255 с.
4. Ярунин С. А. Разработка метода гидрорасчленения выбросоопасных угольных пластов. Дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. — М.: МГИ, 1982. — 436 с.

K. S. Kolikov, K. S. Kashapov and Yu. M. Ivanov

**An Experience of Preliminary Methane Recovery from Coal Beds of Karaganda Basin**

*An experience of methane recovery from undeveloped coal beds in Karaganda basin is concerned. The development of this technology in fields of operating mines is described. The main results of methane recovery from the fields of operating mines of Karaganda coal basin are presented. Integrated economic assessment, which has proved advisability of realization of the technology involved exactly in conditions of operating mines, is given.*

**Key words:** gas content, safety, coal production, preliminary degassing, hydro-dissection, permeability, efficiency, Karaganda coal basin.

## Изучение электромагнитной совместимости конденсаторных установок в системе электроснабжения ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» при наличии высших гармоник

И. В. Павлов, О. А. Дружинин, Д. А. Скакунов,  
В. П. Твердохлебов, Ф. А. Бурюкин  
ОАО «Ачинский НПЗ ВНК», г. Ачинск, Красноярский край

*При осуществлении компенсации реактивной мощности с помощью конденсаторных установок из-за наличия высокого уровня высших гармоник напряжения и тока возникает опасность перегрузки конденсаторных батарей вследствие явлений резонанса. Кроме этого, необходимо учитывать влияние высших гармоник на изменение компенсирующей способности конденсаторных батарей и на работу устройств автоматического управления мощностью конденсаторных установок.*

**Ключевые слова:** трансформаторные подстанции, конденсаторные установки, несинусоидальное напряжение, реактивная мощность

Эксплуатация высокотехнологичных предприятий, содержащих сложные системы электроснабжения, требует своевременного предотвращения возможных простоев оборудования и, как следствие, предупреждения аварийных ситуаций. Для получения достоверной информации о причинах производственных неполадок в 2008 году было проведено энергетическое обследование ОАО «Ачинский НПЗ ВНК». В результате отмечен достаточно высокий уровень несинусоидальности напряжения. Компенсация реактивной мощности на предприятии осуществляется конденсаторными батареями напряжением 0,4 кВ и 6 кВ, установленными на соответствующих распределительных трансформаторных подстанциях (РТП) и подключенными к трансформаторам комплектных трансформаторных подстанций (КТП). Низковольтные компенсирующие устройства снабжены автоматическими регуляторами фирмы Lovato. В период эксплуатации установок периодически фиксировалось отключение конденсаторных батарей из-за нарушений теплового режима и перегрузок по току (в отдельных случаях ток конденсатора превышал номинальный более чем в 2 раза).

Исследования режимов работы конденсаторных установок (КУ) показали, что загрузка конденсаторных батарей зависит от мощности подключенного КУ и понижающего трансформатора 6/0,4 кВ. Отмечено наличие дополнительного искажения формы кривой напряжения на шинах 0,4 кВ при изменении мощности КУ. На рис. 1 показана зависимость кратности тока загрузки батареи от подключаемой мощности КУ (мощность понижающего трансформатора — 1000 кВА,  $U_k = 5,6\%$ ) [1].

Выявлено, что причиной перегрузки конденсаторов является возникновение резонансных режимов при определенных соотношениях между емкостными сопротивлениями конденсаторов и индуктивными сопротивлениями понижающих трансформаторов 6/0,4 кВ.

Явный источник искажений напряжения питающей сети обнаружен не был, поскольку в системе электроснабжения Ачинского НПЗ отсутствуют мощные нелинейные нагрузки, кроме статических преобразователей частоты. Однако в спектре напряжения постоянно присутствуют 5, 7, 11, и 13-я гармонические составляющие, из которых явно выражены 5-я и 7-я. Условием резонанса напряжений в данной схеме является равенство нулю входного сопротивления подстанции со стороны сети 6 кВ.

В таблице приведены значения мощностей КУ, соответствующих наибольшей загрузке конденсаторов, а также резонансная частота и параметры понижающих трансформаторов для различных подстанций.

Из данных, представленных в таблице, видно, что перегрузка батарей происходит

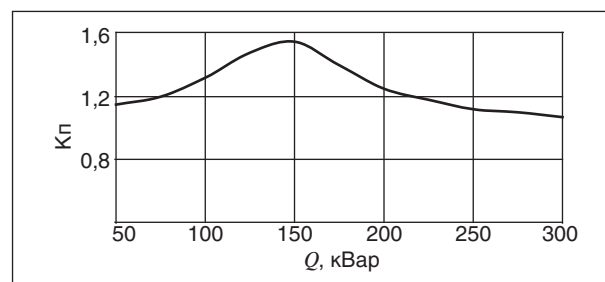


Рис. 1. Зависимость кратности тока загрузки батареи от подключаемой мощности

Основные рабочие характеристики конденсаторных установок

№ КТП подстанции РТП-1	Параметры трансформатора		Мощность КУ, кВар	Резонансная частота, Гц	Кратность перегрузки по току
	$S_{\text{ном}}$ , кВА	$U_k$ , %			
КТП-1	1000	6,2	150	370	1,18
КТП-2	1000	5,9	220	335	1,57
КТП-3	1000	5,6	445	245	1,44

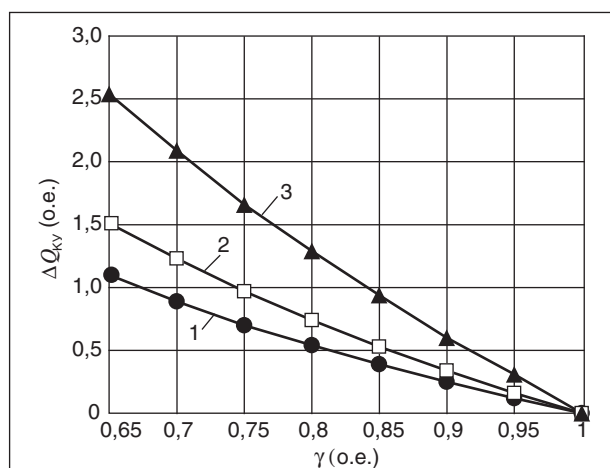


Рис. 2. Зависимость изменения компенсирующего эффекта конденсаторных батарей от уровня несинусоидальности: 1 —  $\cos\varphi_1 = 0,6$ ; 2 —  $\cos\varphi_1 = 0,7$ ; 3 —  $\cos\varphi_1 = 0,8$

вследствие резонансных явлений на частотах 5-й (250 Гц) и 7-й гармоник (350 Гц).

Следует отметить, что в данной ситуации применение автоматических регуляторов компенсации КУ дает отрицательный эффект, поскольку в процессе регулирования возникают значительные перегрузки и нарушения теплового режима, приводящие к отключению КУ.

На основании результатов проведенных исследований проблема компенсации реактивной мощности в ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» в настоящее время решена следующим образом: мощность конденсаторных батарей перераспределена по секциям 0,4 и 6 кВ с учетом смещения зон резонанса в область 8-й и 9-й гармоник, наличие которых в спектре питающего напряжения не обнаружено. Регулирование КУ осуществляется с учетом отстройки от резонанса на частотах 5-й и 7-й гармоник. Перечисленные мероприятия обеспечивают нормальную работу КУ в течение длительного времени.

При обследовании режимов конденсаторных батарей в условиях несинусоидального напряжения возникает необходимость производить оценку снижения компенсирующего эффекта батарей конденсаторов, вызванного усилением уровня несинусоидальности питающего напря-

жения и тока нагрузки при ее подключении. Как показано в [2], снижение компенсирующего эффекта конденсаторной батареи при повышении коэффициента мощности нагрузки со значения ( $\cos\varphi_{\text{H1}}$ ) до значения ( $\cos\varphi_{\text{H2}}$ ) проявляется в необходимости установки дополнительной мощности КУ ( $\Delta Q_{\text{кв}}$ ), зависящей от коэффициента  $\gamma$ , характеризующего уровень несинусоидальности напряжения и тока нагрузки:

$$\gamma = \frac{U_1 \cdot I_{1H}}{U^* \cdot I_H^*}, \quad (1)$$

где  $U_1, I_{1H}$  — действующие значения напряжения и тока нагрузки первой гармоники;  $U^*, I_H^*$  — действующие значения напряжения и тока нагрузки с учетом высших гармоник:

$$U^* = \sqrt{\sum_{i=1}^n U_i^2}, \quad (2)$$

$$I_H^* = \sqrt{\sum_{i=1}^n I_{Hi}^2}. \quad (3)$$

Если обозначить  $Q_{\text{кв}}$  реактивную мощность КУ, необходимую для увеличения коэффициента мощности со значения ( $\cos\varphi_{\text{H1}}$ ) до значения ( $\cos\varphi_{\text{H2}}$ ), то с учетом несинусоидальности напряжения и тока нагрузки отношение, приведенное ниже, характеризует снижение компенсирующего эффекта конденсаторных батарей в условиях несинусоидальности:

$$K_Q = \frac{\Delta Q_{\text{кв}}}{Q_{\text{кв}}} = \frac{\text{tg}[\arccos(\gamma \cos\varphi_1)] - \text{tg}\varphi_1}{\text{tg}\varphi_1 - \text{tg}\varphi_2}. \quad (4)$$

На рис. 2 представлены зависимости величины  $\Delta Q_{\text{кв}}$  от коэффициента  $\gamma$  для разных значений исходного  $\text{tg}\varphi_1$  и нормативного значения  $\text{tg}\varphi_2 = 0,4$ .

Таким образом, анализ полученных результатов исследований показывает, что при высоком уровне несинусоидальности компенсацию реактивной мощности целесообразно осуществлять при помощи конденсаторных батарей только в случае низких исходных значений  $\cos\varphi_{\text{H1}}$  (при  $\cos\varphi_{\text{H1}} < 0,7$ ). При  $\cos\varphi_{\text{H1}} > 0,7$  следует либо увеличивать установленную мощность батарей конденсаторов, либо принимать меры по уменьшению уровня высших гармоник. Проведение

этих мероприятий на Ачинском НПЗ производится на основании технико-экономического

расчета с учетом возможности возникновения резонансных явлений.

### Литература

1. Железко Ю. С. Компенсация реактивной мощности в сложных электрических системах. — М.: Энергоиздат, 1981. — 197 с.
2. Маркман Г. З. О снижении компенсирующего эффекта батарей косинусных конденсаторов при наличии высших гармоник // Известия Томского политехнического университета. — 1976. — Т. 295.

I. V. Pavlov, O. A. Druzhinin, D. A. Skakunov, V. P. Tverdokhlebov and F. A. Buryukin  
**Study on Electromagnetic Compatibility of Capacitor Units in a Power Supply System of JSC Achinsk Refinery at Presence of Higher Harmonics**

*While performing reactive power compensation using capacitor units because of high level of higher harmonics of current and voltage, danger of bank of capacitors overwork takes place in consequence of resonance conditions. Furthermore, influence of higher harmonics on change of reactivity worth of bank of capacitors should be considered. Also account must be taken of influence of higher harmonics on performance of automatic devices meant for power of bank of capacitors control.*

**Key words:** transformer substation, capacitor units, nonsinusoidal voltage, reactive power.

### Вниманию авторов!

## Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) и список ключевых слов на русском и английском языках.

2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписочные подписи.

3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата А4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.

4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата А4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.

5. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.

6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.

7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.

8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться Международной системы единиц СИ.

9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.

10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.

11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.



## Оборудование нового поколения для паротеплового воздействия на нефтяные пласты с целью повышения их нефтеотдачи

В. А. Моисеев, В. Г. Андриенко, Ю. Н. Клокотов, Ю. В. Петров

ЗАО «КОМПОМАШ-ТЭК», ОАО «Подольский машиностроительный завод»

*Для повышения нефтеотдачи пластов с тяжелыми высоковязкими нефтями глубокого залегания, свыше 1000–2000 м, разработан новый парогенератор с закритическими параметрами закачиваемого пара (с давлением свыше 30 МПа и температурой до 500°С) и создана на основе оксида кремния и оксида алюминия со специальными добавками опытная эффективная теплоизоляция труб, узлов и деталей для нагнетательных и добывающих скважин. Это позволит за счет снижения в 8–10 раз тепловых потерь повысить в 2 и более раз проницаемость пара в призабойную зону. Предлагаемая мобильная парогенераторная установка производительностью до 10 т/ч сухого закритического пара в комплексе с теплоизолированным скважинным оборудованием обеспечит увеличение нефтеотдачи до 60–70% на трудноизвлекаемых залежах нефти.*

**Ключевые слова:** новый парогенератор, пар с закритическими характеристиками, высокоэффективная теплоизоляция скважинного оборудования.

Состояние сырьевой базы нефтедобывающей отрасли России в настоящее время характеризуется значительным ухудшением структуры запасов нефти. Ввиду истощения легкоизвлекаемого углеводородного сырья возникла проблема, как в России, так и в зарубежных странах, поддержания сложившихся темпов добычи нефти. В то же время Россия обладает значительными запасами тяжелых высоковязких нефтей (9 млрд т), что является важным резервом увеличения сырьевой базы.

В связи с этим во всех нефтедобывающих странах, в том числе и в России, интенсивно ведутся работы по увеличению нефтеотдачи и добычи тяжелых высоковязких нефтей. Одним из эффективных направлений решения указанной проблемы является освоение трудноизвлекаемых запасов нефти с применением технологии паротеплового воздействия на нефтяные пласты.

Учитывая, что часть залегающих пластов с высоковязкой нефтью, расположенных в Республике Коми, Волго-Уральском и Западно-Сибирском бассейнах, находится на глубинах, превышающих 1000–2000 м, и использование термических методов из-за повышенных тепловых потерь не эффективно, возникает необходимость создания парогенераторных установок с закритическими параметрами производимого пара и организации выпуска термостойкого внутрискважинного термо- и теплоизолированного оборудования (термоизолированные трубы и

пакерующие устройства, специальные компенсаторы температурных удлинений, теплоизолированные устройства и др.).

Особенно это важно, когда в геологическом разрезе имеются породы вечной мерзлоты.

**Проведенный анализ тепловых методов воздействия на нефтяные пласты, как в России, так и в зарубежных странах, показал следующее:**

1. В основном применяются два метода воздействия на пласт: закачка теплоносителей (горячей воды, пара, горячего газа) и внутрипластовое горение.

2. Наиболее широкое применение получила закачка теплоносителей в нефтяной пласт, как отдельных компонентов, так и в различных сочетаниях: горячая вода с паром; горячая вода с инертными газами; пар с водой; пар с газами.

При этом используются надземные и внутрискважинные парогенераторы различной производительности (до 75 т пара в час) с давлением в основном до 12,0 МПа и температурой до 300°С, кроме канадских, где температура воздействия доходит до 400°С.

3. Внутрипластовое горение имеет ограниченное применение, так как процессы горения топлива и парогазообразование при этом плохо управляемые.

Электрические парообразователи имеют ограниченное применение из-за отсутствия на промыслах значительного объема электроэнергии и высоких цен на электроэнергию, включая

топливо, используемое в передвижных электростанциях.

Изучив опыт работы парогенераторов, используемых при добыче тяжелых, высоковязких нефтей на месторождениях Республик Коми, Татарстан и Удмуртии, а также в Канаде, специалисты ЗАО «КОМПОМАС-ТЭК» и ОАО «Подольский машиностроительный завод» пришли к выводу, что для обеспечения рентабельного повышения нефтеотдачи пластов требуется:

- производительность мобильного парогенератора должна быть не менее 10 т закачиваемого пара в час при температуре до 400°C и выше и давлении свыше 30 МПа (с возможностью их регулирования);
- для образования пара желательно использовать воду, с существующих водоемов, и иметь возможность обеспечивать соответствующую подготовку;
- управление работой комплекса оборудования должно быть автоматизированным;
- для закачки пара в нагнетательные и добывающие скважины комплекс оборудования должен быть исполнен в мобильно-передвижном исполнении.

В ходе разработки комплекса оборудования для паротеплового воздействия на нефтяные пласты учтен опыт существующих парогенераторных установок, а также высказанные замечания и предложения специалистов ОАО «Зарубежнефть» и ОАО «РМНТК» «Нефтеотдача».

В разработанный комплекс оборудования входят два компактных блока оборудования полной заводской готовности, размещаемых в утепленных и отапливаемых боксах (контейнерах) транспортного авто- и железнодорожного габаритов, эксплуатация которых возможна при температуре окружающей среды  $\pm 50^\circ\text{C}$ .

Первый блок — парогенераторный, представляющий общую раму, на которой установлены: вертикально-прямоточный, водотрубный паровой котел с дымовой трубой; укрытие с насосом питательным; устройство для подогрева сырой воды; щит автоматики и сигнализации (рис. 1).

Второй блок водоподготовки представляет утепленный бокс с размещенным в нем на основании технологическим оборудованием, обеспечивающим высокую степень очистки воды, поступающей из водоемов (озер, рек, водохранилищ и др.), согласно требованиям к паровым котлам, производящим пар с критическими параметрами (рис. 2).

Блоки размещаются и закрепляются на двух разработанных передвижных платформах-прицепах, которые могут перемещаться с помощью автотракторной техники. Для транспортирования блока парогенератора паровой котел с дымовой трубой демонтируются, укладываются на трейлер и доставляются к месту эксплуатации, где котел и дымовая труба устанавливаются на раму-основание в проектное положение. При доставке блоков к месту паровой обработки не-

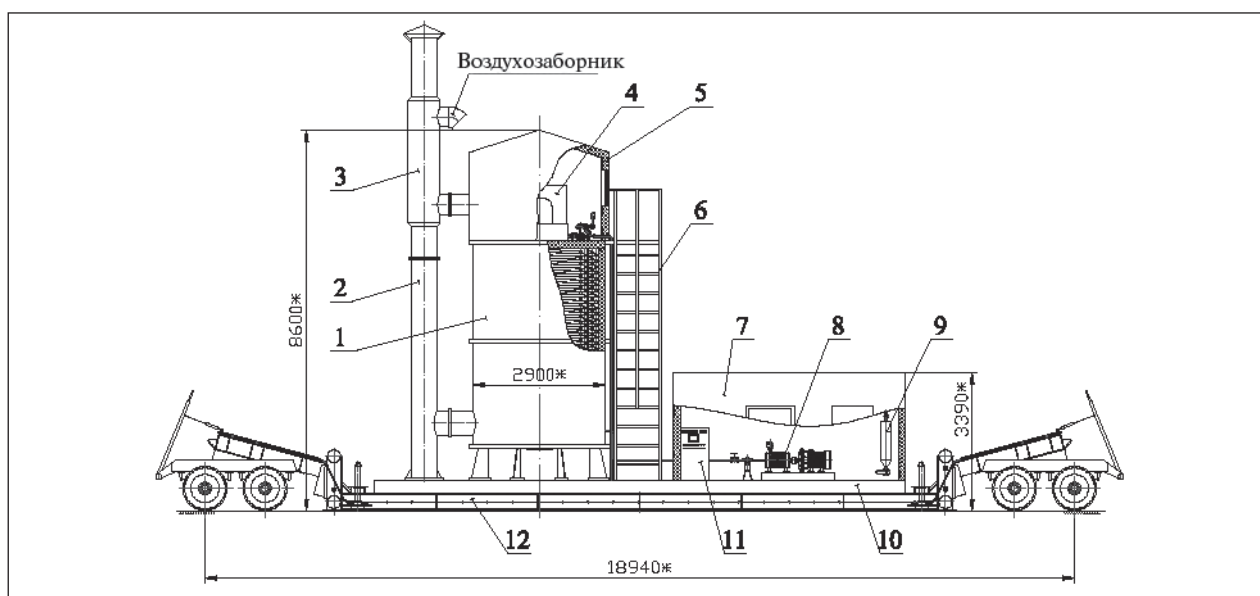


Рис. 1. Блок парогенератора, входящий в комплекс оборудования для паротеплового воздействия на нефтяные пласты: 1 — котел паровой; 2 — труба дымовая; 3 — подогреватель воздуха; 4 — горелка газовая; 5 — укрытие горелки; 6 — лестница; 7 — укрытие насоса; 8 — насос питательный; 9 — устройство для подогрева сырой воды; 10 — рама-основание парогенератора; 11 — щит автоматики и сигнализации; 12 — передвижная платформа-прицеп

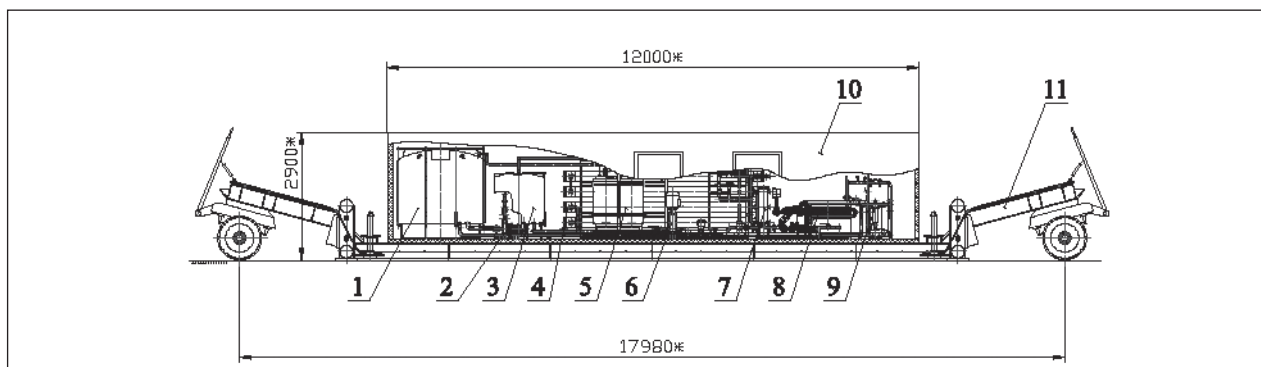


Рис. 2. Блок водоподготовки комплекса оборудования для паротеплового воздействия на нефтяные пласты: 1 — емкость очищенной воды; 2 — насос подачи очищенной воды; 3 — емкость моющего раствора; 4 — установка мембранная; 5 — емкость реагентов; 6 — насос мембранной установки; 7 — фильтр барьерный; 8 — теплообменник; 9 — фильтр промывной; 10 — блок-контейнер; 11 — передвижная платформа-прицеп

фтяных скважин, платформы-прицепы вместе с блоками (блоки не разгружаются), с помощью собственных домкратов, опускаются на подготовленное основание, песчано-гравийную подушку с уложенными дорожными плитами или на фундаментные блоки с проветриваемым подпольем. Комплекс оборудования может оставаться на колесах в течение всего периода парового воздействия на скважину, что исключает устройство трудоемких свайных фундаментов в условиях вечной мерзлоты.

Компоновочные решения по размещению двух блоков в районе кустов скважин показаны на рис. 3.

Для обеспечения на выходе комплекса оборудования паротеплового воздействия на нефтяной пласт закритических характеристик образующегося пара (давление пара свыше 30 МПа, температура пара до 500°C), компактного в мобильном исполнении, были приняты следующие новые конструктивные решения:

- по блоку парогенератора: в паровом котле применены для поверхностей нагрева спиральные змеевики из аустенитовых труб 36×7. Спиральные змеевики конвективной поверхности изготавливаются из труб, специально подобранных по диаметру, и подключены по воде и дымовым газам параллельно. Змеевики радиационной

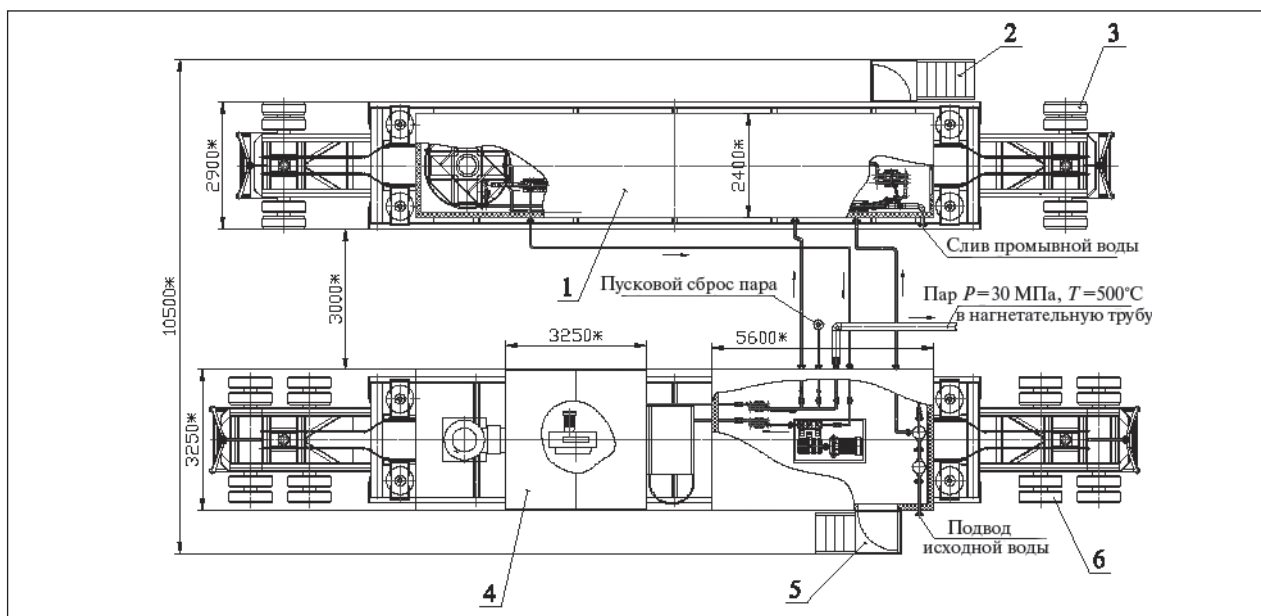


Рис. 3. Компоновочная схема комплекса оборудования для паротеплового воздействия на нефтяные пласты: 1 — блок водоподготовки; 2 — входная площадка блока водоподготовки; 3 — передвижная платформа-прицеп блока водоподготовки; 4 — блок парогенератора; 5 — входная площадка блока парогенератора; 6 — передвижная платформа-прицеп блока парогенератора

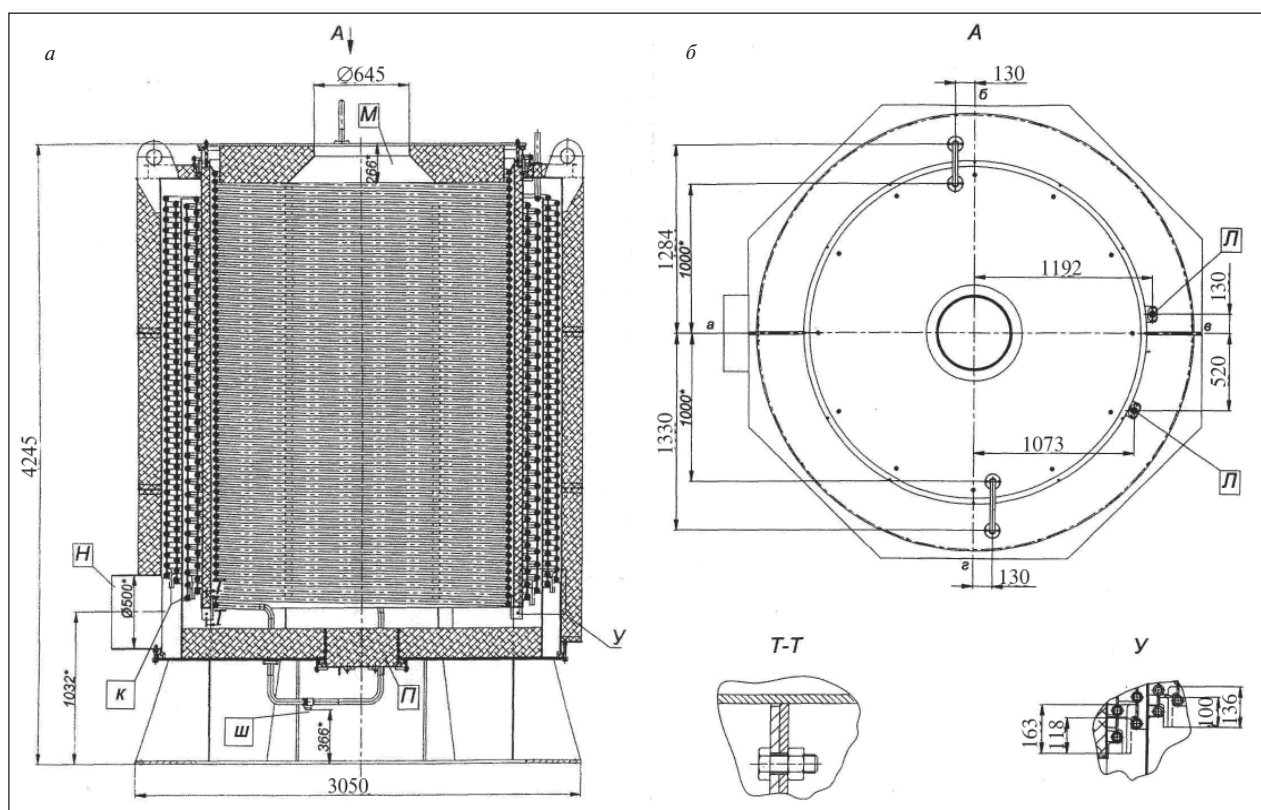


Рис. 4. Схема конструктивная прямоточного трубного парового котла вертикального размещения в разрезе: Н — выход дымовых газов; М — место установки горелки; П — паз; Ш — дренаж; К — вход воды; Л — выход пара; б — вид сверху парового котла

части выполнены трехзаходными. Каждая труба конвективной части соединяется перепускной трубой с одним из заходов радиационной части (рис. 4).

Все это обеспечивает вокруг трубных узлов парообразования равномерное распределение температурного поля при сжигании используемого топлива и способствует увеличению КПД паротеплового воздействия на 10–15%, в сравнении с горизонтальным размещением, а также позволяет компактно размещать основное и вспомогательное оборудования на одном основании с размерами в плане: длина 12 м и ширина 2,4 м (см. рис. 1);

- по блоку водоподготовки: применены специальные барьерные фильтры, мембранная установка и электромагнитное оборудование противонакипного и антикоррозионного действия, что позволяет технологично очищать исходную воду до требуемых значений при компактном размещении указанного оборудования в одном контейнере с размерами: длина 12 м; ширина 2,4 м; высота 2,5 м.

Блок водоподготовки обеспечивает качество питательной воды: кремнекислота (в пере-

счете на  $\text{SiO}_2$ ) — не более 20 мкг/дм<sup>3</sup>; удельная электропроводность — не более 0,1 мкСм/см, рН — 8,5–9,1.

Основные рабочие параметры комплекса оборудования при паротепловом воздействии на нефтяные пласты приведены в табл. 1.

Для закачки пара с закритическими характеристиками в нефтяные пласты должны быть разработаны новые технологии крепления скважин, учитывающие явления ползучести металла обсадных и нагнетательных колонн, термостойкость внутрискважинного оборудования, включая его надежную и эффективную термоизоляцию и теплоизоляцию, термостойкость пакеров и паровой термостойкости арматуры. В России термоизоляцию труб с глубокой вакуумной изоляцией для снижения потерь тепла в стволе скважин осваивают в ОАО «Удмуртнефть», ОАО «Коминнефть», на заводе «Нефтетермаш».

Основная трудность в создании таких труб — обеспечение глубокого вакуума в межтрубном пространстве и поддержание условий для его сохранения в течение длительного времени.

Главными недостатками термоизолированных труб такой конструкции являются:



Табл. 1. Рабочие параметры комплекса оборудования

Показатель	Значение
Паропроизводительность, т/ч	до 10
Давление перегретого пара (изб.), МПа	20–30
Температура перегретого пара, °С	200–500
Температура уходящих газов, не более, °С	160
Давление топливного газа (попутного нефтяного), кПа	12,5–50
Расход топливного газа (попутного нефтяного), м³н/ч	630
Температура питательной воды, °С	0–20±5
Давление питательной воды на выходе в блок парогенератора, МПа	0,15–0,3
Аэродинамическое сопротивление, не более, Па	800
Расход электроэнергии на собственные нужды, кВт/ч	300
Температура окружающей среды, °С	+50...–50

• невозможность применения для глубин более 1500 м из-за большого веса. Так, погонный метр трубы 114/62 мм составляет 26,8 кг;

• сложность технологического процесса изготовления и, как следствие, высокая стоимость (американская труба 114/62 стоит 800 долл. на погонный метр).

По имеющимся сведениям ни одна из выпускаемых конструкций по тепловым свойствам не соответствует зарубежным аналогам, хотя степень приближения к лучшим показателям упомянутых предприятий различна.

В то же время ЗАО «КОМПОМАШ-ТЭК» были проведены лабораторные теплофизические испытания образцов труб с новым теплоизолирующим покрытием на основе кремния и

оксида алюминия со специальными добавками, нанесенным на поверхность труб с целью определения коэффициента теплопроводности новой разработанной теплоизоляции.

Теплофизические испытания были проведены на специальном стенде в стационарном режиме с использованием измерителя теплового потока типа «Теплограф».

Перепад температуры между несущей трубой и изоляцией создавался специальными нагревательными устройствами.

Для испытаний изготовлены шесть образцов труб диаметром 219, 89 и 73 мм, по две трубы каждого диаметра. Трубы в паре имели разный тип покрытия.

Испытания проводились при разных температурах от 91 до 322°С.

Характеристика труб с новым теплоизоляционным покрытием и основные результаты испытаний приведены в табл. 2.

Из приведенных данных следует, что коэффициент теплопроводности покрытия имеет достаточно низкие значения. Его величина изменяется от образца к образцу при разных температурах в пределах 0,0072–0,02 Вт/м·К., т. е. имеются предпосылки использования таких покрытий для создания новой технологии и термоизолированных труб различных конструкций.

Параллельно были испытаны образцы двойных термоизолированных труб, коэффициент теплопроводности которых при температуре 350°С составляет 0,02 Вт/м·К.

Кроме того, предварительный анализ математической модели теплопередачи в системе скважина — порода показал, что существуют резервы снижения теплопотерь за счет оптимальных решений по подбору тепловых харак-

Табл. 2. Характеристика труб с новым теплоизоляционным покрытием

№ образца	Тип покрытия	Наружный диаметр трубы, мм	Внутренний диаметр трубы, мм	Толщина покрытия, мм	Среднее значение коэффициента теплопроводности покрытия, Вт/м·К	Температура трубы, °С	Температура поверхности изоляции, °С.
1	2 (желтый)	76	68	0,5	0,0072	100,7	60,88
1	2 (желтый)	76	68	0,5	0,0142	321,58	215,57
2	2 (желтый)	89	71	1,0	0,0146	104,19	70,91
2	2 (желтый)	89	71	1,0	0,019	144,5	93,02
3	2 (желтый)	219	201	0,5	0,0148	92	74,93
3	2 (желтый)	219	201	0,5	0,0213	162,08	129,86
4	1 (белый)	76	68	0,5	0,0077	91,27	74,84
4	1 (белый)	76	68	0,5	0,0146	266,5	207,28
5	1 (белый)	89	71	1,0	0,0180	99,57	71,83
5	1 (белый)	89	71	1,0	0,0182	202,96	134,45
6	1 (белый)	219	201	0,5	0,0077	97,8	69,78
6	1 (белый)	219	201	0,5	0,0115	231,98	154,2



теристик, как самих термоизолированных труб, так и их размещения.

Таким образом, полученные результаты лабораторных испытаний дают достаточно оснований для продолжения работ на стадиях НИР и ОКР.

Ожидается, что применение разработанных термоизоляционных покрытий позволит при закачке в пласты пара с закритическими параметрами снизить потери тепла и обеспечить повышение нефтеотдачи на трудноизвлекаемых залежах нефти не менее 70%.

V. A. Moiseev, V. G. Andrienko, Yu. N. Klokotov and Yu. V. Petrov

### **Equipment of New Generation for Steam-thermal Treatment of Oil Reservoirs to Increase Oil Recovery**

*To increase oil recovery from reservoirs containing heavy high-viscous crudes of deep deposits (more than 1000–2000 m) a new steam generator was developed. This steam generator produces supercritical steam with pressure over 30 MPa and temperature up to 500°C. On the basis of silica and alumina with special additives, an experimental effective lagging for pipes and details of injection and producer wells was developed. Such lagging will enable to increase steam permeability into bottom-hole area more than twice in consequence of thermal losses decrease for 8–10 times. An offered transportable steam-generating plant with a productivity rate of 10 tons of supercritical steam per hour in a complex of heat-insulated borehole equipment will provide at difficult petroleum deposits an increase of oil recovery up to 60–70%.*

**Key words:** a new steam generator, supercritical steam, high-efficiency lagging of borehole equipment.

## **Вниманию специалистов!**

**С. В. Дейнеко**

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

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

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

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

**С. В. Дейнеко**

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

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

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

Построение моделей объектов проводится на основе реальных статистических данных.

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

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

## Совершенствование конструкций роторных смесителей для компаундирования нефтепродуктов

Е. А. Николаев

Уфимский государственный нефтяной технический университет

*В работе предлагается повысить эффективность процессов приготовления топливных композиций с минимизацией энергетических затрат за счёт применения нового аппарата — роторно-дискового смесителя.*

**Ключевые слова:** спиртосодержащие топлива, водотопливная эмульсия, роторно-пульсационный аппарат, роторно-дисковый смеситель

Получение качественных топливных композиций посредством компаундирования нефтепродуктов (с биоэтанолом, водой, присадками) затрагивает стратегические направления приоритетного технологического развития РФ — энергоэффективность, энергосбережение и экологическая безопасность.

В результате введения более жестких требований к экологической безопасности топлив, в связи с постоянным увеличением стоимости топлив — приготовление стабильных однородных топливных композиций в настоящее время является актуальной проблемой и вызывает повышенный интерес. Решение данной проблемы приведёт к значительной экономии топлива при заметном снижении вредных выбросов в атмосферу продуктов сгорания топлив.

Из основных направлений по использованию технологий и установок компаундирования нефтепродуктов наибольший экономический интерес представляют **производство высококачественных экологически чистых видов топлива с экономией присадок и снижением себестоимости производства (спиртосодержащие топлива)**, а также **производство стойких водотопливных эмульсий (ВТЭ) — водомазутного топлива с содержанием воды до 20%**.

Многолетний опыт эксплуатации автомобильных бензиновых двигателей, использующих этанолсодержащие бензины, позволил существенно оздоровить экологическую обстановку, с одной стороны, и сократить потребность в нефти — с другой, но был выявлен и ряд проблем. Одна из основных проблем — фазовая нестабильность этанолсодержащих топлив (спирты  $C_1-C_3$ , как известно, смешиваются с водой в любых соотношениях и присутствие последней в спиртосодержащем бензине является причиной фазового разделения). Поэтому введение в бензин этанола требует включения в его состав стабилизирующих добавок, позволяющих гомогенизировать систему бензин — вода — спирт, а

также решать проблему фазовой нестабильности топлив путём применения высокоэффективных перемешивающих устройств [1].

При приготовлении ВТЭ основная задача — получить оптимальную структуру смеси. Размер частиц воды в ВТЭ должен составлять от 5 до 10 мкм. При увеличении размеров снижается стабильность ВТЭ, при уменьшении — снижается эффективность [2, 3]. Решение и этой задачи зависит в первую очередь от эффективности используемого перемешивающего устройства.

Таким образом, в решении основных проблем по повышению эффективности компаундирования нефтепродуктов с получением качественных топливных композиций приоритетным направлением является совершенствование и разработка перемешивающего оборудования.

Анализ научных информационных и патентных источников по тематике исследуемой проблемы выявил, что из всего многообразия динамических (роторных) аппаратов для компаундирования нефтепродуктов наибольшее успешное применение нашли роторно-пульсационные аппараты (РПА) [4–12].

Типовой проточный РПА (рис. 1) состоит из ротора и статора, помещенных в корпусе и выполненных в виде чередующихся коаксиальных цилиндров с прорезями (отверстиями) или в виде концентрически расположенных зубьев. Во внутренней зоне ротора могут быть установлены лопасти или ножи, обеспечивающие измельчение крупных фракций дисперсной фазы и улучшающие условия перемешивания, транспорта обрабатываемой среды, поступающей, как правило, во входной патрубок и удаляемой после обработки через выходной патрубок. Аппараты погружного типа, помещаемые непосредственно в емкость с обрабатываемой средой, входного и выходного патрубков не имеют [13].

В настоящее время известно большое количество вариантов РПА, которые в основном отличаются технологическим назначением с

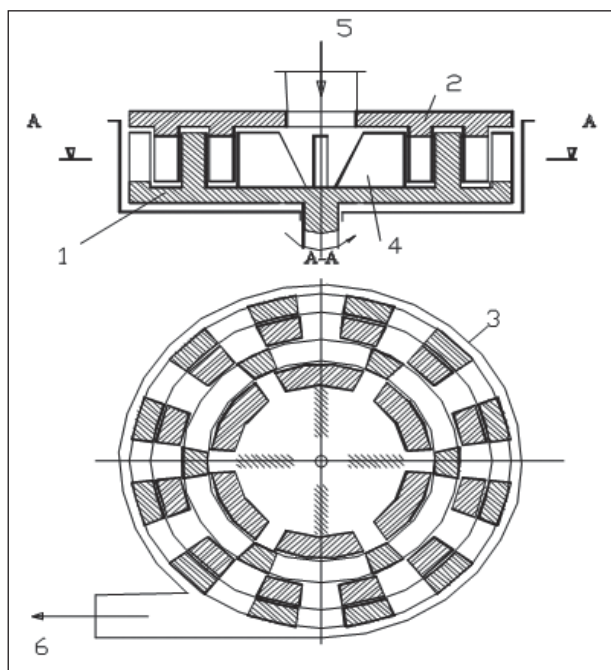


Рис. 1. Схема РПА: 1 — ротор; 2 — статор; 3 — корпус; 4 — ножи; 5 и 6 — входной и выходной патрубки

соответствующими конструкциями рабочих органов — формой и расположением отверстий на подвижных и неподвижных коаксиальных цилиндрах.

Обзор конструктивных особенностей РПА выявил ряд их индивидуальных и общих недостатков в процессе обработки нефтепродуктов. Это, к примеру, низкое качество гомогенизации асфальтосмолистых веществ, содержащихся в топливе, в результате чего наблюдается увеличение вязкости водотопливной эмульсии по сравнению с исходным топливом [8], получение неоптимального размера частиц воды — 50–100 мкм [10]. Общим недостатком РПА можно считать сложность аппаратного оформления, связанную с трудоёмким изготовлением коаксиальных цилиндров с прорезями, особенно, в случае выдерживания минимальных зазоров между статорными и роторными дисками, что в итоге завышает стоимость готовой установки. Также в РПА конструктивно не предусмотрено оперативное изменение степени воздействия на обрабатываемые среды, кроме изменения частоты вращения ротора. В условиях нестабильного по составу компонентов и примесей сырья это может привести к снижению производительности за счёт проведения дополнительного цикла обработки сырья для достижения требуемой дисперсности смеси.

В связи с этим возникает необходимость создания нового аппарата, который бы свёл вышеперечисленные недостатки к минимуму. Таким аппаратом может стать роторно-дисковый смеситель (РДС) [13, 14].

Конструкция РДС состоит из загрузочного и разгрузочного патрубка, неподвижного цилиндрического корпуса, в объёме которого жёстко зафиксированы перфорированные диски, расположенные поочерёдно с аналогичными по конструкции перфорированными дисками, закреплёнными на вращающемся роторе. Причём отверстия перфорированных дисков могут быть в различном исполнении (круглые, прямоугольные, трапециевидные и т. д.) и ориентироваться под различным углом в направлении от центра к периферии. Пара, состоящая из одного подвижного и одного неподвижного диска, составляет рабочую ступень аппарата.

РДС может быть выполнен с возможностью регулирования зазора между подвижными и неподвижными перфорированными дисками с помощью регулирующего устройства [15] или с помощью дистанцирующих втулок, расположенных между неподвижными дисками [16].

РДС может быть в исполнении с однопролётным и консольным валами, последний вариант представлен на рис. 2.

По аналогии с РПА достижение высокой гомогенизирующей способности во время работы

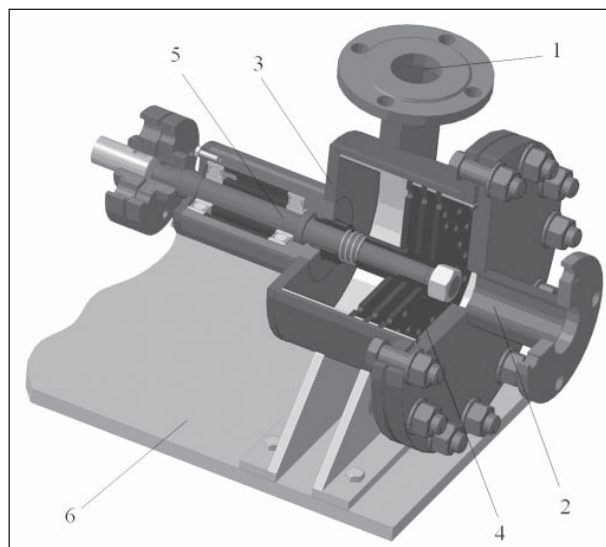


Рис. 2. Схема РДС с двумя подвижными дисками на консоли для обработки в условиях высокого давления (до 1,2 МПа): 1 и 2 — загрузочный и разгрузочный патрубки; 3 — неподвижный цилиндрический корпус; 4 — перфорированные диски; 5 — вал; 6 — опора

РДС обеспечивается созданием зон с высокой турбулентностью (многочисленные зоны микро-масштабных пульсаций), что связано с наличием чередующихся прорезей на роторе и статоре. Эффективное ведение процесса измельчения, например, нитевидных битуминизированных примесей, осуществляется в РДС присутствием двух эффектов — срезывания и механического перетирания. Срез будет осуществляться при воздействии острой кромки прорези, а перетирание при обработке в малом зазоре между рабочими плоскостями. Возможность оперативного изменения степени воздействия на обрабатываемые среды (размер капель воды) в РДС осуществляется с помощью устройства изменения зазора между рабочими элементами во время работы, либо с помощью регулирующих втулок. Кроме того, РДС за счёт организации осевого движения обраба-

тываемой среды через аппарат будет отличаться меньшей потребляемой энергией, так как он не работает по принципу центробежного насоса и, соответственно, не создаёт напор.

Предложенная конструкция РДС отвечает всем современным требованиям, предъявляемым к перспективным аппаратам для компаундирования нефтепродуктов. Помимо представленных ранее преимуществ РДС, следует отметить ещё один определяющий фактор — относительную простоту конструкции, причём как в изготовлении, так и в обслуживании. Этот фактор определяет относительно низкую рыночную стоимость установки и успешное применение аппаратов данного типа в промышленных процессах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке некоммерческой организации Фонд «Глобальная энергия», грант №МГ-2010/04/5.*

#### Литература

1. Гуреев А. А., Жоров Ю. М., Смидович Е. В. Производство высокооктановых бензинов. — М.: Химия, 1981. — 224 с.
2. Корягин В. А. Сжигание водотопливных эмульсий и снижение вредных выбросов. — СПб.: Недра, 1995. — 304 с.
3. Горбов В. М. Применение водотопливных эмульсий в судовой энергетике: Учебное пособие. — Николаев: НКИ, 1991. — 54 с.
4. Промтов М. А. Пульсационные аппараты роторного типа: Теория и практика. — М.: Машиностроение, 2001. — 260 с.
5. Балабышко А. М., Юдаев В. Ф. Роторные аппараты с модуляцией потока и их применение в промышленности. — М.: Недра, 1992. — 177 с.
6. Акуллов Н. И. Разработка процессов получения эмульсий водно-спиртовых растворов в бензине в роторных аппаратах с модуляцией потока и их коагуляция. Дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М., 2006.
7. Пат. №2335337 РФ. Роторно-пульсационный аппарат.
8. Пат. №2150318 РФ. Роторный аппарат.
9. Пат. №2120471 РФ. Способ получения жидкого топлива и устройство для его изготовления.
10. Пат. №2165787 РФ. Роторный аппарат.
11. Пат. №2271245 РФ. Роторно-пульсационный аппарат.
12. Пат. №2124935 РФ. Роторно-пульсационный аппарат.
13. Шулаев Н. С., Николаев Е. А., Иванов С. П. Малообъёмные роторно-дисковые смесители. — М.: Химия, 2009. — 186 с.
14. Пат. №2009107443 (заявка) РФ. Осевой смеситель.
15. Пат. №59441 на полезную модель, РФ. Роторный дезинтегратор-смеситель.
16. Пат. №66228 на полезную модель, РФ. Роторно-дисковый дезинтегратор-смеситель.

E. A. Nikolaev

#### Equipment of New Generation for Steam-thermal Treatment of Oil Reservoirs to Increase Oil Recovery

*The article offers to improve efficiency of fuel composition compounding processes with power consumption minimization in consequence of exploitation of a new device – rotor-disk mixer.*

**Key words:** alcohol-containing fuels, water-fuel emulsion, rotor-pulsed device, rotor-disk mixer.



## Реологические особенности промышленных эмульсий и их влияние на характеристики системы центробежный насос — трубопровод

Л. П. Пергушев  
ТатНИПИнефть

*Рассмотрено влияние реологических особенностей промышленных эмульсий на характеристики системы центробежный насос — трубопровод. Предложена методика расчета характеристик. С учетом влияния деэмульгатора на реологию эмульсии рассмотрена откачка высокообводненной нефти с дожимной насосной станции на установку предварительного сброса воды. Рекомендовано применять трубы большого диаметра для напорного трубопровода и малого диаметра для сборных трубопроводов.*

**Ключевые слова:** промышленные эмульсии, деэмульгатор, эмульгированная вода, высокообводненные эмульсии, система центробежный насос — трубопровод

Эмульсия, поступающая со скважин и групповых замерных установок (ГЗУ) на дожимную насосную станцию (ДНС), как правило, содержит деэмульгатор и за время пребывания в буферной емкости успевает частично расслоиться. Поэтому в процессе откачки меняются реологические свойства жидкости, поступающей на прием насоса. Первоначально, после очередного включения насоса идет откачка свободной и/или выделившейся воды. Затем откачивается промежуточный слой, характеризующийся высокой обводненностью и вязкостью. Последней откачивается нефть с оставшейся в ней тонкодисперсной эмульгированной водой. Таким образом, в процессе откачки вязкость меняется в широких пределах и может многократно превосходить вязкость не только воды, но и нефти. Это необходимо учитывать как при выборе центробежного насоса (ЦНС) и электродвигателя к нему, так и в дальнейшем, например при поиске оптимального режима работы ДНС как элемента системы ЦНС — трубопровод.

Для обратных эмульсий вязкость зависит от содержания эмульгированной воды. При одном и том же содержании эмульгированной воды вязкость растет с уменьшением размера капель, по крайней мере, в диапазоне диаметров капель от 100 до 20 мкм [1]. При содержании эмульгированной воды выше 20–40% появляется и усиливается зависимость вязкости от скорости сдвига [2]. Чем меньше скорость сдвига, тем сильнее проявляются неньютоновские свойства и тем круче идет реологическая кривая (рис. 1). В области больших значений скорости сдвига реологическая кривая выполаживается и вязкость меняется незначительно.

На поздней стадии разработки месторождения на ДНС поступают высокообводненные эмульсии сложного типа. Изучение в промысло-

вых и лабораторных условиях динамики отстоя, дисперсности под микроскопом, реологических характеристик показало, что это не классические эмульсии двух несмешивающихся жидкостей, а сложные многоуровневые дисперсные системы. Причем из-за сильного снижения межфазного натяжения, вызванного ПАВ, используемыми при добыче и в системе сбора, а также из-за малости размеров капель коалесценция в таких эмульсиях затруднена, а диспергирование, наоборот, облегчено. Наблюдения в оптическом микроскопе показали, что как вода, так и нефть насыщены мельчайшими частицами. При большом увеличении эти частицы оказываются ассоциатами, легко распадающимися при любом, даже слабом возмущении. Наличие в обеих фазах большого числа частиц коллоидных размеров приводит к тому, что разделение фаз сопровождается формированием сравнительно рыхлой границы раздела фаз. Причем всплывшая нефть легко повторно диспергируется, переходя в водную фазу. Столь легкое формирование эмульсии

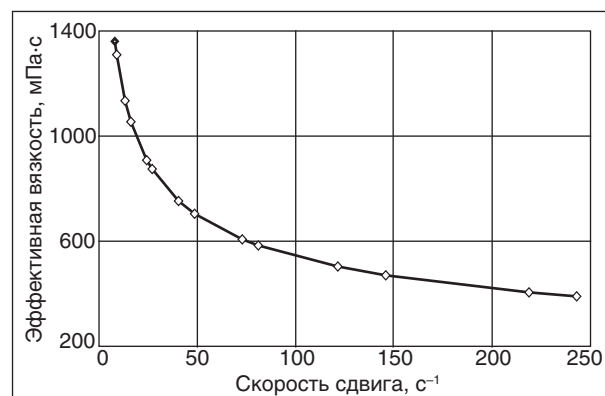


Рис. 1. Зависимость вязкости эмульсии обводненностью 43 %, отобранной с ГЗУ, от скорости сдвига:  $\diamond$  — результаты измерений



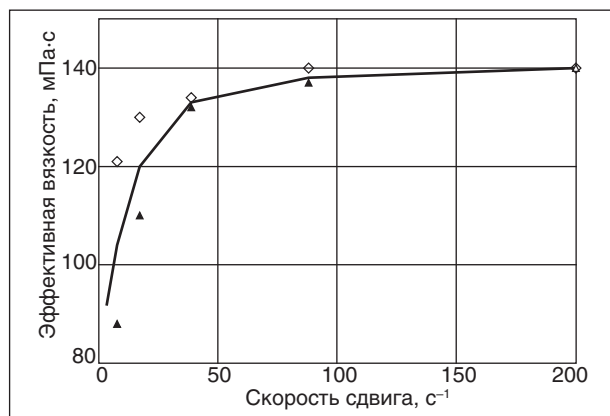


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для нефти, отобранной с ДНС после насоса:  $\diamond$ ,  $\triangle$  – минимальные и максимальные измеренные значения; сплошная линия — среднее значение

дает основание считать отстоявшуюся нефть коллоидной системой, состоящей из мельчайших капелек нефти в виде плотной упаковки, которая легко распускается в воде.

На рис. 2 приведены реологические характеристики нефти, отобранной с ДНС после насоса. Обводненность нефти равна 42%. Нефть содержала деэмульгатор марки DF-70 в количестве 140 г/т нефти. При малых значениях скорости сдвига показания вискозиметра были неустойчивыми. Поэтому на рис. 2 представлены минимальные и максимальные значения, по ним вычислены средние (см. сплошную линию).

Сложность измерения вязкости эмульсии, содержащей большое количество деэмульгатора, объясняется эффектом редиспергирования [3]. При избытке деэмульгатора с ростом скорости сдвига происходит разрушение ассоциатов капель и/или дробление крупных капель, что ведет к увеличению численной плотности частиц и, вследствие этого, вязкости жидкости. Для нефти, отобранной с ГЗУ, ситуация противоположная. С ростом скорости сдвига происходит коалесценция капель, снижение численной плотности частиц и, соответственно, снижение вязкости жидкости. Такой характер поведения вязкости может сохраниться и после ДНС, если обводненность нефти и расход деэмульгатора не очень большие.

Для аналитического описания зависимости вязкости  $\mu$  от скорости сдвига  $G$  воспользуемся степенной моделью:

$$\mu = \mu_0 / G^\alpha, \quad (1)$$

где  $\mu_0$ ,  $\alpha$  — параметры модели, значения которых приведены на рис. 3. Здесь же, на рис. 3, мы убеждаемся в правомерности применения степенной модели для промысловых эмульсий.

Для трубопровода скорость сдвига на стенке  $G$  определяется из условия равенства силы трения силе давления:  $\tau_w \cdot \pi \cdot D \cdot L = \Delta p \cdot \pi \cdot D^2 / 4$ , где  $D$ ,  $L$  — внутренний диаметр и длина трубопровода;  $\Delta p$  — перепад давления;  $\tau_w$  — напряжение трения на стенке. Заменяя  $\Delta p = \lambda \cdot (\rho \cdot u_a^2 / 2) \cdot (L / D)$ , где  $u_a$  — средняя скорость течения,  $\tau_w = \mu \cdot G$ , получим

$$G = \lambda \cdot \rho \cdot u_a^2 / (8 \cdot \mu). \quad (2)$$

Для ламинарного режима течения  $\lambda = 64 / Re \equiv 64 \cdot \mu / (\rho \cdot u_a \cdot D)$ , что после подстановки в (2) дает следующую формулу:

$$G = 8 \cdot u_a / D. \quad (3)$$

Этот же результат получается путем дифференцирования параболического профиля скорости в круглой трубе:

$$u(r) = u_0 [1 - (r/R)^2], \quad G = du/dr (r = R) = 2u_0 / R \equiv 8 \cdot u_a / D,$$

где  $R = D/2$ ,  $u_0 = 2 \cdot u_a$  — скорость на оси трубы.

Скорость сдвига (она максимальна у стенок) с ростом скорости течения становится настолько большой, что нарушается сплошность среды. Происходит переход ламинарного течения в турбулентное. В случае развитого турбулентного режима течения  $\lambda = 0,3164 / Re^{0,25}$ , что дает скорость сдвига:

$$G = 0,04 \cdot Re^{0,75} \cdot u_a / D. \quad (4)$$

Для неньютоновской жидкости вязкость, входящая в правую часть выражения (4) через число Рейнольдса, сама зависит от скорости сдвига. Заменяя в уравнении (4) число Рейнольдса его выражением  $Re = \rho \cdot u_a \cdot D / (\mu = \mu_0 / G^\alpha)$  и решая полученное уравнение относительно  $G$ , найдем:

$$G = [0,04 \cdot (\rho / \mu_0) 0,75 \cdot u_a^{1,75} / D^{0,25}]^{1/(1-0,75 \cdot \alpha)}. \quad (5)$$

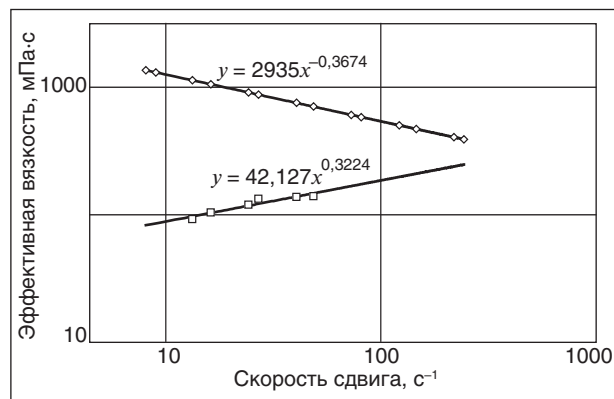


Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига в логарифмических координатах:  $\diamond$  — для нефти, отобранной с ГЗУ;  $\square$  — для нефти, отобранной с ДНС; сплошные линии — линейный тренд

Необходимо помнить, что для турбулентного течения из-за отсутствия сплошности среды вязкость, профиль скорости, скорость сдвига, напряжение трения теряют свой первоначальный детерминированный смысл и должны трактоваться как статистические оценки соответствующих случайных величин, корреляционные связи между которыми могут уже описываться детерминированными уравнениями, как, например, в случае уравнения (5).

Расчет перепада давления  $\Delta p$ , необходимо для перекачки жидкости с ДНС на установку предварительного сброса воды (УПС), выполняется по формуле

$$\Delta p = 4(\tau_w = \mu \cdot G) \cdot L/D + \rho \cdot g \Delta h, \quad (6)$$

где  $\Delta h$  — перепад высот;  $g = 9,8 \text{ м/с}^2$ ;  $\mu$ ,  $G$  определяются по формулам (1), (3), (5). Значения параметров реологической модели определяются по результатам замеров вязкости, например, с помощью Excel (см. рис. 3).

Рассмотрим участок нефтесбора, состоящий из ДНС с буферной емкостью ОГ-200, обвязанной с двумя насосами ЦНС-180–297, из которых один резервный, и напорного трубопровода диаметром  $D = 0,25 \text{ м}$ , длиной  $L = 14420 \text{ м}$  и перепадом высот  $\Delta h = 200 \text{ м}$ . За сутки откачивается  $900 \text{ м}^3$  нефти обводненностью  $W = 85\%$ . Откачка ведется автоматически: рабочий насос включается при достижении верхнего предельного уровня и выключается, если уровень жидкости в буферной емкости снизится до нижнего предельного уровня. Плотность и вязкость воды равны  $1070 \text{ кг/м}^3$ ;  $1,34 \text{ МПа}\cdot\text{с}$ ; нефти —  $880 \text{ кг/м}^3$  и  $20 \text{ МПа}\cdot\text{с}$ .

Характеристики системы насос — трубопровод строятся следующим образом:

- 1) задается обводненность нефти;
- 2) задается величина расхода нефти;
- 3) рассчитывается скорость течения;
- 4) рассчитывается скорость сдвига на стенке по формуле (3);
- 5) рассчитывается вязкость по формуле (1);
- 6) рассчитывается число Рейнольдса;
- 7) если число Рейнольдса больше 2320, то скорость сдвига и вязкость пересчитываются по формулам (5) и (1);
- 8) рассчитывается потеря давления в трубопроводе по формуле (6);
- 9) пересчитывается потеря давления в метры водяного столба ( $H = \Delta p/1000/9,8$ );
- 10) на графике в переменных напор — расход ставится соответствующая точка на кривой трубопровода;
- 11) рассчитывается скорость сдвига в насосе ( $G = \pi \cdot n/30$ , где  $n$  — скорость вращения, об/мин);

12) рассчитывается вязкость по формуле (1);

13) определяются коэффициенты влияния вязкости на подачу  $K_Q$  и напор насоса  $K_H$  по графику Гипроннефтемаша, приведенному в работах [4, 5]. При работе в Excel значения коэффициентов удобней рассчитывать с помощью следующих формул:

$$K_Q = 1,02 - 0,33 \left[ 2 - 3 \frac{\lg\left(\frac{Re_H}{100}\right)}{1,8} + \left( \frac{\lg\left(\frac{Re_H}{100}\right)}{1,8} \right)^3 \right], \quad (7)$$

$$K_H = 1,03 - 0,25 \left[ 2 - 3 \frac{\lg\left(\frac{Re_H}{100}\right)}{1,7} + \left( \frac{\lg\left(\frac{Re_H}{100}\right)}{1,7} \right)^3 \right], \quad (8)$$

где число Рейнольдса насоса рассчитывается по формуле

$$Re_H = 0,527 \frac{Q_{в.опт}}{v \sqrt{D_2 \cdot b_2}}, \quad (9)$$

где  $Q_{в.опт}$  — подача насоса, соответствующая максимальному КПД (коэффициент полезного действия) при работе на воде;  $v$  — кинематическая вязкость жидкости;  $D_2$ ,  $b_2$  — наружный диаметр и ширина лопаток рабочего колеса, приведенные в работе [5] (см. таблицу).

14) рассчитываются характеристики насоса  $Q = K_Q \cdot Q$  и  $H = K_H \cdot H$ ;

15) на графике в переменных напор — расход ставится соответствующая точка на кривой насоса;

16) пункты 2–15 повторяются для нового значения расхода.

Обратимся к рис. 4, где приведены характеристики системы насос — трубопровод. Для воды и нефти обводненностью до 30% характеристика насоса одна (см. верхнюю кривую). Режим откачки характеризуется точкой пересечения А1 кривых для насоса и трубопровода. Такой режим системы ДНС — трубопровод реализуется при хорошо отлаженной технологии. При оптимальном дозировании деэмульгатора на удаленных ГЗУ за время пребывания жидкости в буферной ем-

Характеристики насосов

Марка насоса	Расход, м <sup>3</sup> /ч	$D_2$ , мм	$b_2$ , мм
ЦНС 300	300	435	26
ЦНС 180	180	360	19
ЦНС 105	105	225	14
ЦНС 60	60	176	14

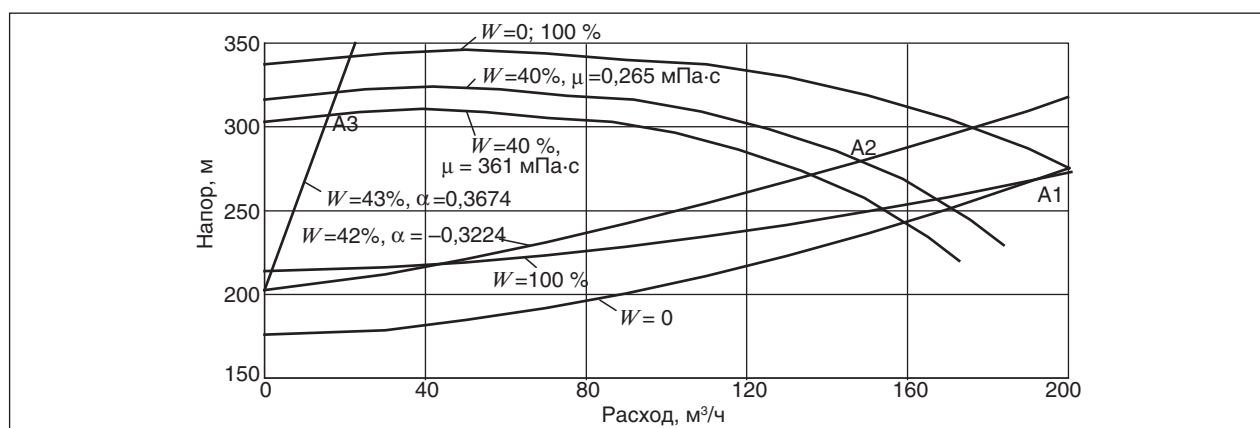


Рис. 4. Характеристики системы центробежный насос — трубопровод

кости ДНС она успевает разрушиться без формирования значительного объема промежуточного слоя. При высокой обводненности и избыточном расходе деэмульгатора, а это наиболее типичный случай, отделившаяся вода может содержать значительный объем тонкодиспергированной нефти. При этом имеем реологию типа той, что была представлена на рис. 2. Оценим скорость сдвига в насосе отношением окружной скорости к радиусу колеса. Для скорости вращения  $n = 3000$  об/мин получаем величину  $G = (n/60) \cdot \pi \cdot D_2 / (D_2/2) = \pi \cdot n/30 \approx 300 \text{ с}^{-1}$ . Значение вязкости, рассчитанное по формуле (1), равно  $42,127/300^{-0,3224} = 0,265 \text{ Па}\cdot\text{с} = 265 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ . Режим откачки смещается в точку А2. По отношению к предыдущему случаю давление откачки незначительно растет, а подача насоса сильно падает.

Если деэмульгатор не подается, или подается, но плохо подобран, или подается и хорошо подобран, но удельный расход его недостаточен и не обеспечивает разрушения скважинной

эмульсии, то имеем реологию типа той, что была представлена на рис. 1. В этом случае кривая насоса строится для вязкости равной  $2935/300^{0,3674} = 361 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ . Режим откачки смещается в точку А3. Видим, что откачка становится невозможной. Такая ситуация реально возникает на промыслах, например, когда дозатор выходит из строя на длительное время.

В заключение отметим, что в промышленной практике наиболее эффективным представляется использование для сборных трубопроводов труб малого диаметра с тем, чтобы обеспечить быстрое снижение вязкости, и, наоборот, труб повышенного диаметра для напорных трубопроводов с тем, чтобы иметь низкие скорости сдвига и, соответственно, малую эффективную вязкость. К сожалению, при проектировании и эксплуатации промысловых трубопроводов и ДНС технологические аспекты решаемых задач учитываются слабо, а нередко просто игнорируются.

#### Литература

1. Пергушев Л. П. Исследование вязкости сырых нефтей // Нефтяное хозяйство. — 1999. — №3. — С. 50–51.
2. Пергушев Л. П. Сбор высокообводненной нефти // Нефтяное хозяйство. — 2002. — №3. — С. 80–82.
3. Пергушев Л. П., Тронов В. П., Исмагилов И. Х. и др. Исследование эффекта редиспергирования в нефтяных эмульсиях, обработанных деэмульгатором // Нефтяное хозяйство. — 1999. — №7. — С. 45–46.
4. Савельев К. М. Сбор и первичная обработка нефти на промыслах восточных районов. — М.: Гостоптехиздат, 1955. — 256 с.
5. Гумеров А. Г. и др. Центробежные насосы в системах сбора, подготовки и магистрального транспорта нефти. — М.: Недра-Бизнесцентр, 1999. — 295 с.

L. P. Pergushev

#### Rheological Properties of Field Emulsions and their Influence on a System Centrifugal Pump – Pipeline Characteristics

*Influence of field emulsions rheological properties on a system centrifugal pump – pipeline characteristics was considered. A calculation methodology of the characteristics involved was offered. Taking into account influence of demulsifier on emulsion rheology, pumping-out of highly watered crude from booster pump station to a preliminary water removal unit was considered. Pipes with high diameter are recommended for a delivery pipe and pipes with low diameter are recommended for collecting pipes.*

**Key words:** field emulsions, demulsifier, emulsified water, highly watered emulsions, system centrifugal pump – pipeline.

## Совершенствование методологии исследования индустриальных масел и рабочих жидкостей

Т. Н. Шабалина, И. И. Занозина, В. А. Тыщенко  
ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт  
по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск

*Дана обзорная информация о разработке и апробации экспресс- и ускоренных методов определения компонентного состава (структурно-групповой углеводородный состав, содержание n-алканов, содержание алкилфенольных присадок и др.) и эксплуатационных характеристик (температура застывания, антиокислительная стабильность, устойчивость к радиационному воздействию, испаряемость, биологические свойства вакцин) масел и рабочих жидкостей спецназначения с использованием жидкостно-адсорбционной, газовой и реакционной хроматографии, ИК-спектроскопии и термического анализа.*

**Ключевые слова:** индустриальные масла, рабочие жидкости, жидкостно-адсорбционная хроматография, структурно-групповой анализ, ИК-спектроскопия, газовая хроматография, термический анализ, реакционная газовая хроматография

Проблемы разработки новых марок индустриальных масел и маловязких рабочих жидкостей специального назначения для современной и перспективной техники обуславливают необходимость подбора базовых масел определенного углеводородного состава, обеспечивающего плановые физико-химические и эксплуатационные характеристики товарных продуктов. Научной базой выполняемых разработок являлись детальные исследования с целью определения влияния массового соотношения отдельных углеводородных составляющих на такие эксплуатационные характеристики, как стойкость к окислению или радиационному воздействию, приемистость к присадкам и другие, в условиях жесткого лимита времени, отсутствия специальной аппаратуры, а зачастую и при весьма малом объеме пробы. Традиционно принятые методы не позволяли решать такие задачи. В соответствии с этим на протяжении многих лет в ОАО «СвНИИ НП» совместно с РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина проводились работы по совершенствованию методологии исследования индустриальных масел и рабочих жидкостей специального назначения.

В различных схемах исследования легированных масел для промышленного оборудования основным методом разделения является жидкостно-адсорбционная хроматография (ЖАХ). Этот вариант препаративного хроматографического разделения в отечественной нефтехимии используется очень давно. Однако до сих пор, несмотря на значительный опыт выполнения таких работ, нет публикаций о статистической оценке правильности и точности указанного метода, что обосновало бы правомоч-

ность его использования в схемах исследования базовых и легированных масел.

Метод ЖАХ разделения на силикагеле АСК, стандартизированный как раздел ГОСТа 11244–76 «Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел», используемый для определения группового углеводородного состава высококипящих нефтяных фракций, длителен и рассчитан на 50–100 г исследуемого продукта.

Как результат значительного опыта работ, в ОАО «СвНИИ НП» разработан методический вариант ЖАХ разделения с использованием стеклянной колонки  $l = 500$  мм,  $d = 13$  мм, против  $l = 25500$  мм,  $d = 35$  мм по ГОСТ 11244–76.

Уменьшение параметров разделительной колонки и подбор элюентов позволили сократить время разделения примерно до 14 ч против 35–40 ч по ГОСТ 11244–76, что дало основание определить разработанный вариант ЖАХ разделения как самостоятельную методику. Соответственно была выполнена статистическая оценка правильности и точности этого варианта ЖАХ [1]. «Методика выполнения измерений компонентного состава легированных масел с применением жидкостно-адсорбционного хроматографического разделения» МВИ 41–2008 аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 ФГУП «УНИИМ» (Свидетельство об аттестации № 224.12.11.224/2008 от 25.12.2008 г.)

При оценке качества базовых масел используются два ИК-спектральных метода углеводородного структурно-группового состава насыщенной части нефтяной фракции, дающие ценную информацию, но весьма длительные на стадии обработки результатов измерений:



- метод Бертольда, не требующий предварительной деароматизации, позволяет определять 7 структурных групп;

- метод Куклинского — более сложный, рассчитанный на исследование насыщенной (деароматизированной) части высококипящих нефтяных фракций, позволяет получать количественные характеристики 28 структурных фрагментов алифатической и циклической частей гипотетической средней молекулы: содержание метиленовых групп в цепях различной длины и нафтеновых кольца (6- и 5-членных), различных типов метальных групп (изолированных, геминальных, внутри цепей, в изопропильных разветвлениях и др.), СН-групп в цепях. Время определения всех фрагментов — более 20 ч.

С целью сокращения временного цикла: от записи ИК-спектров исследуемого образца до выдачи результатов, были разработаны два приема количественного структурно-группового анализа с использованием программного обеспечения ИК-спектрометра и специальной программы на базе Microsoft Excel [2]. Внедрение в лабораторную практику автоматизированных вариантов спектральных методов позволило значительно сократить время анализа: по Куклинскому — с 4 рабочих дней до 3 часов, по Бертольду — с 7 до 2 часов, а также исключить ошибки оператора при ручном методе расчета.

При исследовании базовых нефтяных масел большое значение имеет информация о содержании *n*-алканов, поскольку количественный и качественный состав последних определяет температуру застывания масел, а также обуславливает важные эксплуатационные характеристики специальных продуктов. Сложность непосредственного ГХ-определения *n*-алканов в нефтяных дистиллятах заключается в том, что хроматограмма парафинсодержащих продуктов представляет собой неразделенный фон-«горб», над огибающей которого регистрируются пики *n*-алканов. Это положение исключает возможность обычного замера высот пиков *n*-алканов, как от контура «горба», так и от нулевой линии. В соответствии с этим был разработан метод расчетного определения высот пиков *n*-алканов, регистрируемых над огибающей суммарного пика-«горба», который базируется на использовании математической зависимости соотношений параметров пика по уравнению кривой Гаусса [3].

В целях использования газохроматографических данных для расчета условий депарафинизации и контроля качества депарафинированных продуктов была также разработана методика

определения в продуктах депарафинизации небольших количеств *n*-алканов, когда пики последних из-за наложения углеводородов разветвленной структуры не могут однозначно аппроксимироваться по уравнению кривой Гаусса. Предлагаемый метод основан на введении в пробу двух образцов сравнения и количественной интерпретации, учитывающей изменение площади пиков на хроматограммах продукта до и после депарафинизации [3].

Возможность прямого хроматографического анализа парафинсодержащих продуктов открывает широкую перспективу использования данных по содержанию индивидуальных *n*-алканов для определения различных физико-химических характеристик исследуемых объектов и прежде всего температуры застывания [4–6]. Новый методический прием расчетного определения температуры застывания парафинсодержащего продукта был разработан и апробирован применительно к рабочей жидкости РЖ-8 (с содержанием *n*-алканов 9–16% мас.), по фракционному составу близкой к дизельному топливу. Метод включает прямое газохроматографическое определение в РЖ-8 индивидуального содержания *n*-алканов, расчет их условной температуры застывания  $t_{zy}$ , значение которой находят по количественному и качественному соотношению *n*-алканов по формуле

$$t_{zy} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{100} t_{zi},$$

где  $c_i$  — массовая доля отдельного *n*-алкана, % мас.;  $t_{zi}$  — температура застывания индивидуального *n*-алкана, °С, и последующее расчетное определение температуры застывания РЖ-8 с использованием выведенного экспериментального уравнения корреляционной зависимости условной температуры застывания *n*-алканов и температуры застывания РЖ-8 по ГОСТ 20287.

Внедрение методики на ПО «Ангарскнефтеоргсинтез» позволило установить, что в состав основы РЖ-8 входят *n*-алканы от  $C_{14}$  до  $C_{24}$ , но застывание продукта, главным образом, обуславливает значительное содержание  $n-C_{18}-C_{20}$ , которые концентрируются в конечных фракциях и могут быть удалены дополнительной ректификацией. Усовершенствование технологии получения РЖ-8 позволило снизить температуру застывания целевого продукта на 5–7°С.

В дальнейшем возможность прямого ГХ-количественного определения содержания *n*-алканов была использована для контроля качества продуктов депарафинизации вакуумного



дистиллята мангышлакской нефти, а также для выбора условий и прогнозирования качества продуктов предварительной депарафинизации нефтей типа мангышлакской, ставропольской и др. [7].

Среди антиокислительных присадок к индустриальным маслам широкое распространение получили алкилфенольные антиоксиданты, в частности ионол (4-метил-2,6-дитрет-бутилфенол), НГ-2246 (2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол), МБ-1 (4,4'-метилден-бис-(2,6-ди-третбутилфенол) и др. В связи с необходимостью упрощения контроля качества масел при получении и в процессе эксплуатации были разработаны ГХ-методики количественного определения ионола, НГ-2246, МБ-1 в маслах [8].

В тех случаях, когда количество исследуемых продуктов или время выполнения работ ограничено, стандартные методы оценки антиокислительной стабильности использованы быть не могут. Для обеспечения исследовательских работ, имеющих целью создание эффективных антиокислительных присадок или масел с высокой термоокислительной стабильностью, был разработан новый методический вариант, относящийся к реакционной газовой хроматографии. За основу была принята методика Электрогорского филиала ВНИИ НП [9].

ГХ-метод оценки антиокислительной стабильности масел заключается в окислении в течение определенного времени (1–7 ч) при заданной температуре в пределах 80–280°C и постоянном вращении микронавески (35 мг) исследуемого образца, запаянной в стеклянной ампуле строго определенных параметров ( $l = 60$  мм,  $d = 6$  мм), с последующим разрушением последней в устройстве, соединенном с дозатором хроматографа (рис. 1), и определением объема кислорода, пошедшего на окисление.

Существенным преимуществом предлагаемой методики по сравнению со стандартными общепринятыми методами определения стабильности против окисления (ГОСТ 11257–65, ГОСТ 11063–64, ASTM D 943–31 и др.), длительность испытания по которым составляет от 50 до 1000 ч, является сокращение времени анализа до 6–7 ч, что крайне важно при проведении предварительных испытаний и т. п. Для проведения хроматографического исследования требуется не более 1 г продукта против 50–100 г (по стандартным методам), что дает возможность оценки образцов, количество которых ограничено. В ОАО «СВНИИ НП» с использованием настоящей методики выполняются работы,

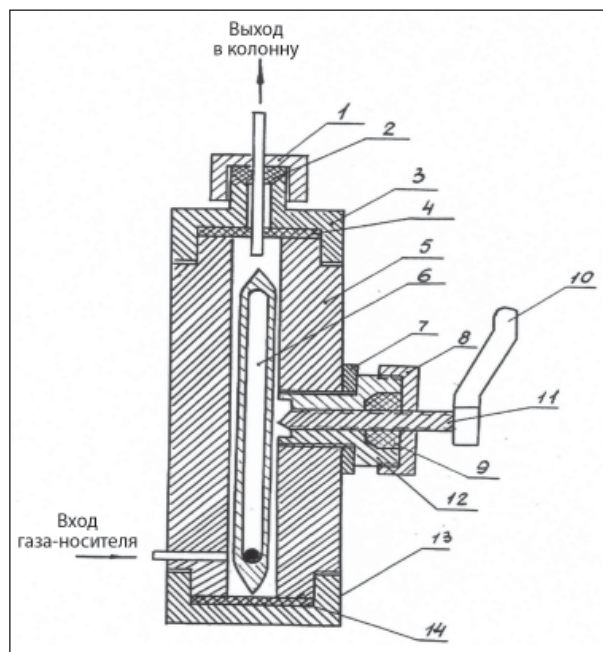


Рис. 1. Приставка к хроматографу: 1 — прижимная гайка; 2, 4, 7, 9, 14 — резиновая уплотнительная прокладка; 3 — штуцер; 5 — корпус; 6 — ампула с исследуемым образцом; 8 — крышка; 10 — рукоятка; 11 — винтовой шток-боек; 12 — штуцер; 13 — крышка

позволяющие оценивать антиокислительные свойства образцов нефтяных и синтетических индустриальных масел и рабочих жидкостей, методика внедрена в Ульяновском ВВТУ им. Б. Хмельницкого [9].

В процессе разработки нового поколения нефтяных маловязких гидравлических масел для систем управления ракетно-космической техникой предстояло изучить влияние радиационного воздействия на различные группы углеводородов, поскольку из-за специфики применения радиационная стабильность относится к числу основных эксплуатационных характеристик этой группы масел [10].

Подготовка проб осуществлялась путем деаэрации навески образца, помещенной в стеклянную ампулу ( $l = 0,35$  м,  $d = 0,025$  м), которую многократно (3–4 раза) замораживали в жидком азоте под вакуумом не ниже 1–2 мм рт. ст. с последующим запаиванием. Облучение проводилось  $Co^{60}$  до суммарной дозы 355 рад/с. Для вскрытия ампул и отбора на анализ продуктов разложения после облучения была разработана специальная конструкция пробоотборника, которая обеспечивает полную герметичность и позволяет производить отбор газовой фазы с помощью медицинского

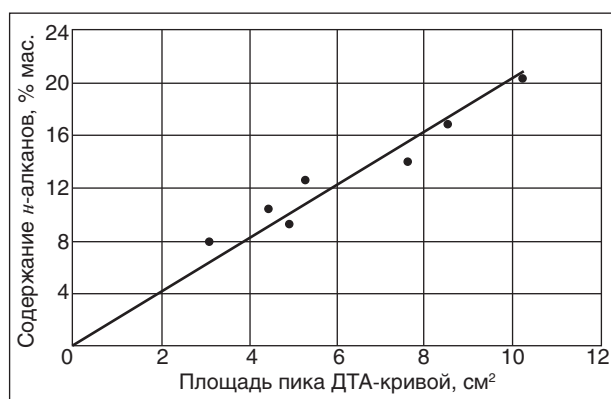


Рис. 2. График зависимости между содержанием *n*-алканов и площадью пика ДТА-кривой

шприца [9]. Исследование состава продуктов разложения проводилось методом «анализа паровой головки» [11] при строгом соблюдении постоянства экспериментально подобранных оптимальных условий установленного фазового равновесия. Продукты радиационного разложения маловязких масел представлены в основном водородом и газообразными углеводородами C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>. Анализ указанной газовой смеси выполнялся на установке, смонтированной на базе хроматографа, которая предусматривает использование колонки с молекулярными ситами 5А, соединенной с катарометром (определение водорода) и колонки с оксидом алюминия, модифицированного вазелиновым маслом, соединенной с пламенно-ионизационным детектором (определение C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>). Количественная обработка выполнялась методом абсолютной калибровки.

Результаты проведенных исследований в комплексе с изучением ГХ-методом окисляемости продуктов были положены в основу подбора альтернативного сырья при разработке экологически безопасной технологии производства

маловязких гидравлических масел спецназначения.

На основании совместного рассмотрения базовых теоретических положений газохроматографического и термоаналитического (ТА) методов впервые было апробировано и показало высокую эффективность комплексное использование указанных методов в исследовании маловязких масел и технологических жидкостей [9].

В частности, сочетание ГХ- и ТА-методов было использовано при решении вопроса о возможности применения глубоко гидрированных газойлевых фракций 240–360°C и продуктов их каталитической депарафинизации в качестве масляных адьювантов для противоящурных эмульсионных вакцин (рис. 2). ГХ-методами определяли содержание *n*-алканов в исследуемых продуктах, склонность их к окислению, степень депарафинизации, изменение фракционного состава и молекулярно-массового распределения *n*-алканов в сочетании с ТА-исследованиями на термоанализаторе «Setaram». Таким образом, силами ОАО «СвНИИНП» и ВНИЯИ было изучено и научно обосновано влияние углеводородного состава маловязких масел для биопрепаратов на биологические: адьювантные, реактогенные и онкогенные свойства вакцин. Установлен оптимальный углеводородный состав масляного адьюванта и разработана технология его производства путем гидрокаталитической переработки нефтяного сырья [12].

Для оценки испаряемости, термической и термоокислительной стабильности маловязких продуктов, выкипающих в пределах 260–280°C, 200–340°C, была разработана и смонтирована лабораторная установка (рис. 3), принцип действия которой основан на сочетании приемов термического анализа и реакционной газовой хроматографии, что позволяет фиксировать потерю массы образца во времени без специ-

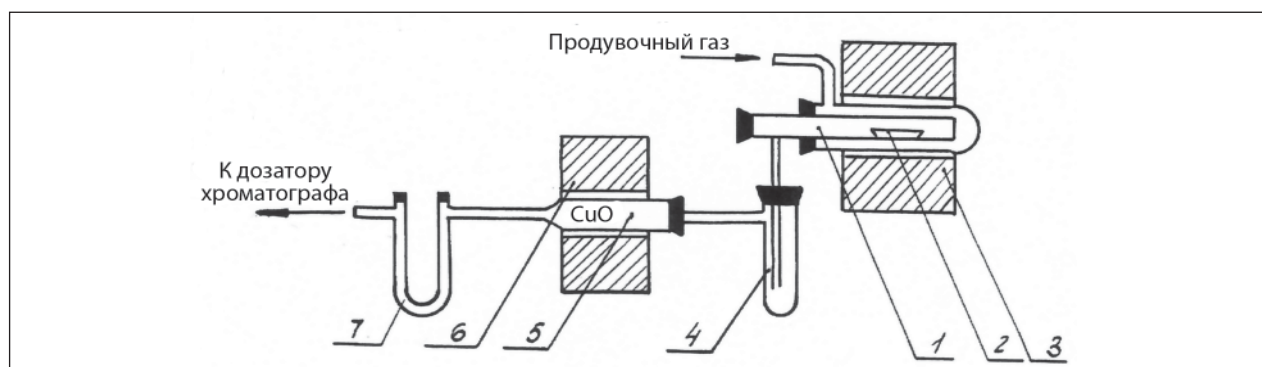


Рис. 3. Схема установки исследования термической и термоокислительной стабильности: 1 — кварцевый реактор; 2 — лодочка; 3 — печь; 4 — ловушка; 5 — трубка с катализатором; 6 — печь дожита; 7 — U-образная трубка с осушителем

ального взвешивающего устройства [9]. Исследование испаряемости основ масел для мало-нагруженных механизмов (на вышеназванной установке) позволило выбрать оптимальный фракционный состав и исключить применение керосиновых смесей, что приводило к «заеда-

нию» и поломке шпинделей, а также ухудшало санитарно-гигиенические условия работы [8].

Всё вышеперечисленное вносит существенный вклад в совершенствование методологии исследования промышленных масел и рабочих жидкостей.

#### Литература

1. Занозина И. И. Статистическая оценка точности методов жидкостно-адсорбционного хроматографического разделения и диализа в исследовании легированных масел // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2008. — Т. 8. — № 4. — С. 577–584.
2. Занозина И. И., Шабалина О. Е., Занозин И. Ю. и др. Компьютерный вариант ИК-спектрального определения структурно-группового состава высококипящих фракций в мониторинге нефти // Измерительная техника. — 2004. — № 3. — С. 62–64.
3. Занозина И. И. Комплексное газохроматографическое исследование состава и свойств масел и рабочих жидкостей. Автореф. дис. канд. хим. наук. — М, 1990. — С. 25.
4. Вигдергауз М. С., Дискина Д. Е., Шабалина Т. Н. и др. Количественная интерпретация хроматограмм нефтяных фракций, содержащих нормальные парафиновые углеводороды // Успехи газовой хроматографии. — 1982. — Вып. VI. — С. 115–122.
5. Занозина И. И., Дискина Д. Е., Шабалина Т. Н. и др. Газохроматографическое определение содержания *n*-парафинов в нефтепродуктах // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1989. — № 3. — С. 28–30.
6. Дискина Д. Е., Занозина И. И., Шабалина Т. Н. и др. Расчет температуры застывания *n*-парафинов по данным газохроматографического анализа // Химия и технология топлив и масел. — 1984. — № 7. — С. 39.
7. Тюмкин С.В., Занозина И. И., Шабалина Т. Н. и др. Применение газовой хроматографии для контроля качества продуктов депарафинизации // Химия и технология топлив и масел. — 1988. — № 4. — С. 37–38.
8. Занозина И. И., Шабалина Т. Н., Тыщенко В. А. и др. Исследование состава и свойств промышленных масел и рабочих жидкостей спецназначения с использованием хроматографических методов // Хроматография на благо России. — М.: Изд. группа «Граница», 2007. — С. 135–151.
9. Занозина И. И. Разработка методических приёмов исследования масел, рабочих жидкостей и синтетических продуктов // Наука и технологии в промышленности. — 2008. — № 3. — С. 66–70.
10. Тыщенко В. А. Разработка методологии прогнозирования гарантированной продолжительности эксплуатации маловязких гидравлических масел для систем управления ракетно-космической техники // Сб. науч. трудов ОАО «СвНИИ НП»: Совершенствование технологий получения нефтепродуктов / Под ред. Т. Н. Шабалиной. — Самара: ООО «Август», 2008. — С. 27–39.
11. Гольдберг К. А., Вигдергауз М. С. Введение в газовую хроматографию. — М.: Химия, 1990. — 352 с.
12. Занозина И. И., Шабалина Т. Н., Филиппова Г. И. и др. Термоаналитические и газохроматографические исследования масел для биопрепаратов // Сб. науч. трудов ОАО «СвНИИ НП»: Совершенствование технологий получения нефтепродуктов / Под ред. Т. Н. Шабалиной. — Самара: ООО «Август», 2008. — С. 149–153.

T. N. Shabalina, I. I. Zanozina, V. A. Tyshenko

#### Perfection of Research Methodology of Industrial Oil Lubricants and Process Fluids

*Background information on development and testing of express and accelerated methods for determination of compositional (structural-group and hydrocarbon composition, n-alkanes content, alkylphenol additives content, etc.) and performance properties (pour point, antioxidative stability, resistance to radiation action, volatility, biological properties of vaccines) of lubricating oils and process fluids of special-purpose using solid-liquid, gas and reaction chromatography, infrared spectroscopy and thermal analysis is presented.*

**Key words:** industrial oil lubricants, process fluids, solid-liquid chromatography, structural-group analysis, infrared spectroscopy, gas chromatography, thermal analysis, reaction gas chromatography.

## СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2010 ГОДУ

Статья	№ журн.	С.	Статья	№ журн.	С.
<b>20 ЛЕТ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК</b>			из важнейших направлений развития теории регулируемых фазовых переходов и межмолекулярных взаимодействий нефтяных дисперсных систем		
На передовом рубеже нефтегазовой науки	5	3		6	44
В. Г. Мартынов Инновационное профессиональное образование — фундамент модернизации страны	5	7	<b>АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР</b>		
			А. Г. Коржубаев, В. Г. Федотович, И. А. Соколова Нефтяная и газовая промышленность России в условиях современного финансово-экономического кризиса		
				5	10
<b>80 ЛЕТ КАФЕДРЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ РГУ НЕФТИ И ГАЗА ИМ. И. М. ГУБКИНА</b>			<b>ГЕОЛОГИЯ</b>		
В. М. Капустин Основные достижения кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина	6	3	С. А. Серкерев, И. И. Польшин, А. В. Сорокин Закономерности изменения силы тяжести, связанные с движением пластовых вод при эксплуатации подземных хранилищ газа		
О. Ф. Глаголева Работы кафедры технологии переработки нефти в области коксования нефтяного сырья	6	10	С. А. Серкерев, И. И. Польшин, А. В. Сорокин Определение гравитационного влияния от изменения масс в пластах, возникающих при эксплуатации подземных хранилищ газа		
А. А. Гуреев Профессор Екатерина Владимировна Смилович — человек, педагог, ученый (воспоминания к 100-летию со дня рождения)	6	12			
А. А. Гуреев Компаундирование — основа современных технологий производства дорожных битумных материалов	6	14	<b>ИЗВЕСТИЯ РАЕН</b>		
Т. Г. Гюльмисарян Энерготехнологический аспект совершенствования производства технического углерода	6	17	А. Р. Гарушев О ключевой роли высоковязких нефтей и битумов как источников углеводородов в будущем		
Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина Варианты совершенствования схем переработки остатков на современных НПЗ	6	24	И. В. Кулешков, В. С. Колбиков, К. С. Басниев Классификация нефтегазовых эксплуатационных объектов с оценкой степени сложности выработки запасов углеводородов		
Е. И. Зоря, О. В. Никитин, Ю. Н. Киташов Очистка нефтепродуктов с помощью фильтра-сепаратора с фильтровально-сепарирующим элементом из пористого поливинилформала	6	30	Е. С. Климов, С. И. Варламова, М. В. Бузаева, И. С. Варламова Регенерация нефтепродуктов из отработанных масел и растворов обезжиривания		
Ф. М. Хуторянский Современное состояние и варианты совершенствования установок подготовки нефти.			Р. Д. Мухамедяров Метод видеотеловизионной генерализации и его геотехногенное значение		
Основные направления перспективных научно-исследовательских работ в области глубокого обессоливания нефти	6	33	И. В. Кулешков, В. С. Колбиков, О. Н. Данильченко Уравнение сферического притока нефти к скважине, вскрывающей массивную залежь анизотропного пласта		
Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова, Л. А. Смирнова, В. Е. Терентьев Разработка технологии подбора депрессорно-реологических присадок для парафинистых нефтей на основе принципов межмолекулярных взаимодействий в нефтяных дисперсных системах	6	40	О. А. Давыдова, О. В. Левакова, М. В. Бузаева, В. В. Дубровина, Е. М. Булыжев, Е. С. Климов Обезвреживание смазочно-охлаждающих жидкостей от биологического поражения техническими средствами		
Е. А. Чернышева Гидрогенизационные процессы переработки нефтяного сырья — одно			<b>ИССЛЕДОВАНИЯ</b>		
			А. В. Абрамова Разработка катализаторов гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера—Тропша		
			2. Цеолитные катализаторы гидрооблагораживания синтетической бензиновой фракции C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>		
				1	13



Р. Р. Шириязданов, У. Ш. Рысаев, С. А. Ахметов, Ю. В. Морозов, А. П. Туранов, Е. А. Николаев, И. С. Мансуров, М. Н. Рахимов, Е. В. Боев Термодинамический анализ процесса получения высокооктановых компонентов бензина из бутан-бутиленовой фракции на цеолитных катализаторах	1	21	А. Н. Шаталов, Д. Д. Шипилов, Р. З. Сахабутдинов, Р. М. Гарифуллин, А. А. Ануфриев, Н. С. Профатилова Исследования по устранению влияния реагентов-нейтрализаторов сероводорода на качество подготавливаемой нефти	4	19
В. Н. Хлебников, А. С. Мишин, С. В. Антонов, И. Р. Хамидуллин, Ю. Ф. Гушина, К. П. Зобов, П. А. Гушин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров Экспериментальное исследование влияния физического состояния секвестрируемого флюида (техногенного CO <sub>2</sub> ) на емкость геологической ловушки	1	25	А. Н. Асяев, В. Е. Емельянов, Е. А. Никитина Исследование влияния качества спирта и состава углеводородной фракции на физико-химические и эксплуатационные показатели биоэтанольного топлива E85	4	24
В. В. Зольников, Б. С. Жирнов, И. Р. Хайрудинов Влияние сырья на основные качественные показатели малосернистого кокса	2	7	Н. Н. Пириев, Ф. А. Бабаева, М. И. Рустамов Сопоставительное изучение превращений метанола на оксиде алюминия и цеолите H-ЦВК	4	28
Е. В. Кузнецова, Н. В. Бусыгина, И. Г. Бусыгин Изучение показателей массопередачи комплексных абсорбентов и выбор параметров массообмена	2	11	Е. В. Шеляго, Б. П. Туманян, И. В. Язынина Состояние граничных слоёв углеводородных систем	4	32
Ю. А. Ковальчук, Р. Ф. Хамидуллин, Н. Ю. Башкирцева, О. Ю. Сладовская, В. П. Нефёдов Влияние реагентов многофункционального действия марки «СТХ-ДП» на свойства нефтяных эмульсий	2	15	Р. Р. Хуснуллин, А. В. Шарифуллин, В. Н. Шарифуллин Снижение гидравлического сопротивления в потоках прямой эмульсии	4	38
Л. А. Ковалева, Р. З. Миннигалимов, Р. Р. Зиннатуллин Определение времени расслоения водонефтяной эмульсии в электромагнитном поле	2	20	Т. Р. Даутов, И. А. Голубева, Р. З. Магарил Осушка природного газа гликолями с применением азетропных растворителей и многофункциональной присадки	6	51
Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова Разработка составов устойчивых водо-топливных эмульсий на основе природных битумов	2	22	Д. А. Кожевников, К. А. Арапов, П. А. Гушин, В. А. Винокуров Очистка нефтезагрязненных почв с помощью микроволнового излучения	6	57
М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. В. Пономарева, Л. Ф. Давлетшина, М. М. Мухин Исследование ксантановых загустителей, применяемых в технологиях кислотного гидравлического разрыва пласта	2	25	К. А. Арапов, П. А. Гушин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров Получение ультрадисперсных порошков соединений никеля в плазме сверхвысокочастотного разряда	6	61
Л. И. Фаррахова, А. А. Гречухина, Р. Ф. Хамидуллин, П. С. Фахретдинов, А. В. Камышев Испытания неклассических катионных ПАВ на ингибирование коррозии в O <sub>2</sub> - и H <sub>2</sub> S+O <sub>2</sub> -содержащих средах	3	23	<b>МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b>		
Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, М. Е. Макаров Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора	3	28	Б. П. Туманян, Е. В. Шеляго, И. В. Язынина Особенности низкотемпературных свойств нефтяных систем при охлаждении	1	54
В. А. Карпов, В. Г. Спиркин, Ю. Н. Макарова, О. Л. Михайлова Разработка рецептуры и технологии получения пленкообразующего ингибированного состава для защиты техники от коррозии в тропическом климате	4	12	С. А. Леонтьева, Е. И. Алаторцев, С. М. Яновский, В. С. Устюгов, А. И. Алмаметов Хроматографический метод определения оксигенатов в товарных бензинах	2	59
А. Л. Лapidус, Ф. Г. Жагфаров, А. Б. Елкин, Ч. Зыонг Определение параметров углекислотной конверсии природного газа	4	15	<b>ОБОРУДОВАНИЕ</b>		
			В. В. Ермолаев Редукционно-охладительные и охлаждательные установки для нефтехимических и теплоэнергетических предприятий	2	46
			Э. А. Микаэлян Система смазки энерготехнологического оборудования	2	55
			С. А. Горбатов Технические решения по совершенствованию системы охлаждения сырого газа в процессах его комплексной подготовки на месторождениях Крайнего Севера	4	58
			Ф. А. Слободкина Методы оптимизации профилей лопаточных машин, используемых в нефтедобывающей промышленности	5	56



## ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

А. Ю. Копылов, А. М. Мазгаров, А. Ф. Вильданов, И. Ш. Хуснутдинов Экстракционные технологии подготовки сернистого и тяжелого нефтяного сырья	3	3
Ю. С. Белоусова, А. Е. Белоусов, М. Ф. Минхайров, Ю. П. Ясьян Динамика изменения качества автомобильного бензина	3	9
С. К. Искалиева, Н. А. Пивоварова Усовершенствование технологии процесса адсорбционной осушки обессеренного газа	3	13

## ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

В. В. Москвичев, И. Е. Скрипкин, И. В. Павлов, О. А. Дружинин, А. Ф. Бурюкин, В. П. Твердохлебов, Ф. А. Бурюкин Обоснование рациональности мероприятий промышленной безопасности на примере ОАО «Ачинский НПЗ ВНК»	4	8
---	---	---

## РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. А. Цыганков, М. М. Мухин Кислотная композиция для увеличения продуктивности скважин низкопроницаемых терригенных коллекторов с высоким содержанием карбонатов	1	41
Т. Н. Юсупова, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, А. Г. Романов Разработка методологии типизации нефтей разрабатываемых месторождений	1	46
З. С. Алиев, Б. Е. Сомов, М. А. Максимова Исследование изменения в процессе разработки относительных дебитов горизонтальных скважин с равномерным веерным размещением, неполностью вскрывших фрагмент залежи в виде сектора	2	39
М. А. Силин, Л. А. Магадова, С. А. Низова, В. Н. Мариненко, Д. Ю. Мельник Полисахаридная жидкость глушения и промывки скважин	3	50
В. Н. Хлебников, В. А. Винокуров, Ю. Ф. Гущина, С. В. Антонов, А. С. Мишин Исследование составов для селективной водоизоляции в газовых скважинах	3	54
Л. М. Петрова, Т. Р. Фосс, Н. А. Аббакумова, Г. В. Романов, С. В. Крупин Оценка продолжительности эффекта от применения потокоотклоняющих технологий	4	48
Р. Ш. Абсалямов Оптимизация термоциклического воздействия при обработке призабойной зоны скважин на месторождениях Татарстана	4	51
Р. Х. Муслимов Стратегия рационального использования запасов нефти	5	17

В. В. Кульчицкий История и перспектива геонавигации пологих и горизонтальных скважин в Западной Сибири	5	26
Д. Ю. Крянев, С. А. Жданов Проблемы и перспективы повышения эффективности разработки нефтяных месторождений	5	36
Н. Г. Ибрагимов Развитие новых технических и технологических решений для повышения эффективности разработки нефтяных месторождений	5	40

## ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

А. П. Храбров Исследование параметров транспортирования высоковязких нефтей в виде эмульсий с целью их оптимизации	3	60
А. Н. Журавлев, Е. Н. Кабанова, И. Н. Гришина, С. Т. Башкатова Проблемы транспорта «тяжелых» газовых конденсатов при отрицательных температурах окружающей среды и способы их решения	4	55
О. М. Иванцов Научные и технические проблемы сооружения нефтегазопроводных систем на о. Сахалин	5	49

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Д. В. Широков, В. А. Любименко, И. М. Колесников, А. Л. Лapidус Превращения углеводородов как циклы возбужденных состояний	3	19
В. А. Курбатов Механизм термической димеризации мономеров	5	44

## ЭКОЛОГИЯ

С. В. Маркин, Е. Е. Белоусова, О. П. Лыков, А. Ю. Недре, А. Г. Дедов Проблемы развития российского экологического законодательства по защите атмосферного воздуха	1	3
А. В. Никитина, А. Н. Гульков Исследование природно-ресурсного потенциала прибрежных территорий в качестве фактора возможности размещения промышленного объекта	1	8
И. И. Павлинова, Н. Р. Зайнуллин Флотационные процессы обработки сточных вод	2	3
О. Н. Кулиш, С. А. Кужеватов, М. Н. Орлова, Е. В. Иванова, И. Ш. Глейзер Сокращение выбросов оксидов азота в атмосферу на нефтеперерабатывающих предприятиях	4	3
Е. А. Мазлова Новые материалы в процессах очистки нефтезагрязненных сточных вод	5	60