

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№2⁽⁷³⁾ 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

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

Е. А. Ясакова, А. В. Ситдикова, А. Н. Морозов,
А. Ф. Ахметов

РАЗРАБОТКА ВАРИАНТОВ ПРОИЗВОДСТВА
ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ
В ОАО «САЛАВАТНЕФТЕОРГСИНТЕЗЗ»..... 3

А. Р. Хакимов, Ю. Е. Беличенко

УВЕЛИЧЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ
МЕТОДОМ ПЛАЗМАХИМИЧЕСКОГО ГИДРОКРЕКИНГА 11

А. Ф. Вильданов, Н. Г. Бажирова, Ф. А. Коробков,
А. М. Мазгаров, Д. В. Пантелеев, С. А. Молчанов,
Е. А. Зубанова

ОЧИСТКА СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ
ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ 15

ИССЛЕДОВАНИЯ

С. Е. Уханов, В. Г. Рябов, С. С. Галата

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ПРОЦЕССЕ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ..... 21

Л. А. Магадова, М. Н. Ефимов, Н. Н. Ефимов,
М. А. Черыгова

УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ЦЕМЕНТА
С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИЦИИ ПАВ..... 25

Бать Тхи Ми Хьен, Ю. Л. Шишкин, В. Г. Спиркин,
Н. М. Николаева

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ
МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ЗАЩИТНЫХ ВОДОВЫТЕСНЯЮЩИХ СОСТАВОВ
НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНО-МИНЕРАЛЬНОГО
СЫРЬЯ ВЬЕТНАМА..... 31

М. Н. Котельникова, Н. М. Алыков

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВОФОБНЫХ ПРОЦЕССОВ
НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЕН
В АМИНОВЫХ РАСТВОРАХ 34

Л. И. Фаррахова, А. А. Гречухина,
А. А. Елпидинский, Р. Ф. Хамидуллин

ИСПЫТАНИЯ КАТИОННЫХ ПАВ В ПРОЦЕССАХ
ДЕЭМУЛЬГИРОВАНИЯ НЕФТЕЙ..... 39

ИЗВЕСТИЯ РАЕН

Е. А. Мазлова, Ю. А. Анурина

ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
НА ОАО «МОСКОВСКИЙ НПЗ»
И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ..... 43

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

Ю. Л. Тимофеев, Д. П. Ляпков, А. В. Кейбал,
А. А. Кейбал, А. Н. Козлова

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЗАКАНЧИВАНИЯ
НАКЛОННО НАПРАВЛЕННЫХ
МЕТАНОУГОЛЬНЫХ СКВАЖИН,
ПРОБУРЕННЫХ ПО ПРОДУКТИВНОМУ ПЛАСТУ..... 50

А. В. Шестакова

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАБОЙНОГО ДАВЛЕНИЯ
С УЧЕТОМ ЖИДКОСТИ, НАКОПИВШЕЙСЯ
В ФИЛЬТРОВОЙ ЧАСТИ СКВАЖИНЫ..... 58

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. А. Леонтьева, Е. И. Алаторцев, Л. Г. Нехамкина,
А. Р. Мусин, С. М. Яновский, В. С. Устюгов,
А. И. Алмаметов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО И ГРУППОВОГО
УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ
НА ХРОМАТОГРАФЕ «КРИСТАЛЛ 5000-1» 60

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

№2⁽⁷³⁾ 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

Разработка вариантов производства высокооктановых бензинов в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»*

Е. А. Ясакова, А. В. Ситдикова, А. Н. Морозов, А. Ф. Ахметов
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»

Рассмотрены и проанализированы варианты производства высокооктановых компонентов бензинов применительно к условиям ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Приведена оценка потенциального бензинового фонда при переходе на выпуск бензинов классов Евро-3, 4, 5 при реализации рассмотренных вариантов.

Ключевые слова: риформинг, изомеризация, предфракционирование, постфракционирование, ароматические углеводороды, бензол, высокооктановые компоненты.

В связи с введением новых международных и отечественных экологических стандартов в области снижения техногенных воздействий на окружающую среду требования к качеству выпускаемых моторных топлив повышаются.

В соответствии с принятым в России в 2008 г. техническим регламентом «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» с 1 января 2011 г. нефтеперерабатывающим предприятиям необходимо перейти на выпуск автомобильного бензина класса Евро-3, в котором содержание серы по сравнению с действующими нормами снижено с 500 до 150 ppm, бензола — с 5 до 1% об. и содержание олефиновых углеводородов составит не более 18% об. С 1 января 2012 г. должен производиться автомобильный бензин только класса Евро-4 с содержанием серы не более 50 ppm и ароматических углеводородов не выше 35% об., а с 1 января 2015 г. — бензин класса Евро-5 с содержанием серы не более 10 ppm [1, 2].

Для ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» основной проблемой при получении бензинов по стандартам Евро-3, 4, 5 является соблюдение содержания ароматических углеводородов и бензола в пределах норм по той причине, что основным компонентом компаундирования является риформат, содержащий от 3 до 10% мас. бензола (за 2008 г. среднегодовое содержание бензола составило около 5% мас.) и до 55–60% мас. ароматических углеводородов. Кроме того, в настоящее время в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» имеется существенный дефицит неароматических высокооктановых компонентов, а для снижения содержания бензола в товарном бензине, например, с 5 до 1% мас. его необходи-

мо разбавить в 5 раз высокооктановыми компонентами с минимально возможным содержанием ароматических углеводородов.

В мировой практике известны различные методы снижения содержания бензола в риформате. Одним из них является предфракционирование сырья риформинга, которое сводится к удалению бензолобразующих компонентов из сырья за счет повышения его температуры начала кипения до 95–100°C, при этом содержание бензола в риформате снижается с 4,3 до 1,2% мас. [3]. Однако данный способ требует квалифицированного использования избытка низкооктановой фракции 70–110°C.

Вторым направлением, позволяющим снизить содержание бензола в риформате, является его постфракционирование. В этом случае из риформата ректификацией извлекается бензолсодержащая фракция, которая далее перерабатывается одним из следующих способов: экстракцией бензола растворителем, алкилированием бензола олефинами, гидрированием бензола в циклогексан или гидроизомеризацией бензола в метилциклопентан.

Для снижения суммарного содержания ароматических углеводородов в товарном бензине в мировой нефтепереработке широко используются следующие компоненты: изомеризат, алкилат, эфиры (МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ).

Алкилат является наиболее качественным компонентом, так как имеет высокое октановое число (ОЧ) — до 96 пунктов по моторному методу (ММ), но вместе с тем это один из самых дорогих компонентов автомобильных бензинов, получение которого требует высоких эксплуатационных и капитальных затрат. Кроме того, в настоящее время ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» имеет

*Перепечатано из журнала «Теоретические и прикладные проблемы сервиса» №2, 2010.

ограниченные ресурсы бутиленов — сырья для процесса алкилирования. Таким образом, говорить о целесообразности строительства установки алкилирования можно только тогда, когда будет введен в эксплуатацию новый современный комплекс каталитического крекинга FCC, который предоставит необходимое количество сырьевых компонентов.

Процесс этерификации также характеризуется ограниченными сырьевыми ресурсами, высокими капитальными и эксплуатационными затратами.

Изомеризация пентан-гексановой фракции для ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» является стратегически наиболее привлекательным процессом, позволяющим получать высокооктановый компонент, не содержащий бензол, серу, ароматические и непредельные углеводороды. Более того, в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» имеется хороший потенциал сырьевой базы для процесса изомеризации. Существенным преимуществом является то, что установка изомеризации требует минимальных капитальных и эксплуатационных затрат, а ее введение в эксплуатацию возможно в наиболее короткие сроки, что очень важно в условиях вступления в силу технического регламента.

Анализ текущей ситуации производства автомобильных бензинов в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». В настоящее время в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» производство автомобильных бензинов базируется на ком-

паундировании риформата с прямогонными гидроочищенными фракциями и бензином каталитического крекинга. В качестве октаноповышающих добавок используются ароматические углеводороды (толуол, сольвент и др.) и МТБЭ (рис.1). Данная схема позволяет производить бензины, соответствующие классу Евро-2 (90%) и лишь небольшую долю (10%) бензинов, отвечающих требованиям Евро-4.

На основании существующей схемы без внедрения новых технологий в программе Aspen PIMS была проведена оценка потенциального бензинового фонда при переходе на выпуск автомобильных бензинов классов Евро-3, 4, 5. При этом учитывалось, что возможно производство двух марок бензинов класса Евро-3 (с ОЧ по исследовательскому методу (ИМ) не менее 92 и 95 пунктов), причем соотношение марок Регуляр-92:Премиум-95 составляет 70:30, что соответствует рыночному спросу на бензины. Бензины класса Евро-4, 5 необходимо производить с ОЧ по ИМ, составляющим не менее 95 пунктов. Рассматривались два варианта объема закупок МТБЭ: на уровне 2008 г. и максимально возможная закупка, соответствующая допустимой норме (15% об.) содержания эфиров в товарных бензинах.

Очевидно, что отсутствие в базовой схеме установок по получению высокооктановых компонентов, не содержащих серы, ароматических углеводородов, в том числе бензола, приведет к значительному снижению бензинового фонда при переходе на выпуск бензинов в соответствии

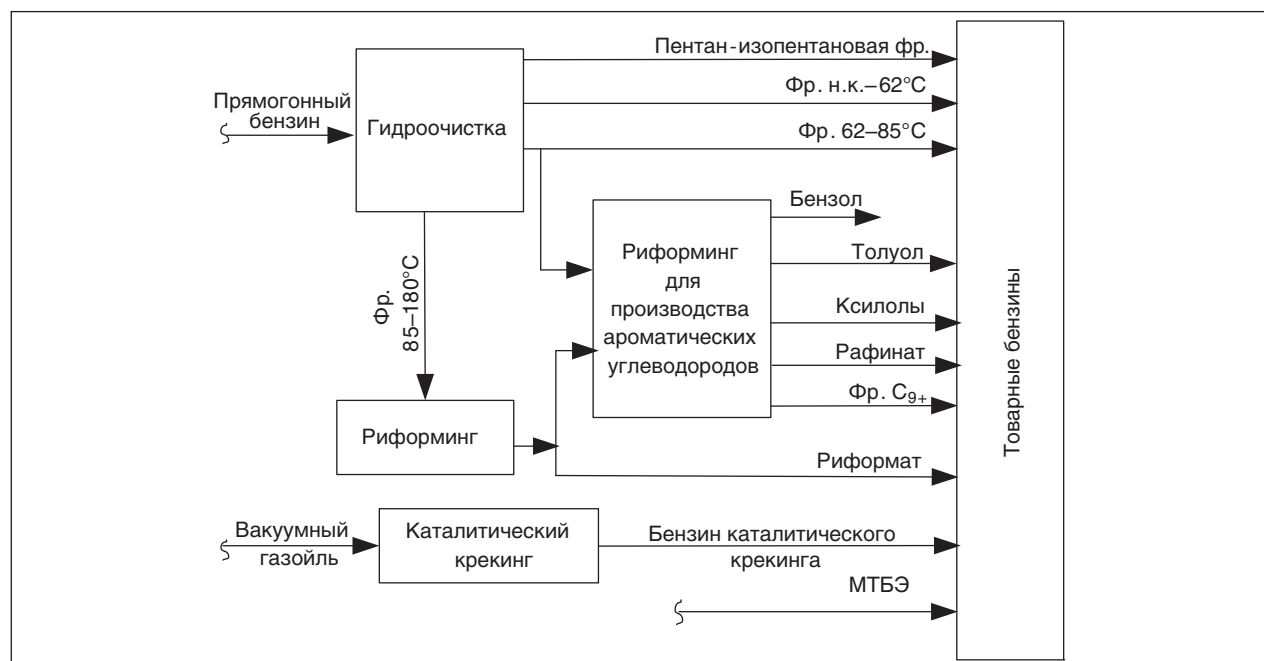


Рис. 1. Существующая схема производства автомобильных бензинов в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»

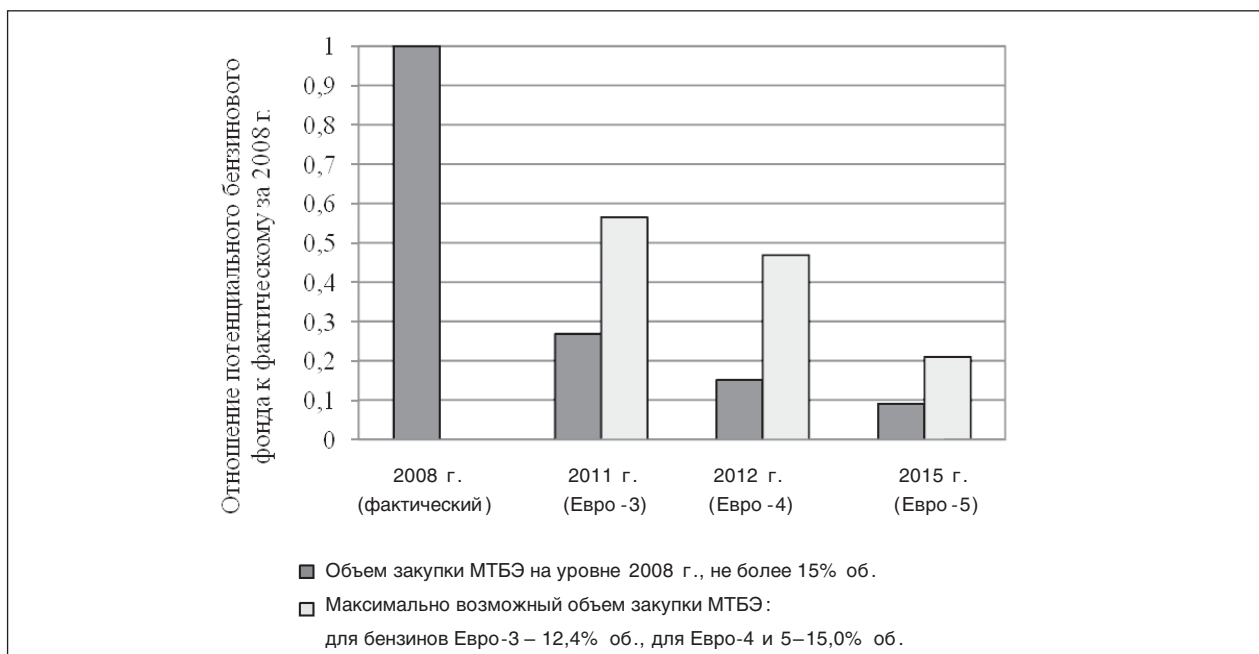


Рис. 2. Оценка потенциального бензинового фонда для существующей схемы производства автомобильных бензинов

с требованиями технического регламента, что показано на рис. 2.

С учетом существующей схемы переработки сырья в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» были предложены три варианта совершенствования технологии производства высокооктановых бензинов:

- схема с блоком ректификации стабильного риформата с выделением фракций: добензольной (н.к.–62°C), бензолсодержащей (62–90°C) и постбензольной (90–к.к.);
- схема с блоком ректификации стабильного риформата и установкой изомеризации, которая дополнительно к предыдущей схеме предусматривает строительство установки изомеризации легких бензиновых фракций;
- схема с предфракционированием сырья риформинга и установкой изомеризации, требующая изменения схемы фракционирования гидроочищенного прямогонного бензина с выделением фракций н.к.–62°C, 62–100°C, 100–180°C и строительства установки изомеризации.

Схема с блоком ректификации стабильного риформата. Среди процессов для снижения содержания бензола в риформате внедрение блока ректификации риформата для ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» является наиболее приемлемым, что обусловлено наличием на предприятии установки риформинга для производства ароматических углеводородов, которая позволяет квалифицированно переработать бензолсодержащую фракцию с выделением из нее бензола на блоке экстракции с дальнейшим его

использованием в нефтехимическом производстве. Кроме того, немаловажным преимуществом данной схемы является короткий срок внедрения блока ректификации риформата в эксплуатацию, которая рассматривается уже с 2011 г.

Распределение бензола во фракциях стабильного риформата исследовали в лабораторных условиях. Результаты данного исследования представлены на рис. 3. Как видно, бензол концентрируется во фракции 62–90°C, которая содержит порядка 80% всего бензола риформата, тогда как содержание бензола во фракции 62–85°C составляет около 61%. Эти результаты согласуются с данными, полученными с действующих промышленных установок [4].

Таким образом, наиболее оптимальный способ разделения риформата в ректификационной колонне заключается в отборе фракций

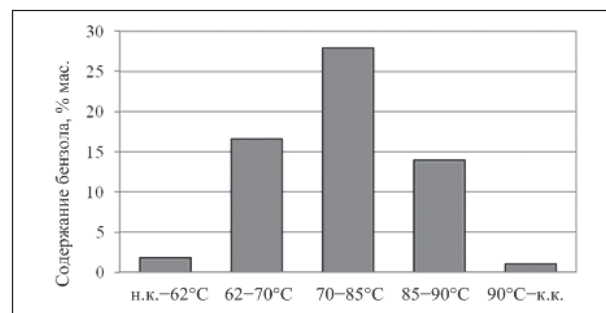


Рис. 3. Распределение бензола во фракциях риформата

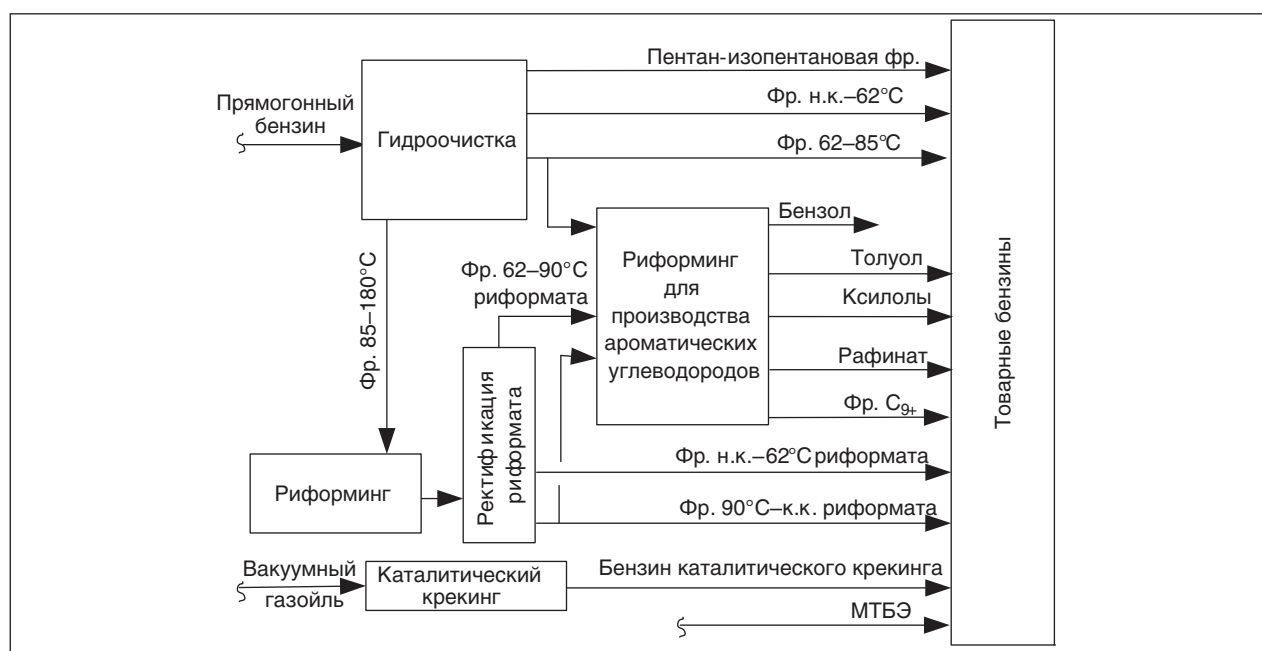


Рис. 4. Схема производства автомобильных бензинов с блоком ректификации стабильного риформата

н.к.–62°C, 62–90°C и 90°C–к.к. Фракции н.к.–62°C и 90°C–к.к. содержат менее 1% мас. бензола и используются как компоненты товарного бензина. Фракция 62–90°C направляется на блок экстракции установки риформинга Л-35/6-300 с целью извлечения бензола. Схема данного варианта производства бензинов показана на рис. 4.

Была составлена модель блока стабилизации и фракционирования риформата в программе Aspen HYSYS, в результате чего получен материальный баланс процесса и такие показатели качества продуктов, как плотность, давление насыщенных паров, содержание бензола, парафиновых, нафтеновых и суммарных ароматических углеводородов (табл. 1).

Исходя из имеющегося набора компонентов и учитывая, что ввод в эксплуатацию блока ректификации стабильного риформата возможен с

2011 г., для данного варианта рассчитали перспективный бензиновый фонд, при этом приняли такие же условия, как и для базового варианта. Результаты расчета представлены на рис. 5.

При максимальном объеме закупки МТБЭ введение в эксплуатацию блока ректификации стабильного риформата позволяет увеличить выработку бензинов класса Евро-3, 4 до уровня 2008 г. и выше, но выпуск бензинов класса Евро-5 снижается примерно на треть, что влечет за собой необходимость внедрения процесса, позволяющего получить высокооктановый малосернистый компонент. Данным процессом может быть процесс изомеризации.

Схема с блоком ректификации стабильного риформата и установкой изомеризации. Выбор данного варианта обусловлен тем, что среди процессов получения высокооктановых компонентов

Табл. 1. Показатели качества продуктов фракционирования риформата

Показатель	Рефлюкс	н.к.–62°C	62–90°C	90°C–к.к.
Выход на риформат, % мас.	4,1	13,9	11,6	70,4
Содержание углеводородов, % мас.:				
парафиновых	99,89	94,35	55,89	27,17
нафтеновых	0,11	4,65	8,25	1,92
ароматических	0	1,00	35,86	70,91
Содержание бензола, % мас.	0	1,00	35,86	1,00
Давление насыщенных паров, кПа	620	110	28	7
Плотность при 15°C, кг/м ³	572	644	744	820
Октановое число ИМ/ММ*	–	78,4 / 74,2	67,8 / 64,0	99,6 / 85,4

*Определяли стандартными методами по ГОСТ 8226–82 и ГОСТ 511–82, соответственно.

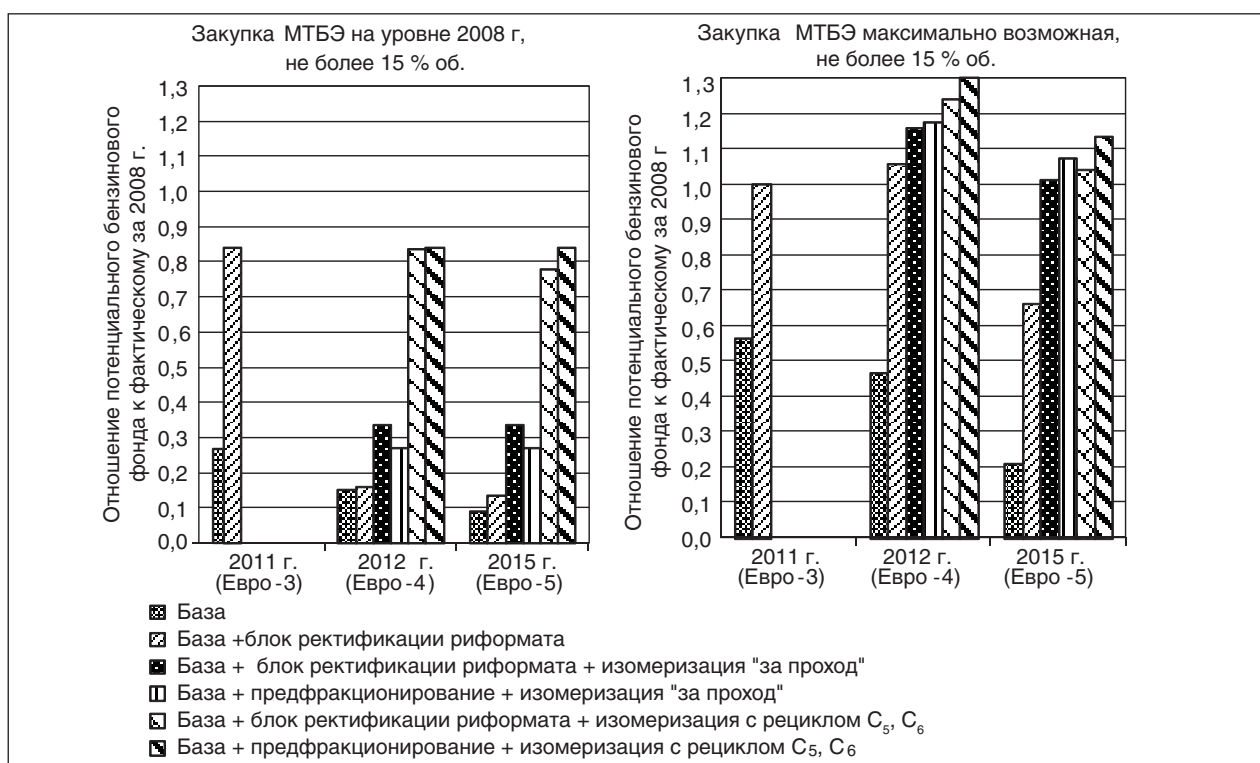


Рис. 5. Относительный потенциальный бензиновый фонд при переходе на выпуск бензинов класса Евро-3, 4, 5

установка изомеризации легких бензиновых фракций характеризуется наиболее низкими капитальными и эксплуатационными затратами, надежной сырьевой базой и высоким качеством продукта.

В результате лабораторных испытаний было установлено, что фракция н.к.–62°С риформата

имеет сравнительно высокое октановое число (ОЧ по ИМ равно 78 пунктам), однако потенциал для его прироста имеется. Поэтому в качестве сырья перспективной установки изомеризации, с учетом схемы переработки нефти в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», предлагается ис-

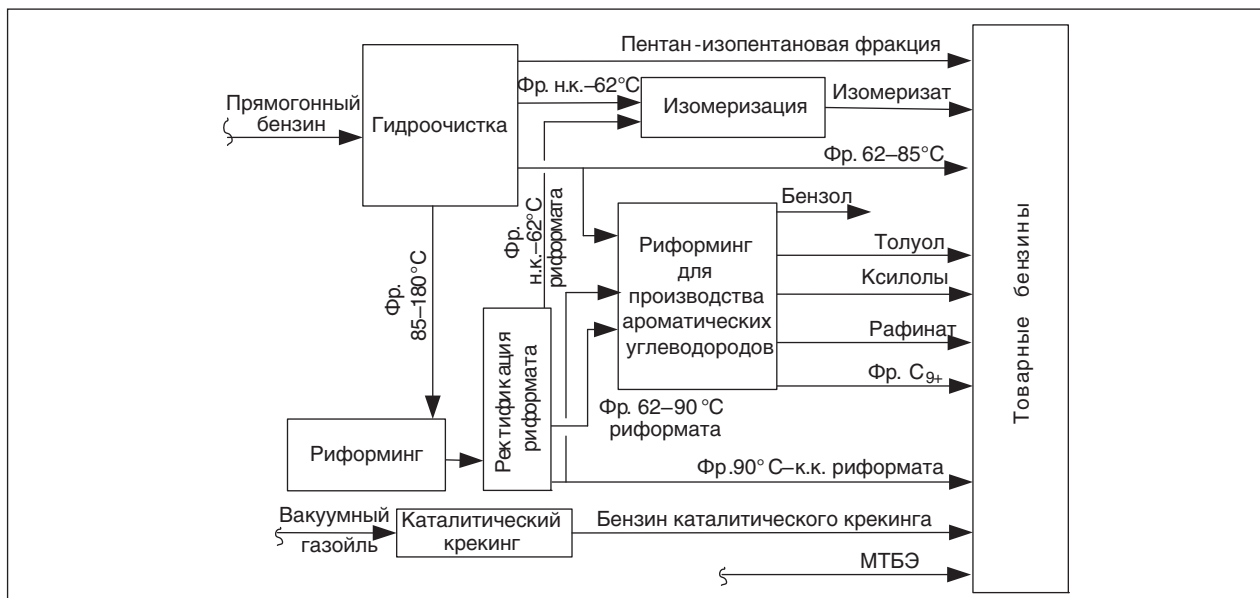


Рис. 6. Схема производства бензинов с блоком ректификации стабильного риформата и установкой изомеризации

пользовать смесь прямогонной гидроочищенной фракции н.к.–62°С и фракции н.к.–62°С риформата (рис. 6). Данный вариант даст возможность максимально использовать сырьевые ресурсы НПЗ.

Немаловажным является не только состав сырья, но и выбор технологии процесса изомеризации. В промышленной практике нашли применение различные типы катализаторов

изомеризации, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Наибольшее распространение в последнее время получили катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония, которые сочетают высокую активность и устойчивость к каталитическим ядам.

В табл. 2 приведены характеристика сырья процесса изомеризации, а также прогнозируе-

Табл. 2. Характеристика сырья и продукта процесса изомеризации

Показатель	Прямогонная фр. н.к.–62°С	Фр. н.к.–62°С риформата	Смесь* прямогонной фр. н.к.–62°С и фр. н.к.–62°С риформата
Фракционный состав, °С:			
н.к.	34,7	18,1	19,5
10%	34,9	25,6	31,4
50%	40,9	40,1	39,2
95%	58,7	60,3	59,1
к.к.	64,8	65,5	65,1
Компонентный состав, % мас.:			
Изобутан	0	0,550	0,219
<i>n</i> -Бутан	0,011	6,171	2,461
2,2-диметилпропан	0,002	0,000	0,001
Изопентан	18,421	26,437	21,609
<i>n</i> -Пентан	51,430	18,877	38,483
Диметилбутаны	4,423	6,745	5,347
Циклопентан	5,043	0,398	3,196
Метилпентаны	15,916	32,977	22,701
<i>n</i> -Гексан	3,434	6,630	4,705
Диметилпентаны	0,002	0,001	0,002
Метилциклопентан	0,783	0,202	0,552
2,2,3-триметилбутан	0,004	0,000	0,003
Бензол	0,447	1,001	0,668
Циклогексан	0,073	0	0,044
Метилгексаны	0,004	0	0,003
<i>n</i> -Гептан	0,006	0	0,003
Другие	0	0,010	0,004
Сумма	100,000	100,000	100,000
Содержание углеводородов, % мас.:			
<i>n</i> -парафиновых	54,88	31,68	45,65
изопарафиновых	38,77	66,71	49,88
нафтеновых	5,90	0,60	3,79
ароматических	0,45	1,00	0,67
олефиновых	0	0,01	0
C ₇₊	0,01	0,01	0,01
ОЧ ИМ/ММ	74/71	78/74	75/72
Содержание серы, ppm	1,37	3	2,02
Содержание влаги, ppm	50	10–15	34–36
Содержание бензола, % мас.	0,447	1,001	0,67
Давление насыщенных паров, кПа	98	110	103
Плотность при 15°С, кг/м ³	645,7	645,0	645,4
ОЧ (ИМ) изомеризата /прирост ОЧ (ИМ) при работе установки по схеме:			
без рециркуляции		85/10	
с рециклом <i>n</i> -пентана		87/12	
с рециклом гексанов		89/14	
с рециклом пентанов и гексанов		91/16	
с адсорбцией <i>n</i> -парафинов на молекулярных ситах		91/16	

* Массовая доля прямогонной фр. н.к.–62°С составляет 0,6.

мое ОЧ изомеризата по ИМ для катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония по данным [5, 6].

Исходя из имеющегося набора компонентов и учитывая, что ввод в эксплуатацию установки изомеризации возможен с 2012 г., рассчитали перспективный бензиновый фонд предприятия по двум вариантам: для установки изомеризации без рециркуляции и с рециклом пентанов и гексанов (см. рис. 5).

Показано, что установка изомеризации с рециклом пентанов и гексанов более эффективна и позволяет производить бензины марок Евро-4, 5 в двукратном объеме по сравнению с установкой без рециркуляции при объеме закупки МТБЭ на уровне 2008 г.

Схема с предфракционированием сырья риформинга и установкой изомеризации. Другим подходом к производству компонента бензина с низким содержанием бензола может быть предфракционирование сырья риформинга. Содержание бензола в риформате в этом случае снижается до 1,2–4,5% мас. в зависимости от концентрации предшественников бензола в сырье [3, 7].

В этой связи предлагается изменение схемы фракционирования установки гидроочистки прямогонного бензина с выделением фракций н.к.–62°C, 62–100°C и 100–180°C. Фракцию н.к.–62°C предлагается использовать в качестве сырья установки изомеризации, фракцию 62–100°C — как сырье пиролиза и частично направлять в реакторный блок установки риформинга для

получения ароматики Л-35/6-300, а фракцию 100–180°C — в качестве сырья процесса риформинга Л-35/11-1000. Схема производства бензинов по указанному варианту представлена на рис. 7.

Кроме качественного сырья для процесса риформинга, данная схема позволяет получить дополнительное количество сырья пиролиза. В связи с тем, что фракция 62–100°C направляется на пиролиз, были рассчитаны выходы продуктов пиролиза на измененном сырье в модели SPYRO печей пиролиза ЭП-300 ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». В качестве исходных данных взяты среднегодовой состав бензинового сырья за 2008 г., а также показатели качества отдельных его компонентов. Следует отметить, что при вовлечении фракции 62–100°C в сырье процесса пиролиза выход целевых продуктов (этилена и пропилена) снижается на 1,3%. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Исходя из имеющегося набора компонентов, был рассчитан потенциальный бензиновый фонд для данной схемы с установкой изомеризации без рециркуляции и с рециклом пентанов и гексанов. Видно, что данная схема позволяет производить перспективные марки бензинов примерно в том же количестве, что и схема с блоком ректификации риформата и установкой изомеризации (см. рис. 5). Однако расчет эффективности инвестиционного проекта показал, что чистый дисконтированный доход при инвестировании данного варианта (с установкой изомеризации с рециклом пентанов и гексанов) на 20% ниже, чем

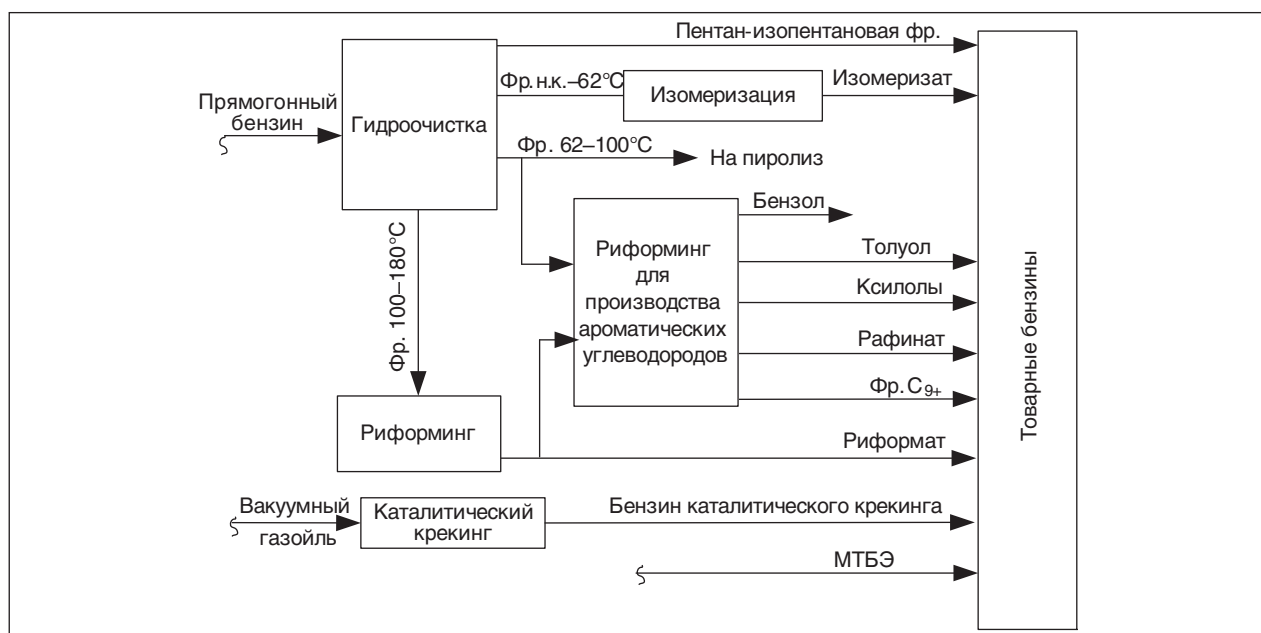


Рис. 7. Схема производства бензинов с предфракционированием сырья риформинга и установкой изомеризации

Табл. 3. Выход продуктов пиролиза, рассчитанный в модели SPYRO

Наименование	Текущее сырье	Сырье после ввода в эксплуатацию предфракционирования сырья риформинга
Состав сырья, % мас.		
Рафинат	18,8	16,3
Бензин с АВТ	54,6	47,5
Фракция н.к.–62°C	21,3	–
Фракция 85–180°C	2,8	–
Фракция 62–100°C	–	35,1
Другие	2,5	1,2
Сумма	100,0	100,0
Выход продуктов пиролиза, % мас.		
Водородсодержащий газ	1,9	2,0
Метан-водородная фракция	18,3	17,6
Этилен	28,7	27,4
Пропилен	15,4	14,1
Бутан-бутадиеновая фракция	11,5	9,5
Пентан-амиленовая фракция	1,7	2,6
Пирококонденсат	17,9	21,2
Тяжелая смола	3,7	4,7
Потери	1,0	0,9
Сумма	100,0	100,0

для аналогичной схемы с блоком ректификации риформата.

На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что применительно к условиям ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» все рассматриваемые мероприятия позволят значительно увеличить объем производства высокооктановых бензинов. Среди предложенных схем наиболее эффективной является схема, предусматривающая внедрение блока ректификации риформата

и установки изомеризации с рециклом пентанов и гексанов, которая позволит перейти на выпуск автомобильных бензинов классов Евро-3, 4, 5 без снижения объема производства и получить максимальную прибыль. Принятая программа модернизации в дальнейшем позволит ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» быть конкурентоспособным и занимать достойные позиции на мировом и отечественном рынках, обеспечивая их высококачественными моторными топливами.

Литература

1. Специальный технический регламент «О требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам».
2. <http://www.au92.ru>. — Введение бензина Евро-3 в России отложено до 2011 г.
3. Мириманян А. А., Вихман А. Г. и др. О снижении содержания бензола в бензинах и риформатах // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2006. — № 8. — С. 11–14.
4. Варшавский О. М., Сулягин Н. В., Иванов А. М. и др. Внедрение схемы удаления бензола из риформата на Киришском НПЗ // Мир нефтепродуктов. — 2008. — № 8. — С. 19–22.
5. <http://www.nefthim.ru>.
6. <http://www.uop.com>.
7. Абдульминьев К. Г., Ахметов А. Ф., Сайфуллин Н. Р. и др. Производство ароматических углеводородов и высокооктановых бензинов фракционированием катализаторов риформинга // Башкирский химический журнал. — 2000. — Т. 7. — № 2. — С. 47–50.

E. A. Yasakova, A. V. Sitdikova, A. N. Morozov, A. F. Akhmetov

Development of Ways for High-octane Gasoline Production at JSC «Salavatnefteorgsynthез»

Ways for high-octane gasoline production in response to JSC «Salavatnefteorgsynthез» were considered and analyzed. A potential gasoline pool assessment at changeover to Euro-3, 4 and 5 gasoline production with the mean of the ways involved is demonstrated.

Keywords: reforming, isomerization, prefractionation, postfractionation, aromatics, benzene, high-octane components.

Увеличение глубины переработки нефти методом плазмахимического гидрокрекинга

А. Р. Хакимов, Ю. Е. Беличенко
Астраханский государственный технический университет

В статье рассмотрена практика применения плазмохимического гидрокрекинга с целью увеличения глубины переработки нефти и производства светлых фракций. Приведены результаты практических испытаний, проведенных на действующей на территории Астраханской области малогабаритной нефтеперерабатывающей установке.

Ключевые слова: переработка нефти, плазмохимический гидрокрекинг, реактор, ионы, радикалы.

Увеличение глубины переработки нефти и газового конденсата является одной из насущных проблем нефтеперерабатывающей отрасли. С падением давления на скважинах по добыче природного газа увеличивается доля попутного газового конденсата, что делает решение данного вопроса актуальным и для газовой отрасли. Глубина переработки нефти на предприятиях развитых стран достигает 95% [1], тогда как на крупных российских предприятиях она составляет 70–73% [2]. На мелких предприятиях, перерабатывающих нефть и газовый конденсат, глубина переработки колеблется от 50 до 73%, в зависимости от типа сырья. Подавляющее большинство малых предприятий по переработке нефти занимается лишь первичной перегонкой нефти и/или газового конденсата.

Существует ряд вторичных процессов, позволяющих извлекать светлые нефтепродукты из тяжелых остатков. Самыми распространенными из них являются висбрекинг, термкрекинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование, но все они существенно усложняют производственный процесс и требуют огромных, непосильных для небольших предприятий, финансовых затрат, так как для проведения этих процессов необходимо создание специальных условий, таких как высокая или низкая температура, вакуум или высокое избыточное давление, использование дорогостоящих катализаторов и т. д., а также внесение изменений в технологическую схему установок. Существуют альтернативные решения для проведения вторичных процессов, не требующие больших финансовых вливаний и значительных изменений технологической схемы. Одним из таких процессов является плазмохимический гидрокрекинг тяжелых углеводородных фракций (патент РФ №2319730).

Плазмохимия уже широко используется в аналитической химии, металлообработке,

медицине и других областях. И в химической технологии применение плазмохимии расширяется. К данным процессам относятся утилизация нефтяных шламов (разработка Томского политехнического университета), выделение редких металлов при плазмохимическом пиролизе нефтяных остатков, пиролиз гудрона плазмохимическим методом (Казанский государственный технологический университет, Научная организация ООО «Плазмохим»), плазмохимическая переработка природного газа (РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина).

Химические процессы, протекающие в низкотемпературной плазме, отличаются от термических процессов и процессов, протекающих в присутствии катализаторов, по ряду специфических особенностей, позволяющих осуществлять многие химические реакции с более высокой эффективностью. Одной из таких особенностей является протекание плазменных процессов в неравновесных условиях, что дает возможность успешно осуществлять термодинамически затрудненные реакции. Высокая управляемость и высокая селективность по целевым продуктам плазмохимических реакций обеспечиваются регулированием времени пребывания сырья в зоне реакции, за счет регулирования скорости и объема подачи сырья в реакционную камеру [3].

Для реализации исследуемого процесса плазмохимического гидрокрекинга используется устройство — реактор. Процесс основан на бомбардировке сырья ионами водорода и гидроксильной группы в реакторе без доступа кислорода воздуха, при этом ионы подаются в камеру в виде плазмы [4]. Благодаря высокой концентрации ионов, радикалов, ион-радикалов и других реакционноспособных частиц в плазме химические реакции протекают с чрезвычайно высокими скоростями за $10^{-2} \dots 10^{-5}$ с [3], что, в свою очередь, не требует применения катализаторов и дает возможность снижать в десятки

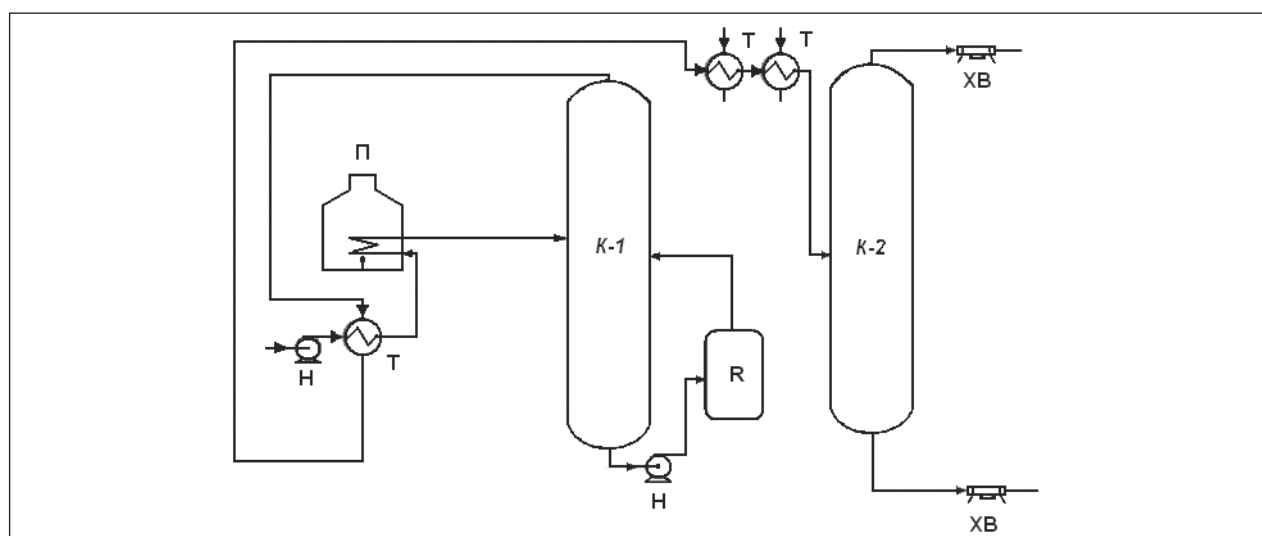


Рис. 1. Технологическая схема установки с наличием реактора гидрокрекинга: П — печь; К-1, К-2 — колонны; Н — насос; Т — теплообменник; R — реактор плазмохимического гидрокрекинга; ХВ — аппарат воздушного охлаждения

раз габаритные размеры плазменных реакторов по сравнению с размерами традиционных химических реакторов. Так, реактор, используемый на МНПУ-2, имеет объем реакционной камеры, равный 1,7 дм³. Данное изобретение имеет широкий спектр применения.

Авторы предлагают применять реактор в качестве дополнительного оборудования для проведения вторичных процессов на малогабаритных установках. На рис. 1 представлена схема малогабаритной установки для переработки нефти МНПУ-2 с включенным в нее реактором для проведения процесса гидрокрекинга. Сырьем процесса, приведенного на схеме, является кубовый остаток колонны К-1 (фракция 330 °С и выше). Продуктом процесса является смесь жидких углеводородов, основную часть которых составляет фракция н.к.–320 °С (95% от смеси). Это позволяет увеличить выход светлых нефтепродуктов (180–350 °С) и одновременно улучшить качество выпускаемых конечных продуктов. Применение данного процесса позволит отбирать сверху колонны К-1 пары с температурой кипения, необходимой по требованиям ГОСТа, для дизельного топлива марки «зимнее».

Известно, что при перегонке с увеличением температуры верха колонны в парах дизельной фракции увеличивается доля тяжелых *n*-парафинов, влияющих на качество продукта, в частности повышается температура помутнения. Наибольшее влияние на температуру помутнения оказывает содержание *n*-парафинов C₂₀–C₂₆. Даже при небольшом содержании таких углеводородов температура помутнения резко

повышается. Например, с введением 1% C₂₄ она повышается с –72 до 0 °С [5].

Наши исследования сосредоточены на детальном изучении результатов применения процесса плазмохимического гидрокрекинга на малогабаритных установках по переработке нефти. В ходе исследований были выявлены отличительные особенности применения данного процесса: процесс не требует значительных изменений технологической схемы, так как реактор (R) включается в схему установки и закрепляется на металлоконструкциях, удерживающих колонну К-1 в непосредственной близости от неё. Так как габариты и вес реактора совсем невелики, а за счет наличия плазмы внешняя поверхность реактора не требует теплоизоляции, все штуцера и обвязка реактора находятся в доступных местах, что, в свою очередь, существенно облегчает процесс эксплуатации данного оборудования и своевременного выявления внештатных ситуаций, таких как разгерметизация реактора.

Давление в реакционной камере во время проведения процесса составляет 0,08 МПа. Увеличение данного параметра приводит к неустойчивой работе плазмотрона. Время воздействия плазмы на сырье 2–3·10⁻³ с. Плазмотрон потребляет 60 кВт/ч электроэнергии. Температура потока увеличивается на 5–7 °С за счет протекания реакции при оптимальном технологическом режиме. Скорость подачи сырья в реакционную камеру — 0,7 дм³/с. Уменьшение скорости подачи сырья в реактор влечет за собой значительное увеличение температуры потока и приводит к повышению выхода более легких

Табл. 1. Фракционный состав продукта плазмохимического гидрокрекинга с температурой подачи в реактор 300°C

%	Температура, °C										Среднее значение
	№ опыта										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
5	179	174	176	175	178	173	177	176	174	179	176,1
10	192	192	193	190	189	192	193	192	192	193	191,8
20	204	205	203	206	202	208	207	203	205	206	204,9
30	214	215	217	215	214	213	216	217	214	215	215
40	227	224	226	224	225	228	224	226	224	225	225,3
50	237	238	239	237	231	234	231	232	233	234	234,6
60	245	248	246	251	252	246	248	249	247	251	248,3
70	261	263	262	259	258	260	259	260	263	265	261
80	271	273	278	277	275	273	276	275	274	275	274,7
90	291	294	296	297	292	294	296	297	296	295	294,8
95	323	321	317	318	322	319	320	321	319	320	320
Остаток	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
н.к.	41	40	38	39	40	39	41	40	40	42	40
Конец перегонки	332	333	336	334	335	334	335	334	334	335	334,2

Табл. 2. Фракционный состав продукта плазмохимического гидрокрекинга с температурой подачи в реактор 200°C

%	Температура, °C										Среднее значение
	№ опыта										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
5	163	164	161	164	165	167	166	167	168	165	165
10	181	177	176	180	182	179	183	184	180	178	180
20	189	188	191	189	188	189	187	189	187	190	188,7
30	203	207	203	209	206	208	207	211	205	211	207
40	222	224	220	224	225	228	224	226	224	223	224
50	236	238	239	237	239	243	238	239	242	240	239,1
60	254	253	256	255	257	255	253	254	257	256	255
70	271	272	274	273	272	273	272	270	273	269	271,9
80	295	294	295	296	295	294	293	295	296	294	294,7
90	300	302	301	303	300	301	299	300	302	300	300,8
Остаток	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
н.к.	85	82	83	87	85	86	85	84	85	83	84,5
Конец перегонки	350	349	350	350	349	350	350	348	350	349	349,5

продуктов (газообразные продукты, бензиновые фракции). Уменьшение этого параметра ведет к увеличению объема непрореагировавшей части сырья процесса гидрокрекинга.

В ходе исследования работы МНПУ-2 с включенным в схему реактором были проведены две серии испытаний и последующее изучение продуктов процесса плазмохимического гидрокрекинга. В реактор плазмохимического гидрокрекинга подавали тяжелую фракцию (остаток первичной перегонки). Плотность сырья процесса плазмохимического гидрокрекинга при 15°C составила 890,5 кг/м³, температура вспышки в открытом тигле 126°C, температура застывания

42°C. В первом случае температура сырья на входе в реактор составила 300°C, во втором 200°C. Основные показатели технологического режима описаны выше и оставались неизменными в ходе обоих экспериментов. Для определения фракционного состава оба продукта процесса подвергли разгонке на АРНС-9. Результаты приведены в табл. 1–2.

По результатам, полученным в результате разгонки на АРНС-9, построен график (рис. 2), на котором наглядно видно, что продукт, полученный при температуре подачи сырья 300°C, имеет меньший разброс по фракциям, большую глубину превращения.

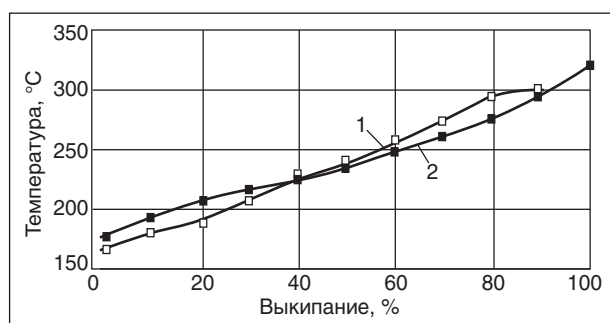


Рис. 2. Средние значения интервалов выкипания при температуре подачи сырья в реактор 200°C (кривая 1) и 300°C (кривая 2)

В ходе лабораторных исследований продуктов процесса были определены и другие показатели, которые занесены в табл. 3.

Продукт, полученный в результате подачи сырья в реактор с температурой 300°C (№ 1), является более плотным, но менее вязким, чем продукт, полученный при температуре подачи 200°C (№ 2). Однако в результате того, что продукт №2 имеет в своем составе фракции, выкипающие при более низкой температуре, октановое число фракции н.к.–180°C несколько выше, нежели октановое число той же фракции продукта №1. То же самое прослеживается и с фракцией 180–350°C: из-за наличия более тяжелых фракций в продукте №2, цетановое число оказалось выше, чем у той же фракции продукта №1.

Данные, полученные в результате лабораторных исследований продуктов плазмохимического гидрокрекинга, доказали эффективность и целесообразность применения этого процесса. Из

Табл. 3. Показатели продуктов плазмохимического гидрокрекинга, полученных при разных температурах подачи сырья в реактор

Показатель	Значение при температуре подачи сырья, °C	
	200	300
Плотность при 20°C, кг/м ³	790,4	799,2
Кинематическая вязкость, мм ² /с	5,877	4,514
Температура, °C:		
помутнения	–1	–3
замерзания	–16	–20
вспышки	68	66
Фракция н.к.–180°C:		
ОЧ по ММ	78,9	77,4
ОЧ по ИМ	82	81,1
Фракция 180–350°C:		
цетановое число	44,5	38,5
температура помутнения, °C	–18	–19
температура замерзания, °C	–23	–24

тяжелого кубового остатка колонны атмосферной перегонки калмыцкой нефти получили два прозрачных продукта, несколько отличающихся по цвету, на 90–95% состоящих из фракции с температурой выкипания ниже 350°C. Процесс плазмохимического гидрокрекинга и продукты, полученные в результате него, нуждаются в дальнейших исследованиях, которые позволят детально проанализировать химические превращения, происходящие в зоне реакции.

Литература

1. Сыроежко А. М., Проскуряков В. А., Шевченко С. Г. и др. // Химическая промышленность. — Т. 82. — №3. — 2005. — С. 111.
2. Хакимов А. Р. Пути получения светлых нефтяных продуктов при высокотемпературном расщеплении сырья. // Тез. докл. II Научн. конф. «Инновационные решения молодых в освоении астраханского газоконденсатного месторождения». — Астрахань, 2008. — С. 108–111.
3. Винокуров В. А., Шарифутдинов Р. Г., Тычков Ю. И. // Химия и технология топлив и масел. — № 2. — 2005. — С. 25.
4. Заявка № 2007138346/04. Способ плазмохимического гидрокрекинга тяжелых углеводородных фракций и устройство для его реализации.
5. Овчинникова А. В., Болдинов В. А., Есипко Е. А. и др. // Химия и технология топлив и масел. — № 6. — 2005. — С. 28.

A. R. Khakimov and Yu. E. Belichenko

Increasing of Refining Depth with the Method of Plasma-chemical Hydrocracking

The practice in the application of plasma-chemical hydrocracking on purpose to increase the refining depth and to produce light fractions is concerned. The results of pilot tests, conducted on small-scale oil processing unit, operating in Astrakhan region, are presented.

Key words: refining, plasma-chemical hydrocracking, reactor, ions, radicals.

Очистка сжиженных углеводородных газов от сернистых соединений

А. Ф. Вильданов, Н. Г. Бажирова, Ф. А. Коробков, А. М. Мазгаров,
Д. В. Пантелеев, С. А. Молчанов, Е. А. Зубанова
ОАО «Волжский научно-исследовательский институт
углеводородного сырья», г. Казань,
ООО «Газпром добыча Оренбург»

Качество сжиженных углеводородных газов, производимых в настоящее время на газоперерабатывающем и гелиевом заводах ООО «Газпром добыча Оренбург», не удовлетворяет требованиям международных стандартов по показателю «содержание общей серы», и работа, проводимая для улучшения качества выпускаемых сжиженных углеводородных газов, своевременна и актуальна. Внедрение на гелиевом заводе разработанных технических решений позволило достигнуть уровня очистки сжиженных газов от сернистых соединений в соответствии с требованиями стандарта EN 589:2004.

Ключевые слова: общая сера, сжиженные углеводородные газы, серооксид углерода, адсорбция, цеолиты, европейский стандарт.

Усовершенствование процессов очистки углеводородного сырья от сернистых соединений приобретает все большую актуальность, так как растет доля высокосернистых нефтей и газоконденсатов в общем объеме добычи горючих ископаемых и неуклонно повышаются требования к качеству сырья. Наличие «активной» серы (сероводорода, меркаптанов, серооксида углерода, сероуглерода и элементной серы) в нефтепродуктах, топливных и технологических газах вызывает интенсивную коррозию оборудования и существенно снижает стоимость углеводородного сырья. Для современных процессов нефтехимии требуется глубокая очистка сырья от сернистых соединений.

Содержание серооксида углерода (карбонилсульфида) в пропане по стандартам многих западных стран не должно превышать 1–2 ppm. Это требование связано с тем, что при хранении и транспортировке пропана в присутствии влаги серооксид углерода гидролизуетсся с выделением сероводорода. Поэтому на газо- и нефтеперерабатывающих заводах пропан или ШФЛУ подвергаются специальной очистке от серооксида углерода путем его гидролиза в водном растворе едкого натра или диэтанолamina при температуре 60–70°C. Гидролиз сероуглерода в этих условиях протекает очень медленно, и доочистка сырья от сероуглерода производится на отдельной установке путем адсорбции активированными углями или другими адсорбентами [1–4]. Из всех используемых для процессов очистки адсорбентов (активированный уголь, силикагели, цеолиты) наибольшее промышленное применение нашли цеолиты – молекулярные сита [5].

Высокая емкость цеолитов по серосодержащим компонентам обусловлена наличием сильного электростатического поля в адсорбционных полостях. При адсорбции имеет место взаимодействие атома серы с обменными катионами и протонами $R_2S \rightarrow Me^{n+}(H^+)$, сила которого определяется, с одной стороны, электронодонорными свойствами атома серы в молекулах адсорбатов, с другой — акцепторными свойствами катионов на поверхности цеолитов. Донорная способность атомов серы возрастает с увеличением степени метилирования органических молекул: $(CH_3)_3S > C_2H_5SH > CH_3SH > H_2S > COS$. В такой же последовательности изменяется адсорбционная емкость цеолитов по сернистым соединениям.

Так, для сероочистки природного газа применяются цеолиты типа NaA, CaA, NaX. Наибольшей адсорбционной емкостью почти во всем интервале парциальных давлений сероводорода и этилмеркаптана обладает цеолит NaX. Следует, однако, отметить, что, несмотря на лучшие адсорбционные характеристики цеолита NaX по индивидуальным сернистым соединениям, целесообразность выбора того или иного цеолита для решения конкретных задач во многом определяется составом углеводородного сырья. В отличие от цеолитов с меньшим размером входных окон в адсорбционных полостях (NaA, CaA), цеолиты NaX поглощают все молекулы с эффективным диаметром менее 9 Å. Наличие в газе высоких концентраций тяжелых алифатических или ароматических углеводородов и других соединений, хорошо сорбируемых цеолитом, может оказать значительное влияние на величину адсорбционной емкости цеолита по сернистым соединениям.

Наибольшее влияние на емкость цеолитов по сернистым соединениям оказывают пары воды. Например, по сорбируемости на цеолитах соединения, входящие в состав природного газа, могут быть расположены в ряд: $H_2O > RSH > H_2S > COS > CO_2$. Присутствие в газе диоксида углерода, особенно в больших количествах, обуславливает возникновение совместной адсорбции, которая снижает емкость цеолитов по сероводороду и меркаптанам. В случае совместного присутствия CO_2 и сероводорода в очищаемом на цеолитах газе было обнаружено, что количество серооксида углерода на выходе из адсорбера превышает его количество в сырьевом газе. Это говорит о том, что применяемые для очистки природного газа молекулярно-ситовые адсорбенты выступают как катализаторы в реакции: $CO_2 + H_2S \rightarrow COS + H_2O$. Образовавшийся карбонилсульфид из-за низкой полярности молекул и низкой температуры кипения слабо поглощается в слое цеолита, вследствие чего в очищенном газе он появляется раньше проскока сероводорода.

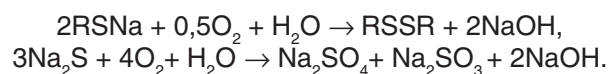
Указанный фактор является нежелательным, поскольку приводит к фактическому ухудшению качества получаемого товарного газа и при дальнейшей переработке товарного газа в некоторых процессах синтеза серооксид углерода может явиться причиной отравления дорогостоящих катализаторов. Кроме того, если из природного газа выделяют пропан-бутановую фракцию, концентрация серооксид углерода в жидких углеводородах может оказаться чрезмерно большой, так как его температура кипения на $8^\circ C$ ниже температуры кипения пропана.

Высокая адсорбционная способность и избирательность адсорбции сернистых соединений на цеолитах сохраняется и при проведении очистки в жидкой фазе [6–8]. Это свойство цеолитов широко используют для осушки и очистки ряда продуктов, выделяемых на нефтеперерабатывающих заводах и используемых в качестве сырья для органического синтеза и жидкого топлива. Однако следует подчеркнуть, что при попадании тяжелых углеводородов (C_{6+}) и других примесей (диэтанолламин, диэтиленгликоль и др.) на адсорбент происходит необратимое закоксовывание адсорбентов. Также с увеличением молекулярной массы углеводорода повышается его совместная сорбция с сернистыми соединениями, понижается избирательность адсорбции сернистых соединений и соответственно динамическая активность цеолитов. Поэтому метод сероочистки с использованием цеолитов применим в основном для очистки легких фракций углеводородного сырья.

Современный мировой рынок предъявляет жесткие требования к содержанию сернистых соединений в сжиженных углеводородных газах (СУГ). По нормам европейского стандарта EN 589 содержание общей серы в товарных сжиженных углеводородных газах не должно превышать 50 мг/кг (50 ppm). В перспективе намечается ужесточение требований по содержанию общей серы в СУГ до 10 ppm. Поэтому проблема тонкой очистки СУГ от сернистых соединений, и в частности от карбонилсульфида, является чрезвычайно актуальной.

В ООО «Газпром добыча Оренбург» производство сжиженных углеводородных газов осуществляется на газоперерабатывающем (ГПЗ) и гелиевом (ГЗ) заводах: на ГПЗ — СПБТ (смесь пропана и бутана технических); на ГЗ — ШФЛУ (широкая фракция легких углеводородов), СПБТ (смесь пропана и бутана технических), БТ (бутан технический) и ПТ (пропан технический).

На газоперерабатывающем заводе вначале осуществляется аминовая очистка природного газа, поступающего с Оренбургского и Карачаганакского нефтегазоконденсатных месторождений, от сероводорода и от диоксида углерода. Выделенную из газа СПБТ очищают от остаточного сероводорода, меркаптанов и серооксида углерода по технологии ОАО «ВНИИУС» (процесс типа ДМД-2). Суть процесса заключается в экстракции сернистых соединений из СПБТ катализаторным комплексом (15%-ный водный раствор едкого натра и катализатора ИВКАЗ) при температуре $30\text{--}45^\circ C$. Регенерация раствора щелочи основана на каталитическом окислении сульфида и меркаптидов натрия в присутствии катализатора ИВКАЗ по реакциям:



В СПБТ после щелочной каталитической очистки, водной промывки и осушки практически отсутствуют сероводород и меркаптаны, но идентифицируются до 60 ppm диметилсульфид, и около 100 ppm дисульфидов. Наличие диметилсульфида (температура кипения $36^\circ C$) связано с присутствием его в сырье, а способность диметилсульфида образовывать азеотропные смеси с углеводородами делает возможным его попадание в СПБТ. Наличие дисульфидов в СПБТ после очистки объясняется неполным отделением дисульфидов в сепараторе после каталитической регенерации щелочного раствора на установке получения СПБТ ГПЗ.

Таким образом, существующая технологическая схема очистки сжиженных углеводородных

газов на ГПЗ обеспечивает качество очистки СУГ в соответствии с требованиями ГОСТ 20448–90. Но данная схема не позволяет вырабатывать продукт, соответствующий требованиям действующих мировых стандартов, в том числе нормам европейского стандарта EN 589. Для снижения содержания общей серы в товарном продукте, которая представлена диалкилдисульфидами и диметилсульфидом, необходима реконструкция установок производства СПБТ с включением в действующую схему следующих аппаратов:

1) колонны ректификации, необходимой для выделения диметилсульфида;

2) сепаратора для отмывки дисульфидов с целью исключения попадания дисульфидов вместе с отрегенированным КТК в сырьё;

3) адсорберов тонкой доочистки сырья.

Даже при нормальной работе всех узлов очистки СПБТ возможно присутствие после основных узлов до 10 ppm и более различных сернистых соединений, таких как диметилсульфид и дисульфиды. Поэтому наличие узла адсорбционной тонкой доочистки СУГ необходимо для получения продукции заданного качества.

Сырьем гелиевого завода является очищенный от сероводорода и меркаптанов и осушенный на цеолитах NaX углеводородный газ. Используемая для его переработки криогенная технология обуславливает иной состав сернистых соединений в сжиженных углеводородных газах (ШФЛУ, СПБТ, ПТ, БТ) по сравнению с продукцией газоперерабатывающего завода. Результаты анализов проб СУГ гелиевого завода представлены в таблице. Как видно из таблицы, сернистые соединения в сжиженных углеводородных газах представлены в основном серооксидом углерода, концентрация которого в пропане достигает 185 ppm. Следовательно для доведения качества СУГ по содержанию сернистых соединений до норм, соответствующих требованиям EN-589, необходима очистка ШФЛУ от карбонилсульфида.

Наиболее эффективным адсорбентом для очистки СУГ от серооксида углерода (карбонилсульфида) является цеолит марки Selexsorb COS, который селективно удаляет карбонилсульфид из потоков углеводородов. Данный цеолит производится в промышленном масштабе такими крупными компаниями, как BASF (Германия), Alcoa (Франция). На основании лабораторных испытаний ОАО «ВНИИУС» разработал рекомендации по очистке ШФЛУ от карбонилсульфида с использованием существующего оборудования. Принципиальная технологическая схема блока адсорбционной очистки ШФЛУ от COS представ-

лена на рис. 1. Очистка ШФЛУ осуществляется по четырехадсорберной схеме, при которой два адсорбера используются для очистки, третий находится на регенерации, четвертый на охлаждении. На рис. 1 условно показана работа установки, когда на стадии адсорбции находятся адсорберы А-1 и А-2, соответственно адсорбер А-3 на регенерации и А-4 на охлаждении. На схеме заштрихованы клапаны-регуляторы расхода на линиях, по которым в данный момент не подаются потоки. В нижней части каждого адсорбера загружен цеолит NaX, в верхней части цеолит Selexsorb COS.

Кроме того, для уменьшения динамического воздействия потока газа и более равномерного его распределения над адсорбентом расположен слой распределительной насадки из инертных шаров высотой 300–600 мм. Поток ШФЛУ проходит адсорберы А-1 и А-2, где при температуре 38°C и давлении 1,8 МПа последовательно очищается от влаги и частично от COS на цеолите NaX. После этого, более тонкая очистка от карбонилсульфида осуществляется на цеолите Selexsorb COS. Время нахождения адсорберов в стадии адсорбции определяется принятой циклограммой процесса.

Очищенная ШФЛУ выводится с установки в товарный парк или направляется на блок получения СПБТ. При появлении проскока сернистых соединений поток очищаемого газа переключают на следующий адсорбер, а первый адсорбер подвергают регенерации. Регенерация цеолита осуществляется подачей в адсорбер обогащенной азотом смеси метановой фракции высокого давления при температуре 320°C и давлении 4 МПа. Проходя адсорбер сверху вниз, газ нагревает адсорбент, тем самым десорбируя поглощенные компоненты, и насыщенный сернистыми соединениями, углеводородами и парами воды направляется в воздушный холодильник АВО-1, предназначенный для охлаждения газа до температуры 40°C и конденсации паров углеводородов и остаточной влаги. В коллектор отработанного газа регенерации перед воздушным холодильником подается также отработанный газ охлаждения от адсорбера, находящегося в стадии охлаждения. С целью обеспечения температуры газа регенерации после воздушного холодильника АВО-1 не более 40°C в поток перед АВО-1 подмешивается холодный газ из коллектора газа охлаждения. Из воздушного холодильника охлажденная смесь отработанных газов регенерации и охлаждения поступает в вертикальный цилиндрический жалюзийный сепаратор С-2, где происходит отделение сконденсировавшегося углеводо-

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

Результаты анализов сжиженных углеводородных газов (СУГ) ООО «Оренбурггазпром»

Показатель	Наименование продукции			
	ШФЛУ	ПБФ	Пропан	Бутан технический
Массовая доля сернистых соединений, млн ⁻¹ В том числе:	23 (89)	23 (85)	82 (185)	2
H ₂ S	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
RSH		Отс.	Отс.	Отс.
метилмеркаптан	2 (2)			
этилмеркаптан	2 (5)	(<1)		
<i>изо</i> -пропилмеркаптан	2 (2)			
сульфиды		Отс.	Отс.	Отс.
дисульфиды		2	2	2
диметилдисульфид	1	(1)		
Неидентифиц. COS	16 (78)	21 (83)	80 (185)	Отс.
Углеводородный состав, массовая доля, %:				
Этан	0,54	0,53	1,03	
Пропан	49,90	58,87	94,25	16,56
Изобутан	11,31	13,56	2,90	26,52
<i>n</i> -бутан	21,18	25,82	1,81	54,71
Изопентан	6,96	0,90	0,001	1,59
2,2-диметилпропан	0,14	0,17	0,001	0,33
<i>n</i> -пентан	5,68	0,15	0,0002	0,28
Циклопентан	0,16	0,0005		0,001
ΣC ₆		0,0006		0,001
Изомеры C ₆	2,10			
Нафтены C ₆	0,40			
<i>n</i> -гексан	1,06			
Изомеры C ₇	0,27			
Нафтены C ₇	0,16			
<i>n</i> -гептан	0,10			
Изомеры C ₈	0,02			
Нафтены C ₈	0,02			
<i>n</i> -октан	0,004			
Изомеры C ₉	0,001			
Нафтены C ₉	0,001			
<i>n</i> -нонан	0,0001			
Октановое число, МОЧ (РОЧ)		94,2	95,8	92,2
Мольная доля диенов, %		Отс.	Отс.	Отс.
Коррозионная активность (исп. на медн. пл. 1ч /40°C)	Класс 1	Класс 1	Класс 1	Класс 1
Остаток после испарен., г/кг	6,9	1,06	1,51	< 0,07
Давление насыщ. паров, избыточное, КПа при 40 °С		973	1285	514
Содержание метанола, мг/кг	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Содержание свободной воды	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.

В скобках приведены результаты измерений массовой доли сернистых соединений проб от сентября 2007 г.

родного конденсата и влаги от газа. Жидкая фаза из сепаратора С-2 после разгазирования отводится в дренажный коллектор, а отсепарированный газ на дальнейшую переработку. Для обеспечения нормального режима очистки ШФЛУ необходимо периодически производить

регенерацию адсорбента. Полный цикл работы одного адсорбера состоит из трех основных стадий: адсорбции, регенерации и охлаждения. Непрерывность процесса очистки обеспечивается циклограммой работы установки, связывающей время адсорбции, регенерации и охлаждения.

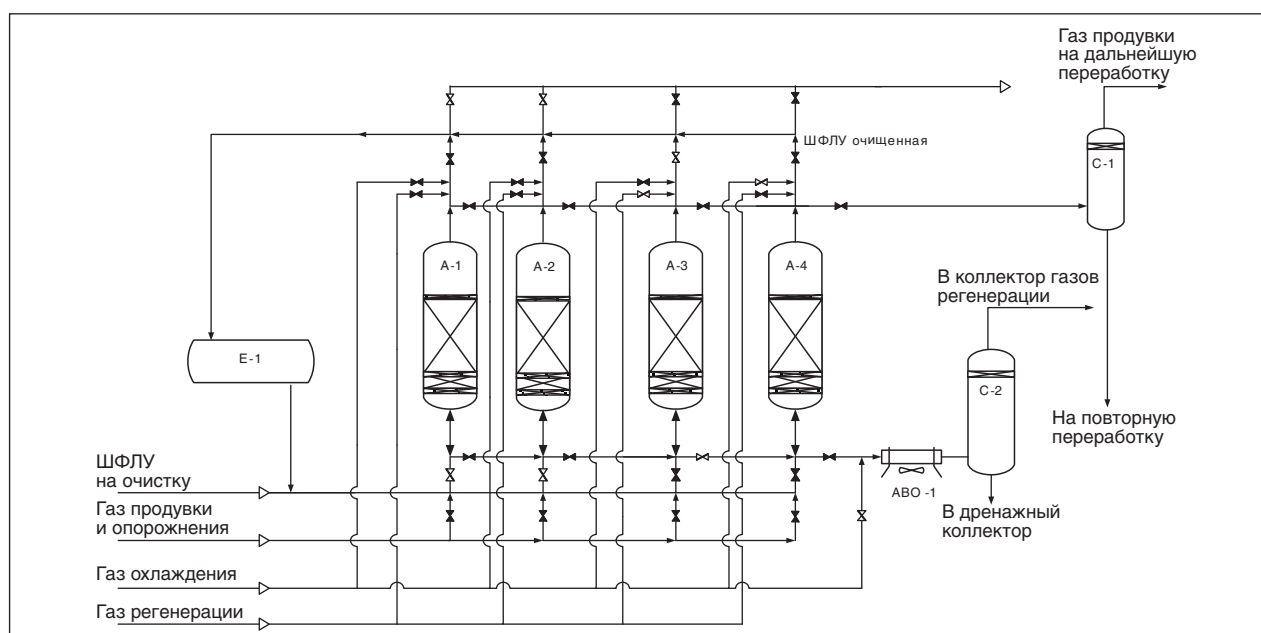


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема блока адсорбционной очистки ШФЛУ от COS: А-1–4 — адсорберы, А-1, А-2 — на стадии адсорбции, А-3 — на стадии регенерации, А-4 — на стадии охлаждения; Е-1 — емкость разгрузочная; АВО-1 — воздушный холодильник; С-1 и С-2 — сепараторы продувочного и регенерационного газа

Для четырехадсорберной схемы очистки ШФЛУ от карбонилсульфида циклограмма процессов, показывающая продолжительность и порядок чередования стадий: адсорбция — десорбция — охлаждение представлена на рис. 2.

В 2008 г. была разработана программа и начаты опытно-промышленные испытания цеолитов NaX и Selexsorb COS на установке производства сжиженных газов гелиевого завода с целью обеспечения выпуска сжиженных углеводородных газов, соответствующих требованиям международных стандартов. В ходе проведения опытно-промышленных испытаний было установлено, что содержание сернистых соединений в сырье, поступающем на очистку нестабильно, колеблется в очень широких

пределах. Так, по лабораторным анализам, выполненным специалистами ЦЗЛ ГЗ и ОАО «ВНИИУС», содержание меркаптановой серы в сырье, поступающем на очистку, колебалось в пределах от 50 до 250 ppm (мас.). Ввиду того, что производительность существующих адсорберов установки очистки ШФЛУ от сернистых соединений не позволяет осуществлять тонкую очистку ШФЛУ последовательно в двух адсорберах, заполненных соответствующими адсорбентами, двухслойная загрузка адсорбентов Selexsorb COS и NaX была осуществлена в различных процентных соотношениях. Результаты проведенных опытно-промышленных испытаний показали, что при существующей циклограмме процесса наиболее оптимальной схемой загрузки можно

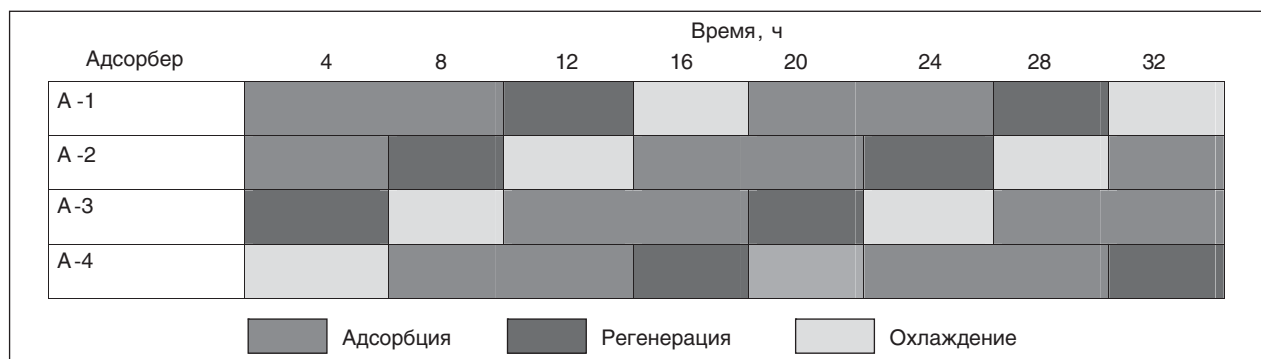


Рис. 2. Циклограмма работы установки очистки пропана технического от карбонилсульфида при 4-адсорберной схеме очистки

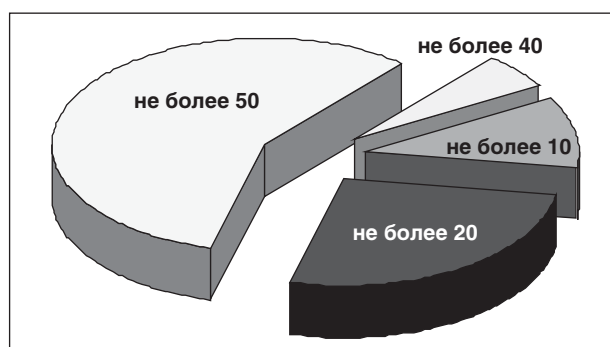


Табл. 3. Результаты анализов ШФЛУ ГЗ по показателю содержание общей серы (ppm)

принять загрузку адсорбентов в следующем соотношении — 40% мас. цеолита NaX и 60% мас. цеолита Selexsorb COS.

В случае загрузки адсорберов в данном соотношении и при средних начальных концентрациях S_{RSH} не более 80 ppm, S_{COS} не более 60 ppm достигаются удовлетворительные результаты по содержанию меркаптанов и серооксида углерода в очищенной ШФЛУ. Результаты проведенных опытно-промышленных испытаний по предложенной схеме подтверждают стабильную очистку сжиженных углеводородных газов от сернистых соединений в пределах не более 50 ppm (рис. 3).

С момента начала работ по организации выпуска в ООО «Газпром добыча Оренбург» сжиженных газов, соответствующих нормам европейского стандарта EN 589, параллельно велись работы по оснащению лаборатории гелиевого завода, осуществляющей анализ сжиженных газов, новым современным оборудованием. Лаборатория ООО «Газпром добыча Оренбург» была аккредитована на техническую компетентность выполнения анализов по показателям и методам испытаний, указанным в EN 589 (октановое число, компонентный состав, содержание общей серы, давление насыщенных паров, коррозия на медной пластине и др.) в системе сертификации ГОСТ Р. 22 мая 2009 года Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии Испытательной лаборатории ООО «Газпром добыча Оренбург» был выдан аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001. 22НП96 со сроком действия до 22. 05. 2012.

В заключение необходимо отметить, что для гарантированного достижения требований норм международных стандартов по содержанию сернистых соединений в СУГ необходимо применение процессов тонкой очистки сырья с использованием высокоэффективных селективных адсорбентов.

Литература

1. Лазарев В. И., Голянд С. М. Сорбция сероокиси углерода водными растворами едкого натра // Промышленная и санитарная очистка газов. — 1972. — № 5. — С. 18–20.
2. Ильина Е. Н. Извлечение сероводорода и уголекислоты из природного газа и производство элементарной серы. — М.: ВНИИЭгазпром, 1969. — 86 с.
3. Morison J. // Oil and Gas J. — 1968. — V. 8. — № 4. — P. 77–79.
4. Заваки Т. С., Данкен Т. А., Макрис Р. А. Очистка газов при высоком давлении // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. — 1981. — №4. — С. 11–116.
5. Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник. — М.: Недра, 2002.
6. Hydrocarbon Processing. — 1964. — V. 43. — № 9. — P. 198–199.
7. Clarc E. L. // Oil and Gas J. — 1962. — V. 60. — N46. — P. 178–179
8. Kowalchuk A. // J. Petroleum Technology. — 1972. — V. 24. — P. 540–544.

A. F. Vil'danov, N. G. Bazhirova, F. A. Korobkov, A. M. Mazgarov, D. V. Panteleev,
S. A. Molchanov and E. A. Zubanova

Treating of Liquefied Petroleum Gas from Sulfur Compounds

The quality of liquefied petroleum gas, produced at gas processing and helium plants LLC «Gazprom Exploitation Orenburg», doesn't meet the requirements of international standards on characteristic «total sulfur content». So the work, oriented to improving the quality of produced liquefied petroleum gas, is up to date and current. Implementation of developed technical solutions on helium plant made possible to gain the level of liquefied gas purification from sulfur compounds in accordance with requirements of EN 589:2004 standard.

Key words: total sulfur, liquefied petroleum gas, carbon sulfoxide, adsorption, zeolites, European standard.

Применение поверхностно-активных веществ в процессе демеркаптанизации углеводородного сырья

С. Е. Уханов, В. Г. Рябов, С. С. Галата
Пермский государственный технический университет

Одной из причин низкой эффективности щелочной экстракции высших меркаптанов из углеводородов является их малая растворимость в воде, в результате чего процесс демеркаптанизации протекает на границе контакта водной и углеводородной фаз. Увеличить поверхность контакта фаз можно введением в систему поверхностно-активных веществ. Изучение влияния ПАВ на процесс демеркаптанизации легкого углеводородного сырья показало, что применение в процессе щелочной очистки оптимального количества ПАВ позволяет существенно снизить содержание в углеводородном сырье трудно извлекаемых меркаптанов.

Ключевые слова: очистка газов, меркаптаны, демеркаптанизация, поверхностно-активные вещества, щелочная экстракция

Одной из важнейших задач, возникающих в ходе переработки легкого углеводородного сырья, является удаление как из газовых, так и из жидких углеводородных фракций сероводорода и гетероорганических соединений серы, значительную часть из которых составляют меркаптаны.

В настоящее время известны разнообразные способы обессеривания нефти, газовых конденсатов и отдельных углеводородных фракций: гидроочистка, сорбционные методы, окисление сернистых соединений, их нейтрализация, а также различные комбинации этих и некоторых других процессов [1].

Сравнительно давно разработанным и достаточно широко применяемым в промышленности методом сероочистки является абсорбционная очистка нефти и нефтепродуктов различного фракционного состава с помощью алканоламинов: моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и метилдиэтаноламина. Этим методом удается достаточно полно извлечь из углеводородного сырья кислые газы: сероводород и углекислый газ.

Однако аминная очистка имеет существенный недостаток, а именно низкую эффективность по отношению к меркаптанам. В связи с этим после аминной очистки, как правило, проводится щелочная очистка легких углеводородных фракций.

В ходе щелочной очистки поглощение меркаптанов происходит при контакте углеводородного сырья с водным раствором щелочи. Однако результативность этого метода падает с ростом молекулярной массы меркаптанов и понижением их растворимости в воде. Лучше других в процессе щелочной очистки экстраги-

руются меркаптаны C_1-C_9 . Меркаптаны с числом углеродных атомов от четырех и более удаляются значительно хуже или практически не извлекаются водной щелочью.

Поскольку растворимость в воде большинства меркаптанов, кроме низкомолекулярных, ничтожно мала, процесс их щелочной экстракции протекает в гетерогенной среде, а именно, на границе контакта водной и углеводородной фаз.

Увеличить поверхность контакта фаз и улучшить ее диффузионные характеристики можно введением в систему поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые играют роль эмульгаторов или межфазных катализаторов [2, 3]. В присутствии ПАВ растворимость в воде сероорганических соединений, содержащихся в качестве примеси в углеводородном сырье, должна повыситься как за счет увеличения площади поверхности контакта водной и органической фаз, так и за счет улучшения растворяющей способности поверхностного слоя. Это, в свою очередь, должно обеспечивать лучшие условия для взаимодействия сернистых примесей с водным раствором щелочи.

Следовательно, применение ПАВ в процессах сероочистки может способствовать интенсификации процесса, позволит увеличить скорость и полноту извлечения из нефтегазового сырья сероорганических примесей, причем не только простейших, но и более высокомолекулярных меркаптанов, а также, возможно, и сероорганических соединений других классов, удаление которых известными методами невозможно или, как минимум, затруднено.

Для проверки этого предположения был изучен процесс экстракции бутилмеркаптана

из гексанового раствора 10%-ным раствором щелочи в присутствии одного из ПАВ. В качестве объекта демеркаптанизации использовались модельные, приготовленные смешением индивидуальных компонентов, растворы технического бутилмеркаптана в гексане. Поскольку бутилмеркаптан промышленного изготовления содержал некоторое количество примесей других сероорганических соединений, содержание общей и меркаптановой серы в модельных растворах несколько различалось.

Методика экспериментов состояла в следующем. К 200 мл раствора бутилмеркаптана в гексане с известным содержанием общей и меркаптановой серы добавляли расчетное количество ПАВ и равный объем водного раствора щелочи, содержащего 10% мас. NaOH. Смесь жидкостей помещали в лабораторный реактор смешения R-201 фирмы «Reaction Engineering inc.», реактор герметизировали, включали мешалку и нагрев. Смесь жидкостей нагревали при перемешивании до 45°C в течение 3-4 мин, выдерживали при этой температуре 20 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры около 10 мин. Время контакта жидких фаз составляло, таким образом, 35 мин. В ходе всего процесса экстракции жидкости перемешивались импеллерной мешалкой, работающей с частотой вращения 500 об/мин.

После проведения экстракции содержимое реактора переносили в делительную воронку, отделяли органический слой от водного и анализировали его на остаточное содержание общей и меркаптановой серы. Далее перегоняли органический слой в интервале 68–100°C для отделения от ПАВ и повторно анализировали на содержание сернистых примесей.

Результаты проведенных экспериментов, представленные в табл. 1, показывают, что во всем исследованном диапазоне концентраций поверхностно-активного вещества его присут-

ствие позволяет интенсифицировать процесс щелочной экстракции бутилмеркаптана из гексанового раствора. В наибольшей степени положительное влияние ПАВ наблюдалось при его концентрации 0,08% мас. В эксперименте с таким количеством ПАВ содержание общей серы в пробе после очистки снижалось в 1,4 раза, а меркаптановой серы — в 4,7 раза по сравнению с процессом, проведенным без ПАВ.

Известно, что влияние ПАВ на многие процессы в гетерогенных системах меняется циклически [3]. Наибольший эффект проявляется при содержании ПАВ, равном или близком к критической концентрации мицеллообразования. С дальнейшим ростом концентрации ПАВ в системе наблюдаются периодические максимумы влияния, что связывают с перестройкой структуры мицелл. Поэтому при изучении влияния ПАВ на процесс демеркаптанизации легких углеводородов предстояло не только удостовериться, что ПАВ оказывает положительное влияние на этот процесс, но и определить наименьшую концентрацию ПАВ в системе, при которой наблюдаемый эффект будет максимальным.

В связи с этим процесс щелочной экстракции был повторен с новым модельным раствором бутилмеркаптана в гексане и растворами ПАВ меньшей концентрации. Его результаты приведены в табл. 2.

Анализ полученных данных (табл. 2) показал, что содержание общей серы в пробах модельного гексанового раствора после щелочной экстракции до перегонки в ряде случаев превышал содержание серы в исходном растворе. Этот парадоксальный, на первый взгляд, результат может быть объяснен следующим образом.

Возможно, входящие в состав ПАВ соединения способны образовывать с сернистыми примесями, содержащимися в гексановом растворе, нестойкие комплексы. Именно такое взаимодействие лежит, в частности, в основе

Табл. 1. Влияние ПАВ на процесс щелочной экстракции бутилмеркаптана из гексанового раствора

Концентрация ПАВ, % мас.	Содержание общей серы, % мас.		Содержание меркаптановой серы, % мас.	
	до перегонки	после перегонки	до перегонки	после перегонки
0 (исходная проба)	0,503		0,4733	
0	0,223	0,075	0,0333	0,0330
0,05	0,234	0,076	0,0320	0,0314
0,06	0,241	0,069	0,0316	0,0314
0,07	0,242	0,066	0,0287	0,0285
0,08	0,339	0,055	0,0086	0,0073
0,09	0,331	0,055	0,0156	0,0156
0,10	0,322	0,057	0,0224	0,0221

Табл. 2. Влияние низкой концентрации ПАВ на процесс щелочной экстракции бутилмеркаптана из гексанового раствора

Концентрация ПАВ, % мас.	Содержание общей серы, % мас.		Содержание меркаптановой серы, % мас.	
	до перегонки	после перегонки	до перегонки	после перегонки
0 (исходная проба)	0,663		0,4413	
0	0,545	0,180	0,0989	0,0978
0,005	0,557	0,105	0,0427	0,0418
0,006	0,590	0,098	0,0368	0,0366
0,007	0,587	0,081	0,0258	0,0246
0,008	0,555	0,075	0,0186	0,0185
0,009	0,598	0,073	0,0102	0,0101
0,01	0,704	0,049	0,0040	0,0031
0,02	0,820	0,031	0,0022	0,0021
0,03	0,615	0,083	0,0057	0,0056

метода аминной очистки нефтяного и газового сырья алканаминами. ПАВ по своей природе концентрируется на поверхности раздела фаз, в данном случае — в поверхностном слое углеводородной фазы, увлекая за собой и связанные с ним сернистые примеси.

Аналитическое определение общей серы в пробах проводилось на рентгенофлуоресцентном анализаторе «Elvax» фирмы «Elvatech Ltd». В силу своих конструктивных особенностей анализатор определяет содержание серы на поверхности образца, то есть в мономолекулярном слое ПАВ, до предела насыщенном сернистыми соединениями. Поскольку при оптимальной концентрации ПАВ степень извлечения сернистых соединений из органической фазы максимальна, содержание серы в поверхностном слое жидкости может оказаться выше, чем в объеме исходного раствора до его очистки.

При перегонке очищенной пробы комплексы ПАВ с сернистыми соединениями разрушаются, ПАВ остается в кубовом остатке, а высвобождаемые сернистые соединения отгоняются в дистиллят, равномерно распределяясь по всему его объему. Поэтому определение серы после перегонки проб на том же приборе дает существенно меньшие значения.

Определение меркаптанов в пробах проводилось методом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора Т50 фирмы «Mettler Toledo». Поскольку присутствие ПАВ в процессе титрования проб никак не влияло на результат анализа, содержание меркаптанов в очищенных пробах до и после их перегонки практически совпадало.

Данные табл. 2 показывают, что даже весьма малые количества ПАВ значительно увеличивали степень извлечения бутилмеркаптана из углеводородной фазы. В этом эксперименте максимальный эффект демеркаптанации наблюдался при использовании ПАВ в концентрации 0,02% мас. При этой концентрации содержание общей серы в гексане после очистки снижалось почти в 6 раз, а меркаптановой серы — в 46 раз по сравнению с процессом щелочной экстракции, проведенным в тех же условиях, но без ПАВ.

Высокая активность ПАВ в процессе демеркаптанации легких углеводородов была подтверждена и в ходе щелочной экстракции меркаптанов из бензина газового стабильного марки БГС-3 производства ООО «Пермнефтегазпереработка». Эксперимент по демеркаптанации бензина БГС-3 проводили по описанной выше методике. Его результаты приведены в табл. 3.

Поскольку доля меркаптанов в общей массе сероорганических примесей в бензине была сравнительно небольшой, снижение содержания общей серы в присутствии ПАВ наблюдалось на уровне 10–15%. Влияние ПАВ на содержание меркаптановой серы после экстракции было более существенным.

Как и в экспериментах с модельными растворами, наибольшее влияние ПАВ на процесс демеркаптанации наблюдалось при его концентрации 0,02 и 0,08% мас. Применение ПАВ в концентрации 0,08% мас. способствовало снижению содержания общей серы в бензине в 1,2 раза по сравнению с процессом щелочной очистки, проведенным в отсутствие ПАВ, и по-

Табл. 3. Влияние ПАВ на процесс щелочной экстракции меркаптанов из бензина газового стабильного БГС-3

Концентрация ПАВ, % мас.	Содержание общей серы, % мас.		Содержание меркаптановой серы, % мас.	
	до перегонки	после перегонки	до перегонки	после перегонки
0 (исходная проба)	1,241		0,0248	
0	1,194	0,885	0,0032	0,0032
0,01	1,183	0,850	0,0025	0,0025
0,02	1,152	0,791	0,0011	0,0010
0,03	1,146	0,846	0,0025	0,0025
0,04	1,153	0,840	0,0014	0,0014
0,05	1,107	0,855	0,0009	0,0009
0,06	1,125	0,835	0,0008	0,0008
0,07	1,143	0,766	0,0004	0,0004
0,08	1,187	0,748	Отс.	Отс.
0,09	1,123	0,780	0,0002	0,0002
0,10	1,144	0,790	0,0002	0,0002

зволило полностью освободить нефтепродукт от меркаптанов.

Таким образом, изучение влияния ПАВ на процесс демеркаптанизации легкого углеводородного сырья показало, что ПАВ оказывает существенное влияние на процесс щелочной экстракции сернистых примесей из углево-

дородов. Применение в процессе щелочной очистки оптимального количества ПАВ позволяет в десятки раз снизить содержание в углеводородном сырье трудно извлекаемых меркаптанов по сравнению с процессом, проводимым в идентичных условиях, но в отсутствие ПАВ.

Литература

1. Харлампици Х. Э. Сероорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — Т.6. — № 7. — С. 42–46.
2. Рябов В. Г., Свириденко А. Л., Кудинов А. В. и др. Промотирование серной кислоты поверхностно-активными веществами в процессе алкилирования // Химия и технология топлив и масел. — 1992. — №10. — С. 2–4.
3. Токарев В. В., Юнусов Ш. М., Рябов В. Г. и др. Промышленный опыт получения высокоиндексных масел с применением ПАВ // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1994. — №4. — С. 23–25.
4. Тархов Л. Г., Рябов В. Г., Шеститко М. Ю. и др. Подбор поверхностно-активных веществ с целью оптимизации получения этилбензола методом жидкофазного алкилирования бензола этиленом // Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале: Сб. научн. тр. — Пермь: Изд-во ПГТУ. — 2005. — С. 260–267.

S. E. Ukhanov, V. G. Ryabov and S. S. Galata

Using Surfactants in the Process of Hydrocarbon Feedstock Demercaptanization

The main reason for a low efficiency of heavy mercaptans caustic extraction from hydrocarbons is their low solubility in water, as a result of which demercaptanization occurs on the interface of water and hydrocarbon phases contact. Increasing of a surface of phases contact is possible with adding surfactants into the system. Study on influence of surfactants on the process of light hydrocarbon feedstock demercaptanization showed, that application of optimum quantity of surfactant at the process of caustic treatment enables to decrease greatly the content of mercaptans, which are difficult to recover, in hydrocarbon feedstock.

Key words: gas treatment, mercaptans, demercaptanization, surfactants, caustic scrubbing.

Управление технологическими свойствами углеводородных суспензий цемента с помощью композиции ПАВ

Л. А. Магадова, М. Н. Ефимов, Н. Н. Ефимов, М. А. Черыгова
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Исследованы различные типы водорастворимых и маслорастворимых ПАВ, а также их совместное сочетание для получения безводного тампонажного раствора на углеводородной основе, применяемого при ремонтно-изоляционных работах и удовлетворяющего поставленным перед ним технологическим требованиям. Из представленных данных следует, что используемый комплекс ПАВ, позволяет получить суспензии цемента в углеводородной жидкости с регулируемыми реологическими, фильтрационными и технологическими свойствами.

Ключевые слова: ремонтно-изоляционные работы в скважинах (РИР), тампонажный раствор, поверхностно-активные вещества.

Борьба с обводнением нефтяных скважин на протяжении последних лет является одной из самых сложных проблем нефтедобычи. В результате обводнения от 50 до 70% промышленных запасов нефти остаются неизвлеченными в виде пропластков и линз, отрезанных потоком воды от добывающих скважин [1].

Одним из эффективных средств для борьбы с водопитоками является нагнетание в изолируемый интервал под давлением селективных составов на углеводородной основе, представителем которых является безводный тампонажный раствор на углеводородной основе (БТРУО) [2,3].

С точки зрения коллоидной химии БТРУО представляет собой высококонцентрированную (до 50% об.), стабилизированную комплексом ПАВ, суспензию цемента в углеводородной жидкости.

На основании анализа литературных данных, лабораторных исследований и промысловых испытаний были разработаны технологические требования к составу БТРУО.

Основные из них:

- состав должен обладать селективностью, т. е. образовывать цементный камень только в водонасыщенной части продуктивного горизонта при контакте с водой;

- для снижения гидравлических потерь при нагнетании суспензии в скважину состав должен обладать минимальной пластической вязкостью (при плотности БТРУО до 2100 кг/м³ вязкость не должна превышать 90 мПа·с);

- обеспечение высокой агрегативной устойчивости во времени (в течение 24–48 часов, необходимых для проведения операции по ремонтно-изоляционным работам);

- для обеспечения образования прочного и непроницаемого цементного камня ПАВ, входящие в состав БТРУО, должны обеспечивать наиболее полное замещение углеводородной жидкости на воду.

Научно-исследовательские работы по разработке, получению и применению углеводородных дисперсных систем в нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина успешно ведет с 50-х годов XX века, начиная с К. Ф. Жигача, Л. К. Мухина и его учеников. Сегодня эту эстафету приняла кафедра технологии химических веществ под руководством д.х.н., профессора М. А. Силина.

Однако, несмотря на большой научно-практический опыт сотрудников кафедры, обилие ассортимента ПАВ (как отечественного, так и импортного производства) и первоклассного лабораторного оборудования, создание современных селективных материалов оказалось совсем непростой задачей [4] из-за противоречащих друг другу требований к углеводородной суспензии цемента: высокой агрегативной устойчивости и способности к замещению неполярной среды на полярную с обеспечением реакции гидратации цемента водой. Для выполнения поставленных задач, с учетом технологических требований к БТРУО, нами были использованы следующие стандартные методы исследования:

- исследование реологических свойств суспензий, отражающих гидравлические потери при нагнетании в скважину и характеризующих седиментационную устойчивость суспензий (пластической вязкости $\eta_{пл}$, мПа·с, и динамического напряжения сдвига τ , дПа) на ротационном вискозиметре Fann-35;

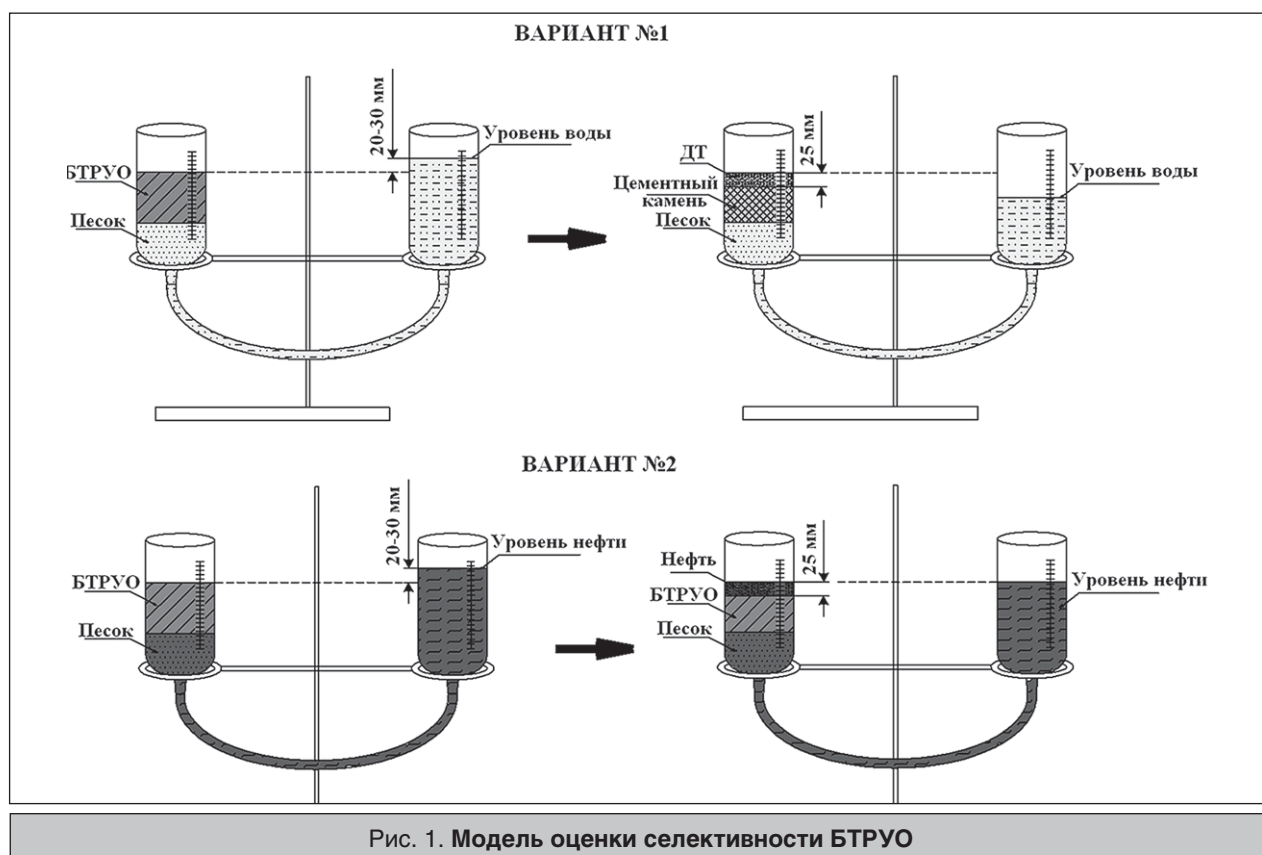


Рис. 1. Модель оценки селективности БТРУО

- измерение стабильности суспензии, оставленной в покое на одни сутки, кг/м^3 , по разности плотности верхнего и нижнего ее слоев (для стабильной суспензии значение разности плотностей не должно превышать 20 кг/м^3);
- определение поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе с водой и керосином;
- определение фильтрационных потерь на фильтре-прессе для буровых растворов фирмы Fann.

Для оценки степени замещения углеводородной жидкости на воду и селективности состава была разработана методика определения селективности БТРУО. Эскиз модели представлен на рис. 1.

Данная модель представляет собой сообщающиеся сосуды, имитирующие продуктивный интервал. Вариант № 1 представляет водонасыщенную часть пласта, а вариант №2 — нефтенасыщенную. Левая часть модели представляет собой пористую среду (песок), насыщенную водой в варианте №1 и нефтью в варианте №2. В обе левые части модели после насыщения пористой среды флюидом заливается одинаковый объем БТРУО. Правая часть моделей представляет напорный горизонт — в первом случае водонасыщенный, во втором — нефтенасыщенный,

который создается превышением столба жидкости над уровнем цементной суспензии в левой части на 25 мм.

Через определенный промежуток времени, было принято время ОЗЦ (ожидание затвердевания цемента) в течение суток, производился замер замещившегося на воду объема углеводородной жидкости в первом варианте модели. С помощью этого варианта модели велась оценка степени замещения ($C_{\text{зам}}$, %) углеводородной жидкости на воду, отношения объема выделившегося топлива к объему топлива, взятого для приготовления суспензии, а также прочности полученного камня (P , МПа) на сжатие (в процентах к стандартному камню, полученному из водного цементного раствора, при водоцементном отношении 0,44 при комнатной температуре) и его структуры (визуально по наличию неоднородностей, пустот, пор, трещин и пр.). Необходимо отметить, что в данном варианте модели оценивалась также возможность образования цементного камня в полном или частичном объеме.

Во втором варианте модели, как показали многократные опыты, за счет превышения гидростатического уровня нефть проходит через суспензию углеводородного цемента беспрепятственно. При этом цементный камень

не образуется, а суспензия сохраняет свои свойства.

Для сокращения объема экспериментальных работ по выбору типа ПАВ и его необходимой концентрации для стабилизации суспензии цемента была предложена методика оценки ПАВ по величине седиментационного объема суспензии цемента в углеводороде в зависимости от типа и концентрации ПАВ. Аналогичная методика использовалась Д. Т. Аллахвердиевой и И. Н. Евдокимовым при исследовании стабилизации углеводородных концентрированных суспензий барита с помощью ПАВ [5].

В суспензии цемента без добавления ПАВ оседание частиц происходит быстро из-за образования агрегатов. Осевший осадок занимает большой объем, так как частицы располагаются случайно, сохраняя то расположение, в котором они оказались при столкновении.

В суспензиях цемента с ПАВ частицы дисперсной фазы достаточно малы и их оседание происходит медленно, образуя плотный осадок. Объясняется это тем, что адсорбционные слои препятствуют укрупнению частиц. Скользя друг по другу, частицы занимают положение с максимальной плотностью усадки. При концентрации ПАВ выше оптимальной происходит взаимодействие молекул ПАВ и образуются адсорбционно-сольватные слои, обладающие большей вязкостью. Такие слои не успевают выдавливаться из зазора между частицами за время их столкновения и оказывают механическое сопротивление слипанию частиц. Поэтому с увеличением концентрации ПАВ осадок увеличивается. Таким образом, степень уплотнения осадка может служить показателем степени агрегативной устойчивости кинетически неустойчивой суспензии и косвенно способствует подбору оптимальной концентрации ПАВ для стабилизации суспензии цемента в углеводороде.

Чтобы исключить склонность суспензии с крупными частицами к агрегации, для приготовления модельных суспензий использовалась усредненная фракция тампонажного цемента с размерами от 40 до 45 мкм и удельной поверхностью $S_{уд} = 453 \text{ м}^2/\text{кг}$. В градуированные пробирки (ГОСТ 1770–74) объемом 20 мл засыпалась навеска цемента 5,0 г, взвешенная с точностью до 0,001 г.

В керосине КО-25 (ТУ 38.401-58-10-01) готовились 1,0%-ные (мас.) растворы различных ПАВ. Методом разбавления раствора керосином регулировалась концентрация ПАВ от 1,0 до 0,0025% мас. Растворы ПАВ залива-

лись в пробирки с навеской цемента. Пробирки встряхивали одновременно в течение 3 минут и оставляли в покое. Высоту осадка цемента в пробирках оценивали через сутки. Опыт повторяли три раза. По итогам эксперимента строили график зависимости высоты осадка от концентрации ПАВ.

Использовались различные типы водорастворимых и маслорастворимых ПАВ, а также их совместное сочетание. При этом оценивалась экономическая составляющая эффективности выбранного ПАВ: по стране-производителю (импорт или отечественное производство), по расходу ПАВ на единицу продукта и по эффективности действия в заданных условиях.

Катионоактивные ПАВ импортного производства из класса четвертичных аммониевых солей показали эффективность, сопоставимую с анионоактивными ПАВ; из-за высокой стоимости они были исключены из дальнейших исследований.

Для исследований были выбраны выпускаемые отечественной промышленностью ПАВ: Гидрофобизатор АБР (ТУ2483-081-17197708–03) — маслорастворимое анионоактивное ПАВ; Нефтенол ВКС-Н (ТУ 2483-048-17197708–99) — водорастворимое неионогенное ПАВ; Нежеголь (ТУ 2381-050-17197708–99) — смесь водорастворимых анионоактивных и неионогенных ПАВ. На рис. 2. показана зависимость объема осадка цемента от концентрации выбранных ПАВ.

Как видно из рис. 2, минимальному значению осадка суспензии соответствуют концентрации ПАВ: Гидрофобизатора АБР — 0,3% мас., Нефтенола ВКС-Н — 0,66% мас. и 0,37% мас. Нежеголи. Следует отметить, что для облегчения оценки влияния концентрации ПАВ на величину осадка суспензии концентрация цемента в модельной

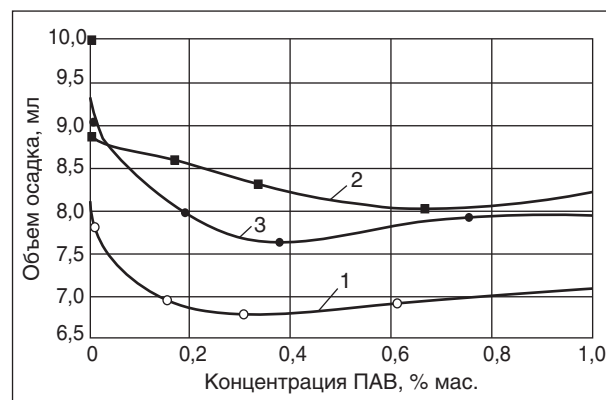


Рис. 2. Зависимость объема осадка цемента от концентрации выбранных ПАВ: 1 — АБР; 2 — ВКС-Н; 3 — Нежеголь

Влияние концентрации Гидрофобизатора АБР на образование цементного камня

Концентрация Гидрофобизатора АБР, % мас.	Объем углеводородной суспензии цемента, мл	Объем образовавшегося цементного камня, мл	Степень образования цементного камня, %	Степень замещения углеводородной жидкости на воду $C_{зам}$, %
–	175,2*	116,8	66,7	95
0,02	171,4	171,4	100	89,9
0,04	190,1	127,7	67,2	45,7
0,08	177,6	62,3	35,1	15,5
0,2	202,5	15,6	7,7	10,9

* Технологически непрокачиваемая суспензия (паста).

суспензии составляла 8% об. по сравнению с реальной суспензией, где концентрация частиц цемента составляет 50% об. При пересчете концентрации оптимальный расход ПАВ составил соответственно: Гидрофобизатора АБР — 0,048% мас., Нефтенола ВКС-Н — 0,106% мас., и Нежеголи — 0,059% мас.

Анионоактивные ПАВ, одни из наиболее доступных, представляющие собой мыла поливалентных металлов и жирных кислот, приводят к значительному повышению агрегативной устойчивости системы. Однако из-за повышенной степени адсорбции мыл СЖК на поверхности цементных частиц, имеющих достаточное количество активных центров, происходит полная гидрофобизация поверхности частиц цемента при концентрациях, близких или превышающих ККМ. При этом частицы цемента, после полного или частичного замещения в суспензии углеводородной жидкости на воду в реакцию с водой не вступают, хотя суспензии обладают превосходной агрегативной устойчивостью.

В таблице приведены данные о влиянии концентрации Гидрофобизатора АБР на образование цементного камня и степень замещения углеводородной жидкости на воду, определенные с помощью модели оценки селективности. При адсорбции молекул анионоактивных ПАВ на активных центрах цементных частиц, при концентрации ниже ККМ происходит частичная гидрофобизация с образованием мозаичной поверхности с гидрофильными и гидрофобными участками. При этом степень покрытия поверхности частиц суспензии молекулами ПАВ становится ниже монослойной [6]. Этой частичной гидрофобизации достаточно для того, чтобы повысить агрегативную устойчивость суспензии за счет образования на поверхности частицы цемента адсорбционного слоя ПАВ. При этом поверхность частиц цемента остается доступной для контакта с водой, т. е. происходит замещение углеводородной жидкости с образованием

цементного камня, что и подтверждают данные таблицы. Следует отметить, что даже при 100%-ном образовании цементного камня из объема углеводородной суспензии до 6% углеводородной жидкости остается внутри цементного камня только за счет солиubilизации с ПАВ, химически сорбировавшимся на поверхности частиц цемента.

При сравнении растворимости в 12%-ной соляной кислоте цементных камней, полученных из водной и углеводородной суспензий плотностью 1920 кг/м³, растворимость камня, полученного из углеводородной суспензии в три раза ниже. Это свидетельствует о большей устойчивости цементного камня к действиям агрессивных сред, что очень важно при производстве ремонтно-изоляционных работ в добывающих скважинах.

Одним из практически важных направлений по регулированию агрегативной устойчивости концентрированных углеводородных суспензий является совместное использование водо- и маслорастворимых ПАВ [7]. Перспективными регуляторами вязкости (пластификаторами) суспензий цемента являются сочетания ПАВ

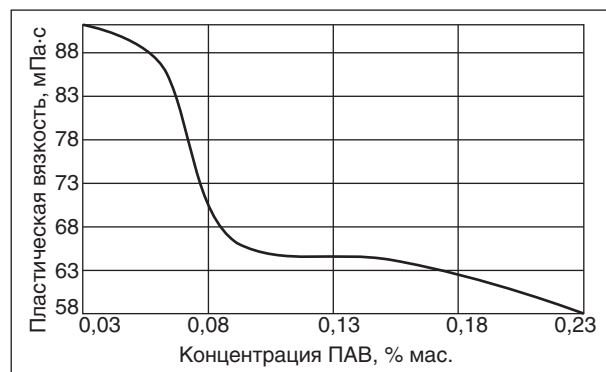


Рис. 3. Зависимость вязкости углеводородной суспензии цемента, стабилизированной Гидрофобизатором АБР (0,04% мас.) от содержания второго ПАВ — Нефтенола ВКС-Н

различных классов [8, 9]. Причем наиболее эффективным оказывается сочетание высокомолекулярных ПАВ с низкомолекулярными, обладающими низкой критической концентрацией мицеллообразования.

Для углеводородных суспензий характерна зависимость вязкости от содержания ПАВ: интересно, что малые добавки второго ПАВ значительно изменяют вязкость суспензии. На рис. 3 показано изменение пластической вязкости цементной суспензии, стабилизированной 0,04% мас. Гидрофобизатора АБР, в зависимости от концентрации второго ПАВ — неионогенного Нефтенола ВКС-Н.

Механизм такого действия ПАВ обусловлен, вероятнее всего, известным явлением инверсии ПАВ при утолщении сорбционных слоев [10]. Следует отметить, что ввод неионогенного водорастворимого ПАВ, кроме снижения вязкости, способствовал более быстрому и полному замещению углеводородной жидкости на воду. При комнатной температуре замещение происходило за 4 часа, в отличие от 16 часов с одним Гидрофобизатором АБР, а степень замещения составила 92–94%.

Композиция ПАВ также способствует повышению агрегативной устойчивости суспензий: полученные суспензии седиментационно устойчивы в течение нескольких суток. Стабильность через сутки соответствует требованиям к буровым утяжеленным растворам и не превышает 20 кг/м³. Камни, полученные из суспензий с композицией ПАВ, по прочности на сжатие превосходят на 10–20% прочность камня, полученного из водной суспензии одинаковой плотности. Возможно, это связано с тем, что с частицами цемента вступает во взаимодействие только то количество воды, которое необходимо для реакции гидратации.

Литература

1. Гилаев Г. Г. Исследование и разработка комплекса технологий изоляции водопритоков при строительстве и эксплуатации скважин: дис. канд. техн. наук — Тюмень, 1999. — С. 14–16.
2. Хисметов Т. В., Бернштейн А. М., Силин М. А. и др. Ремонтно-изоляционные работы в нефтяных скважинах с использованием тампонажных растворов на углеводородной основе // Нефтяное хозяйство. — 2008. — №6. — С. 50–53.
3. Патент РФ №2357999. Тампонажный раствор «НЦР ХИМЕКО-ВМН».
4. Кошелев А. Т. и др. Совершенствование рецептур углеводородных цементных растворов и технологии их отверждения // Сб. Трудов ВНИИКРнефть. Технические средства, материалы и технология крепления скважин. — Краснодар, 1986. — С. 62–71.
5. Аллавердиева Д. Т., Евдокимов И. Н. Исследование стабилизирующего действия ионогенных ПАВ в концентрированных суспензиях сульфата бария // Известия вузов. Нефть и газ. — 1990. — Вып. 11. — С. 40–44.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. — С. 470–472.

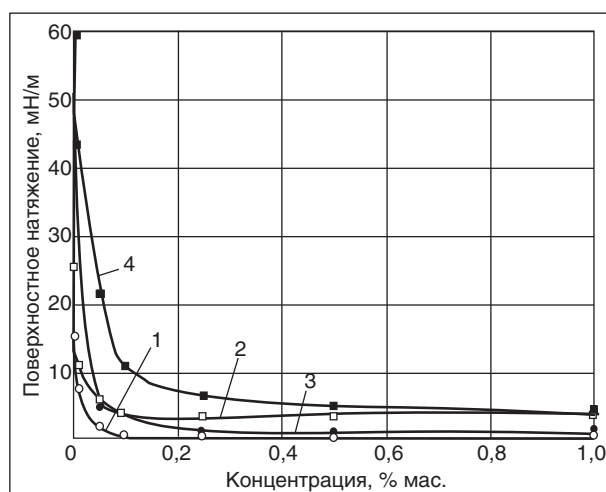


Рис. 4. Зависимость межфазного натяжения на границе вода — керосин в зависимости от концентрации ПАВ в керосине: 1 — АБР+ВКС-Н; 2 — АБР; 3 — ВКС-Н; 4 — Нежеголь

На рис. 4 показано изменение межфазного натяжения на границе вода — керосин в зависимости от концентрации ПАВ. Из графика видно, что композиция ПАВ (Гидрофобизатор АБР + Нефтенол ВКС-Н) дает значительное снижение межфазного натяжения по сравнению с индивидуальными ПАВ.

Таким образом, при использовании композиции ПАВ, состоящей из маслорастворимого анионоактивного Гидрофобизатора АБР и водорастворимого неионогенного Нефтенола ВКС-Н при определенном соотношении, наблюдается сильное подавление седиментации и резкое снижение вязкости суспензии при полном замещении углеводородной фазы на воду при испытании по определению селективности БТРУО. При этом минимум седиментации и вязкости наблюдается при том же соотношении ПАВ, что и минимум межфазного натяжения.

7. Беденко В. Г., Перцов А. В. Влияние ПАВ на агрегативную устойчивость эмульсий и суспензий с углеводородной дисперсионной средой // Сб. Успехи коллоидной химии. — М.: Наука, 1991. — С. 332–342.
8. Дибров Г. Д. и др. К оценке пластифицирующей способности ПАВ в бетонной смеси // Известия вузов. Сер. Строительство и архитектура. — 1985. — Вып. 3. — С. 65–68.
9. Гермашев В. Г. Физико-химические аспекты подбора и применения ПАВ для повышения нефтеотдачи пластов // Сб. Успехи коллоидной химии. — Л.: Химия, 1991. — С. 343–358.
10. Редькина Н. И., Ходаков Г. С. Механоактивированная сорбция ПАВ в реологии угольных суспензий // Сб. Теоретические основы химической технологии. — М.: Наука, 2003. — Т. 37. — №3. — С. 286–289.

L. A. Magadova, M. N. Efimov, N. N. Efimov and M. A. Cherygova

Managing Technological Properties of Hydrocarbon Cement Suspensions Using Compositions of Surfactants

Different types of water-soluble and oil-soluble surfactants and their combination for producing free of water hydrocarbon based cementing slurry, applied at remedial cementing are investigated. The cementing slurry meets formulated technological requirements. From the presented data it is obvious, that the complex of surfactants enables to obtain cement suspensions in hydrocarbon liquid with regulated rheological, filtration and technological properties.

Key words: remedial cementing in wells, cementing slurry, surfactants.

XIX ГУБКИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

«Инновационные технологии прогноза, поисков, разведки и разработки скоплений углеводородов и приоритетные направления развития ресурсной базы ТЭК России»

22–23 ноября 2011 года

Москва, Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина

Тематика конференции:

- Прогнозирование нефтегазоносности больших глубин и разработка технологий оценки углеводородного потенциала.
- Поиски, разведка и технологии освоения месторождений углеводородов на шельфе.
- Технологии разведки, геологического моделирования и освоения залежей с трудноизвлекаемыми запасами углеводородов.
- Технологии разведки, разработки и освоения залежей с нетрадиционными источниками углеводородов.

Секции конференции:

- Геология, прогноз, поиски и разведка углеводородов
- Разведочная и промысловая геофизика
- Разработка и освоение месторождений углеводородов

Тезисы и материалы представленных на конференции докладов будут опубликованы.

Контакты: www.gubkin.ru (раздел «Наука» – «Губкинские чтения»)
e-mail: gubkin.chteniya@gmail.com
Тел.: (499)135-85-26

Исследование влияния процессов мицеллообразования на эффективность защитных водовытесняющих составов на основе растительно-минерального сырья Вьетнама

Бать Тхи Ми Хьен, Ю. Л. Шишкин, В. Г. Спиркин, Н. М. Николаева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Изучена связь эффективности защитного водовытесняющего состава на основе пальмового масла и присадки Нефтенол АПП-СИЛИК с мицеллообразованием. Установлено, что с увеличением доли пальмового масла в растворе дизельного топлива полярность системы растёт с увеличением концентрации до 7% мас. и затем изменяется незначительно. Критическая концентрация мицеллообразования раствора Нефтенол АПП-СИЛИК достигается при 3% мас. При этой концентрации проявляются максимальные защитные свойства. Методом электропроводности подтверждено, что защитные свойства разработанного водовытесняющего состава находятся в зависимости от мицеллообразования.

Ключевые слова: защитный водовытесняющий состав, мицеллообразование, коррозия, электропроводность, диэлектрическая проницаемость.

По данным многих исследователей [1, 2], на поверхности любых металлов пленка воды возникает даже в относительно сухой атмосфере. В пленке воды растворяются газы, находящиеся в атмосфере, и таким образом создаются условия соприкосновения металла с электролитами, что приводит к коррозии металла. Наименее коррозионно-активными являются чистые и наиболее сухие континентальные атмосферы, наиболее активными — сильно загрязненные индустриальные атмосферы, потому что в них содержатся твердые частицы солей, пыль, такие газы как CO_2 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , H_2S и др. Поэтому возникают проблемы осушки металлоизделий перед процессами их консервации. Осушка металлоизделий требует больших энергозатрат. Таким образом, исследования и разработка нового консервационного состава с высокими водовытесняющими свойствами является актуальной проблемой.

В работах [3, 4] была представлена рецептура защитного водовытесняющего состава (ЗВВС), содержащая мазут из нефти месторождения «Ранг Донг», пальмовое масло и присадку Нефтенол АПП-СИЛИК. Созданный состав в растворе дизельного топлива имеет наилучшие эксплуатационные свойства по сравнению с известными товарными продуктами ЗВВС-комплекс (ЗВВС-1) и ЗВВС-3.

Цель работы заключалась в исследовании влияния процессов мицеллообразования на эффективность защитных водовытесняющих составов с использованием метода электропроводности растворов.

Анализ использованных компонентов в рецептурах ЗВВС может свидетельствовать о сложных межмолекулярных взаимодействиях, происходящих в применяемых соединениях. При увеличении концентрации пальмового масла до 5% мас., присадки Нефтенол АПП-СИЛИК — 3% мас. функциональные свойства ЗВВС улучшаются. В случае продолжения увеличения их концентрации проявляется тенденция ухудшения функциональных свойств ЗВВС, что, возможно, связано с процессами мицеллообразования, происходящими в растворе этих компонентов в дизельном топливе.

Установлено, что растительные масла, в частности пальмовое масло, и присадка Нефтенол АПП-СИЛИК являются маслорастворимыми поверхностно-активными веществами (ПАВ). Молекулы маслорастворимых ПАВ в углеводородной среде могут существовать в истинно растворенном виде или образовывать димерные ассоциаты (квадруполи), ленточные ассоциаты и мицеллы различных форм и размеров [5].

В работах [6, 7] показано, что полярность молекул, характеризуемая показателями диэлектрической проницаемости и электропроводности, сказывается на процессе мицеллообразования. Г. И. Шор и В. П. Лапин использовали для определения критической концентрации мицеллообразования электрометрическую установку, позволяющую с большой точностью определять электропроводность масла с присадками [7–10]. О межмолекулярных взаимодействиях косвенно можно судить по изменению электропроводности раствора в зависимости от концентрации компонентов.

Для исследования процесса мицеллообразования, а также межмолекулярных взаимодействий в системе разрабатываемых ЗВВС в настоящей работе нами было проведено измерение электропроводности растворов пальмового масла, присадки Нефтенол АПП-СИЛИК и их смесей с различными концентрациями в дизельном топливе.

Метод определения электропроводности раствора заключается в измерении сопротивления раствора с помощью измерителя RLC E7–22 и двух платиновых электродов. Электропроводность является обратной величиной сопротивления [11, 12]:

$$G = \frac{1}{R},$$

где G — электропроводность, Ом^{-1} ; R — сопротивление раствора, Ом .

Сопротивление раствора зависит от расстояния между двумя пластинками электрода и её площадью:

$$R = \rho \frac{d}{S},$$

где ρ — удельное электрическое сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{см}$; S — площадь пластинки электрода, см^2 ; d — расстояние между двумя пластинками электрода, см .

Удельная электропроводность χ — величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1} \text{ или } \text{См}.$$

Результаты измерения электропроводности данных растворов приведены на рис. 1–3.

Из приведенных данных видно, что имеются точки перегиба в области концентрации: 3–7% мас. для раствора пальмового масла, 0,5–3% мас. для раствора присадки Нефтенол АПП-СИЛИК, в области соотношения в% мас. пальмового масла и присадки Нефтенол АПП-СИЛИК — от 8 : 0 до 5 : 3 для раствора их смеси.

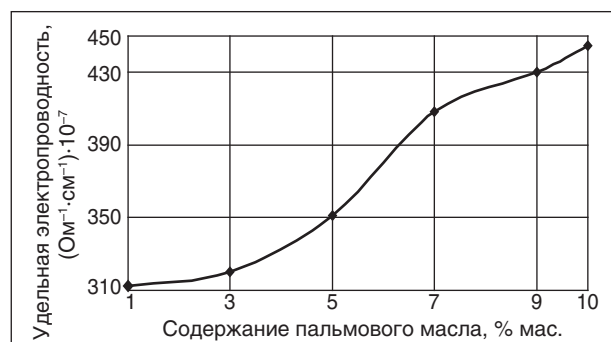


Рис. 1. Удельная электропроводность растворов пальмового масла



Рис. 2. Удельная электропроводность растворов присадки Нефтенол АПП-СИЛИК

Можно предположить, что эти точки перегиба соответствуют критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в растворах.

Из рис. 1 очевидно, что в случае образования ассоциатов или мицелл полярность системы растет с увеличением доли пальмового масла в растворе дизельного топлива. Она резко возрастает до 7% и затем с ростом концентрации увеличивается незначительно с 408 до 444 $(\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1})\cdot 10^{-7}$.

Из рис. 2 и 3 видно, что в растворах присадки Нефтенол АПП-СИЛИК и ее смеси с пальмовым маслом образовавшиеся ассоциаты могут быть менее полярны, чем мономеры. Это связано с тем, что при увеличении концентрации присадки Нефтенол АПП-СИЛИК до ККМ ассоциаты продуктов могут образовывать так называемые кажущиеся (мнимые) мицеллы, т. е. межмолекулярные ассоциаты с различной степенью ассоциации молекул вокруг ядра (например, частицы твердого вещества, микрокапельки воды), более полярного ассоциата молекул присадки Нефтенол АПП-СИЛИК и продуктов ее смеси с пальмовым маслом [5]. Это приводит к усилению водовытесняющих свойств, легкому образованию адсорбционно-хемосорбционного слоя на поверхности металла и экранизации их слоем масла, в результате чего усиливается защитная эффективность разрабатываемых ЗВВС.

Как видно из рис. 2, удельная электропроводность снижается с ростом концентрации и достигает минимального значения при 3% мас.

При этой концентрации проявляются максимальные защитные свойства. Дальнейший рост концентрации приводит к их ухудшению. Вероятно, с ростом концентрации усиливается процесс десорбции, что приводит к снижению защитных свойств ЗВВС.

Таким образом, исследование процессов мицеллообразования растворов пальмового

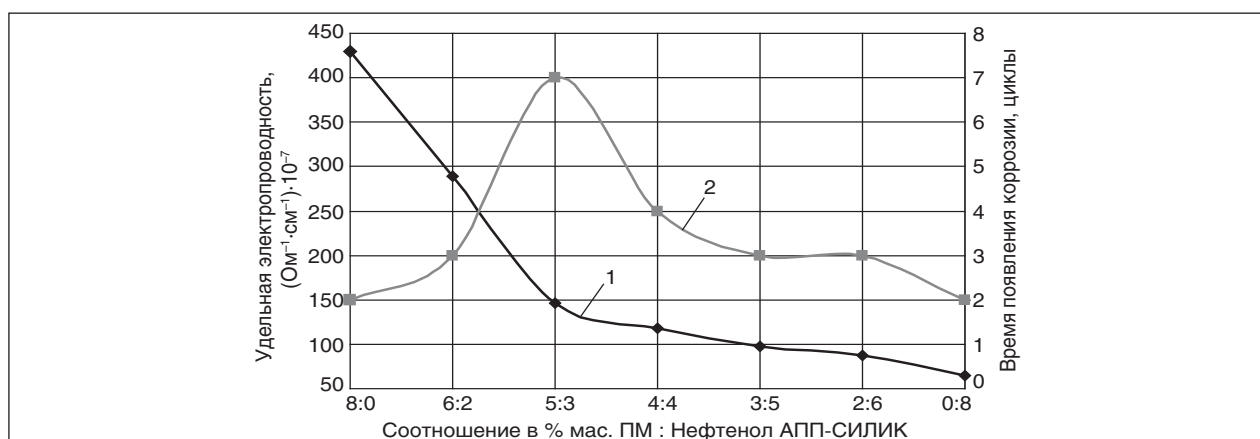


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности растворов смеси пальмового масла и присадки Нефтенол АПП-СИЛИК (кривая 1) и защитной эффективности ЗВЭС (кривая 2) в камере солевого тумана

масла, Нефтенола АПП-СИЛИК и их смеси в дизельном топливе с измерением их электропроводности показало, что мицеллообразование позволяет улучшить эксплуатационные свойства разработанного ЗВЭС. При этом в растворах присадки Нефтенол АПП-СИЛИК и ее смеси с пальмовым маслом образовавшиеся ассоциаты могут быть менее полярны, чем мономеры; у рас-

творов пальмового масла полярность системы растет с увеличением его концентрации в среде дизельного топлива.

Во всех случаях при увеличении концентрации пальмового масла и присадки Нефтенол АПП-СИЛИК до ККМ защитная эффективность улучшается, а после достижения ККМ — снижается (рис. 3).

Литература

1. Коррозия и защита металлов: Учеб.-метод. пос. / Сост. доц. Мухин В. А. — Омск: Омск. гос. ун-т, 2004. — 112 с.
2. Балезин С. А. Отчего и как разрушаются металлы. Пособие для учащихся. Изд. 3-е, перераб. — М.: Просвещение, 1976. — 160 с.
3. Спиркин В. Г., Карпов В. А., Николаева Н. М. и др. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — № 8. — 2009. — С. 23–25.
4. Спиркин В. Г., Карпов В. А., Николаева Н. М. и др. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — № 10. — 2009. — С. 18–21.
5. Шехтер Ю. Н., Крей С. Э., Тетерина Л. Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. — М.: Химия, 1978. — 304 с.
6. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б. и др. Коллоидные поверхностно-активные вещества. — М.: Мир, 1966. — 319 с.
7. Шехтер Ю. Н., Крей С. Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. — М.: Химия, 1971. — 488 с.
8. Лапин В. П. Кандидатская диссертация. — М.: ВНИИ НП, 1970.
9. Благовидов И. Ф., Лапин В. П., Шор Г. И. Химия и технология топлив и масел. — 1969. — № 5. — С. 45.
10. Шор Г. И., Морозова И. А. Химия и технология топлив и масел. — 1966. — № 2. — С. 38.
11. Колесников И. М., Винокуров В. А., Чеховская О. М. Электропроводность и электрохимия: Учеб. пос. — М.: ГАНГ, 1998. — 78 с.
12. Гундырев А. А. Руководство к практическим занятиям по электропроводности электролитов. — М.: МИНХ и ГП им. Губкина, 1978. — 15 с.

Bach Tkhi Mi Hien, Y. L. Shishkin, V. G. Spirkin and N. M. Nikolaeva

Research on Influence of Micelle Formation Processes on the Efficiency of Protective and Water Displacing Formulations Based on Vietnamese Vegetable and Mineral Feedstock

The correlation between efficiency of protective and water displacing formulations based on palm oil and additive «Neftehol APP CILIK» and micelle formation was investigated. Polarity of solutions from palm oil and diesel fuel increases with the growth of palm oil concentration until up to 7 wt. % and than changes slightly. Critical micelle concentration of additive «Neftehol APP CILIK» in diesel fuel is 3 wt. %. This concentration corresponds to the maximum of protective properties. The measurements of electrical conductivity prove protective properties of protective and water displacing substances depend on micelle formation.

Key words: protective and water displacing formulation, micelle formation, corrosion, electrical conductivity, dielectric capacity.

Влияние сольвофобных процессов на формирование пен в аминовых растворах

М. Н. Котельникова, Н. М. Алыков
Астраханский государственный университет

Проведено математическое моделирование оценки влияния сольвофобных процессов на пенообразование. Установлена взаимосвязь между дипольным моментом различных соединений, потенциалом Леннарда-Джонса, поляризуемостью веществ, полярностью растворителей, способностью образования устойчивой пены и временем ее жизни.

Ключевые слова: пенообразование, аминовые растворы, сольвофобные процессы, потенциал Леннарда-Джонса

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

Существующие теоретические положения, объясняющие причину возникновения и разрушения пены в водных растворах, основываются на трех главных положениях:

- пены возникают в водных растворах веществ, снижающих поверхностное натяжение воды (поверхностно-активные вещества, ПАВ);
- добавление в такие системы электролитов вызывает, в большинстве случаев, гашение пены;
- формирование пен связано с образованием в воде в присутствии ПАВ границы раздела фаз.

Во всех трех положениях явно просматриваются эффекты, которые получили название сольвофобных. Причиной их формирования является взаимодействие пространственной сетки воды, которая сформирована за счет образования водородных связей.

Пространственная сетка водородных связей определяет особенности физико-химических свойств растворителей. Это растворители, молекулы которых обладают двумя центрами донорности и двумя центрами акцепторности протонов. К ним относятся: вода, спирты, кислоты, диамины, диолы, аминспирты, пероксид водорода, гидразин и др.

Укажем для растворителей физико-химические свойства, обусловленные наличием пространственной сетки водородных связей:

- малая изометрическая сжимаемость и малый термический коэффициент объемного расширения;
- большая скорость звука и малая адиабатическая сжимаемость;
- большое поверхностное натяжение и малое значение критической концентрации мицеллообразования;
- длительное время структурной релаксации;
- значительная вязкость;
- склонность к переохлаждению;
- полная смешиваемость с водой.

Свойства пространственной сетки Н-связей объясняют ряд процессов, происходящих в растворах растворителей, обладающих такой сеткой. Такое свойство сетки, как устойчивость, объясняет явление отрицательной сольватации, т. е. увеличение подвижности молекул растворителя вблизи достаточно больших однозарядных ионов по сравнению с чистым растворителем.

Отрицательная сольватация, связанная с устойчивостью структуры растворителя, проявляется не только в растворителях с пространственной сеткой Н-связей, но и в других, где нарушается хорошо выраженная структура. Явления сольвофобных эффектов были обнаружены только в растворителях с трёхмерной сеткой Н-связей. Эти явления связаны с такими свойствами сетки, как лабильность и упругость.

Сольвофобные эффекты состоят из двух этапов: сольвофобной сольватации и сольвофобных взаимодействий.

Существует много моделей и теорий обоих этапов сольвофобных явлений. Все они, так или иначе, построены на реорганизации структуры растворителя. Первый этап — сольвофобную сольватацию связывают с лабильностью пространственной сетки водородных связей, широким распределением по углам и расстояниям водородной связи без её разрыва, возможностью

легко образовывать достаточно большую по-
лость, способную принять сольвофобную частицу
или сольвофобную часть молекулы.

Второй этап сольвофобных эффектов —
сольвофобные взаимодействия связаны с упру-
гостью пространственной сетки Н-связей.

Сольвофобные взаимодействия, например
агрегация неполярных частиц в достаточно раз-
бавленных растворах неэлектролитов, связаны
с упругостью пространственной сетки Н-связей,
стремлением сетки сохранить первоначальную
конфигурацию и вытолкнуть примеси к местам
дефектов сетки, заставляя примеси объеди-
ниться так, чтобы уменьшить сольвофобную
поверхность [1].

Целью данной работы явилась оцен-
ка вклад а сольвофобных взаимодействий,
а также наличия пространственной сетки
водородных связей у растворителя в про-
цесс пенообразования соединений, содер-
жащих моноэтаноламин (МЭА), диэтанола-
мин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), N-оксиэтил-
 α -азолизон, N-оксиэтилпиперазин, N,N-бис-
оксиэтилимидазолин, триоксиэтилэтилендиамин,
триоксиэтилэтилендиамин, N,N'-бис(2-оксиэтил)-
пиперазин, N-оксиэтилимидазолидон, бисоксиэ-
тиламиноэтиловый эфир.

Вероятность формирования пены в водном
растворе можно представить общей формулой

$$\psi = \varphi(c, \alpha, p, E, \text{pH}, T, \mu, \epsilon_0, \epsilon_r, z_+, z_-, q_i, K_x), \quad (1)$$

где ψ — вероятность формирования пены; c —
концентрации отдельных веществ в водном рас-
творе; α — поляризуемость молекул; p — диполь-
ные моменты молекул, составляющих раствор;
 E — потенциал Леннарда-Джонса; pH — водо-
родный показатель раствора; T — температура;
 μ — ионная сила раствора; ϵ_r — диэлектрическая
проницаемость; ϵ_0 — диэлектрическая постоян-
ная; z_+, z_- — заряды катиона и аниона у солей в
водном растворе; q_i — заряды частиц; K_x — сумма
координационных чисел сольватации аниона и
катиона.

Величины, составляющие формулу (1), могут
быть легко представлены из экспериментальных
данных (c, pH, T), взяты из справочников ($\epsilon, \epsilon_0,$
 K_x, z_+, z_-), а для расчета остальных могут быть
использованы приведенные ниже уравнения:

$$P_s = 4\pi \frac{\rho \cdot N_A}{M_r} \alpha \epsilon_0 \xi, \quad (2)$$

где ρ — плотность вещества; N_A — постоянная
Авогадро; α — поляризуемость молекулы; M_r —
молярная масса вещества; ϵ_r — диэлектрическая
проницаемость.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_r может
быть оценена из закона Кулона

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2}, \quad (3)$$

где q_1 и q_2 — заряды частиц; r — расстояние
между частицами; F — энергия взаимодействия
двух частиц.

Для энергии индукционного взаимодействия
двух диполей используют соотношение

$$E_i = -\frac{1}{(4\pi \epsilon_0)^2} \frac{8p^2 \alpha}{r^6}. \quad (4)$$

В случае наведенного диполя

$$E = -\frac{1}{(4\pi \epsilon_0)^2} \frac{2p^2 \alpha}{r^6}. \quad (5)$$

Энергия ориентационного взаимодействия
из уравнения может быть рассчитана как

$$E = -\frac{1}{(4\pi \epsilon_0)^2} \frac{2p_1^2 \cdot p_2^2}{3k} \frac{1}{r^6}, \quad (6)$$

где k — константа Больцмана.

В совокупности все три вида диполь-
дипольных взаимодействий объединяют под
названием ван-дер-ваальсовых взаимодействий
[2].

Количественной характеристикой энергии
ван-дер-ваальсова взаимодействия является
потенциал Леннарда-Джонса

$$E = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \quad (7)$$

где C — константа дисперсионного притяжения;
 B — константа отталкивания; r — расстояние
между центрами взаимодействующих групп.

Константа дисперсионного притяжения для
многоэлектронных систем может быть выраже-
на с использованием различных приближенных
квантово-химических формул, однако лучшие
результаты дает выражение C через электриче-
ские и магнитные свойства взаимодействующих
частиц (атомов, простейших молекул или групп
атомов в структуре сложных молекул) по фор-
муле Кирквуда — Мюллера

$$C = -6mc^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 / \chi_1 + \alpha_2 / \chi_2}, \quad (8)$$

где m — масса электрона; c — скорость света;
 α_1, α_2 — поляризуемости; χ_1, χ_2 — диамагнитные
восприимчивости взаимодействующих частиц.
Таким образом, константа C рассчитывается из
свойств отдельных частиц.

Потенциал Леннарда-Джонса имеет мини-
мум для значений r , при которых производная
 dE/dr обращается в нуль [3]:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{6C}{r^7} - \frac{12B}{r^{13}} = 0, \quad (8)$$

откуда равновесное расстояние

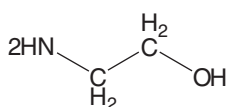
$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2B}{C}}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (6) и заменяя в полученном выражении B через C и r_0 , получаем для энергии в точке минимума

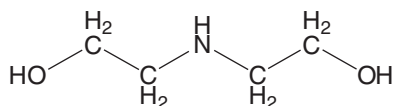
$$E = -\frac{C}{2r_0^6}. \quad (10)$$

Наличие пространственной сетки водородных связей обуславливает большое поверхностное натяжение растворителя. Поверхностное натяжение тем выше, чем сильнее взаимодействия между молекулами или другими частицами, формирующими фазу. Процесс формирования пен идет при низких значениях поверхностного натяжения, следовательно, и при низких значениях потенциала Леннарда-Джонса.

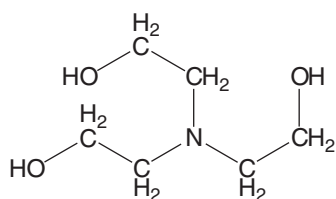
В процессе аминовой очистки ГК от H_2S и CO_2 происходит взаимодействие молекул ДЭА и ТЭА с ингибиторами кислотной коррозии, как в исходном состоянии, так и в виде продуктов их деструкции:



Моноэтаноламин (1)

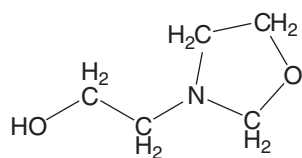


Диэтаноламин (ДЭА) (2)

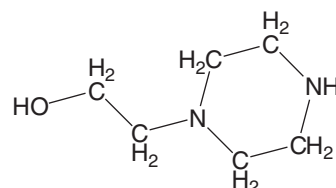


Триэтаноламин (ТЭА) (3)

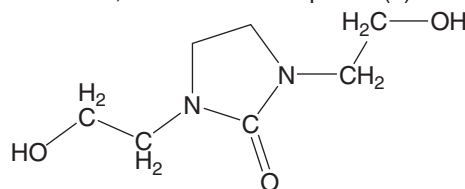
В результате деструкции соединений 1–3 и ингибиторов кислотной коррозии формируются следующие полярные вещества, которые были выделены методом тонкослойной хроматографии и идентифицированы с использованием ЯМР-спектроскопии (соединения 4–10):



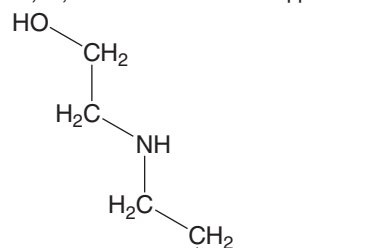
NEOZD, N-оксиэтил- α -азолизон (4)



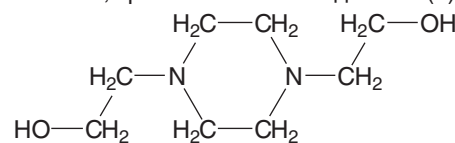
NEP, N-оксиэтилпиперазин (5)



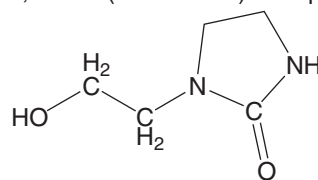
BNEI, N,N-бис-оксиэтилимидазолин (6)



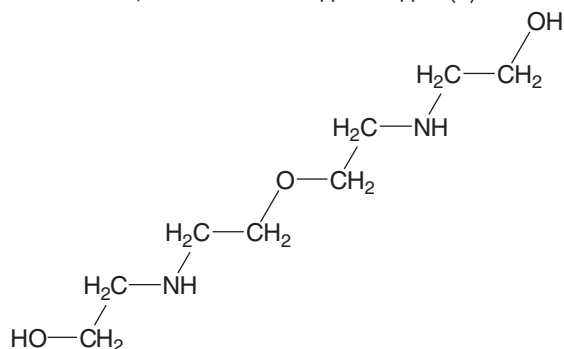
THEED, триоксиэтилэтилендиамин (7)



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



HEI, N-оксиэтилимидазолидон (9)



BNEAE, бисоксиэтиламиноэтиловый эфир (10)

Особой практической значимостью в процессах аминовой очистки газа обладает диэтаноламин. В системах аминовой очистки газа присутствуют углекислый газ и сероводород, которые в водных растворах находятся в виде

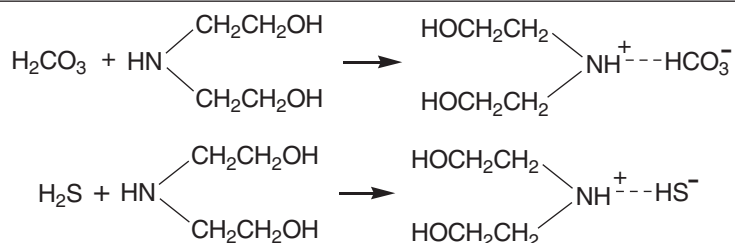


Рис. 1. Образование ионных пар при диссоциации H_2CO_3 и H_2S

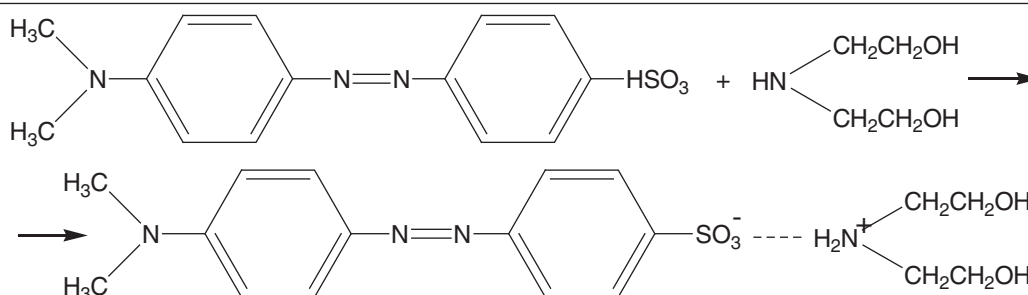


Рис. 2. Схема образования ионного ассоциата с метиловым оранжевым

H_2CO_3 и H_2S . При диссоциации последних образуются ионные пары (рис. 1).

Также можно записать и схему образования ионного ассоциата с общеизвестным индикатором метиловым оранжевым (рис. 2).

Для моделирования пенообразования нами были использованы последние реакции.

Поскольку соединения 4–10 относятся к классу спиртов, но эти вещества не являются общедоступными, то нами было решено исследовать следующие системы, в состав которых входят наиболее распространенные и доступные вещества:

- 1) ДЭА – вода – метиловый оранжевый – метанол;
- 2) ДЭА – вода – метиловый оранжевый – этанол;
- 3) ДЭА – вода – метиловый оранжевый – пропанол;
- 4) ДЭА – вода – метиловый оранжевый – бутанол;
- 5) ДЭА – вода – метиловый оранжевый – пентанол.

Для оценки возможности формирования пены в системах вода – диэтаноламин – метиловый оранжевый – спирты были рассчитаны, с использованием уравнений (1)–(10), такие характеристики, как поляризуемость и потенциал Леннарда-Джонса.

Расчет потенциала Леннарда-Джонса проводили по энергетическим индексам, полученным с использованием квантово-химических рас-

четов, которые были проведены в нескольких программных пакетах. В Chem Office-2004 проводилось построение молекул, а последующие оптимизация и минимизация энергии, а также уточнение геометрических составляющих и тепловых характеристик проведены в Gamess [2]. Основным методом расчета был полуэмпирический PM3 в приближении Хартри – Фока.

Все рассчитанные физико-химические характеристики приведены в табл. 1–2.

Данные по физико-химическим характеристикам, приведенные в табл. 1–2, были использованы для оценки способности пенообразования систем 1–5.

В 10 см³ воды вносили по 0,5 см³ ДЭА, по 4 см³ 10⁻³ метилового оранжевого и по 1 см³ из

Табл. 1. Физико-химические характеристики соединений 1–10

№	Энтальпия образования $-\Delta H^f$, кДж/моль	Суммарный дипольный момент молекулы P_e	Поляризуемость $\alpha \cdot 10^{-45}$, Дж/м ⁶
1	215,17	1,334	1,169
2	418,65	1,140	0,353
3	623,65	2,387	5,413
4	374,03	1,477	94,490
5	216,98	2,403	9,790
6	580,27	1,749	1,719
7	622,43	2,100	423,530
8	379,88	2,019	0,128
9	416,43	2,986	0,920
10	601,96	2,244	0,006

Табл. 2. Рассчитанный потенциал Леннарда-Джонса для систем ДЭА – вода – метиловый оранжевый – спирт

Спирт	Суммарный дипольный момент молекулы спирта P_e	Поляризуемость молекулы спирта, $\alpha \cdot 10^{45}$, Дж/м ⁶	Потенциал Леннарда-Джонса для системы ДЭА – вода – метиловый оранжевый – спирт $E \cdot 10^{17}$, Дж	Потенциал Леннарда-Джонса для системы «ДЭА – вода – метиловый оранжевый – спирт E , эВ
Метанол	1,946	2,90	13,77	859
Этанол	2,182	3,60	8,20	513
Пропанол	1,538	4,60	4,10	256
Бутанол	2,000	5,44	2,61	162
Пентанол	1,979	7,02	1,32	81

Табл. 3. Значения высот образования пены в системах 1–5

Система	Высота столба пены, см
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – метанол	2
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – этанол	7,5–8
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – пропанол	8–10
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – бутанол	20–25
ДЭА – вода – метиловый оранжевый – пентанол	25–40

растворителей. Пропускали воздух при скорости 2 дм³/мин в течение 1 мин. Фиксировали высоту пены. В табл. 3 приведены характеристики изучаемых систем и значения высот образования пены.

Таким образом, было проведено математическое моделирование процессов формирования пены, за основу которого были взяты физико-химические свойства компонентов, содержащихся в растворе.

Литература

1. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А. Ю. Цивадзе. — М.: Издательство ЛКИ, 2008. — 544 с.
2. Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 1990. — 416 с.
3. Герасимов Я. И. Курс физической химии. — М.: Химия, 1970. — 592 с.

M. N. Kotel'nikova and N. M. Alykov

Influence of Solvophobic Processes on Forming of Foam in Amine Solutions

Mathematical modeling of solvophobic processes influence on foam formation was conducted. The interrelation between dipole moment of different compounds, Lennard-Jones potential, polarizability of compounds, solvent polarity, ability of forming a stable foam and the time of its existence was determined.

Key words: foam formation, amine solutions, solvophobic processes, Lennard-Jones potential.

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.

Испытания катионных ПАВ в процессах деэмульгирования нефтей

Л. И. Фаррахова, А. А. Гречухина, А. А. Елпидинский, Р. Ф. Хамидуллин
Казанский государственный технологический университет

Исследован ряд неклассических катионных ПАВ в процессе деэмульгирования водонефтяных эмульсий.

Исследовано влияние гидрофильно-липофильного баланса и структуры реагентов на их деэмульгирующую активность. Исследования показали, что смеси реагентов, увеличивающие смачивающее действие в отношении природных эмульгаторов, обладают повышенной деэмульгирующей способностью по сравнению с исходными реагентами. Выявлено, что при компаундировании триаммониевого соединения под шифром 6 с неионогенными деэмульгаторами наблюдается синергетический эффект: увеличивается степень обезвоживания нефти, происходит положительное изменение динамики разрушения эмульсий. Таким образом, подобные триаммониевые соединения могут быть рекомендованы в качестве активных добавок к деэмульгаторам.

Ключевые слова: обезвоживание нефти, деэмульгаторы, триаммониевые соединения, динамика обезвоживания, гидрофильно-липофильный баланс, смачивающая способность

В работе [1] приведены результаты испытания 10 образцов КПАВ в качестве ингибиторов коррозии в различных средах. Это замещенные соли вторичных аминов и четвертичные аммонийные соединения. В таких ПАВ гидрофобность длинноцепочных углеводородных радикалов разрывается полярными кислородсодержащими фрагментами. Для синтеза таких нетипичных КПАВ были использованы неонолы ($АФ_{9-n}$) и Лапролы с различными ГЛБ. Структурные формулы образцов и их шифр приведены в табл. 1 работы [1].

В данной работе представлены результаты испытаний этих образцов КПАВ (под теми же шифрами) на деэмульгирующую способность. Испытания проводили на естественной эмульсии на основе тяжелой сернистой нефти. Характеристика эмульсии приведена в табл. 1.

Используемая эмульсия являлась устойчивой и без термохимического воздействия не разрушалась. Деэмульсацию проводили методом бутылочной пробы в течение двух часов при температуре 60°C.

Сравнение эффективности действия 10 образцов КПАВ проводили с известными неионогенными ПАВ различной структуры — Реапоном 4В, Дипроксамином 157 и Полиолом. Расход реагентов составлял — 50 г/т. Полученные данные приведены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что реагент под шифром 6 (соль вторичного амина на основе Лапрола) показал наибольшую степень обезвоживания нефти (95,7% мас.). Образцы КПАВ под шифрами 1 и 7 не проявляют деэмульгирующую способность, другие реагенты при этом расходе обезвоживают нефть на 10–40% мас.

Табл. 1. Характеристика нефти и нефтяной эмульсии на ее основе

Показатель	Значение
Эмульсия	
Обводненность, % мас.	61,7
Плотность, кг/м ³	1058
Нефть	
Плотность, кг/м ³	990
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	57,6
Содержание, % мас.:	
смол	21,9
асфальтенов	5,78
парафинов	3,8
серы	4,1

Табл. 2. Степень обезвоживания нефти различными реагентами

Шифр КПАВ	Степень обезвоживания нефти за 2 ч отстаивания при 60°C (расход 50 г/т)
1	0
2	10,8
3	37,8
4	27,0
5	18,9
6	95,7
7	0
8	29,7
9	16,2
10	27,0

Табл. 3. Степень обезвоживания нефти композициями

Композиция НПАВ+КПАВ (шифр)	Содержание КПАВ в смеси, % мас.	Расход, г/т	Степень обезвоживания за 2 ч при 60°С (% мас.)
Реалон 4В + 1	5–20	50	90–95
Реалон 4В + 2	5–20	50	73–76
Реалон 4В + 3	5–20	50	91–93
Реалон 4В + 4	5–20	50	81–92
Реалон 4В + 5	5–20	50	78–84
Реалон 4В + 6	5–20	50	97–100
Реалон 4В + 7	5–20	50	73–89
Реалон 4В + 8	5–20	50	89–92
Реалон 4В + 9	5–20	50	79–80
Реалон 4В + 10	5–20	50	90–91
Реалон 4В	–	50	84
Дипроксамин 157 + 1	5–20	150	78
Дипроксамин 157 + 2	5–20	150	86–92
Дипроксамин 157 + 3	5–20	150	78–85
Дипроксамин 157 + 4	5–20	150	86–92
Дипроксамин 157 + 5	5–20	150	79–89
Дипроксамин 157 + 6	5–20	150	97–100
Дипроксамин 157 + 7	5–20	150	89–95
Дипроксамин 157 + 8	5–20	150	87–93
Дипроксамин 157 + 9	5–20	150	89–91
Дипроксамин 157 + 10	5–20	150	80–91
Дипроксамин 157	–	150	81
Полинол +1	5–20	30	84–87
Полинол +2	5–20	30	82–86
Полинол +3	5–20	30	81–86
Полинол +4	5–20	30	82–86
Полинол +5	5–20	30	82–84
Полинол +6	5–20	30	90–95
Полинол +7	5–20	30	87–89
Полинол +8	5–20	30	79–89
Полинол +9	5–20	30	84–90
Полинол +10	5–20	30	95–100
Полинол	–	30	89

Неионогенные ПАВ, как реагенты сравнения, в этих же условиях показали степень обезвоживания от 71 до 92% мас.

В настоящее время разрабатываются композиционные смеси ПАВ, в состав которых входят несколько индивидуальных соединений, проявляющих в смеси синергетический эффект. Одним из новых направлений в создании эффективных деэмульгаторов является использование композиций, в состав которых входят КПАВ. На сегодняшний день качественный и количественный состав таких смесей подбирается исключительно эмпирическим путём. В качестве

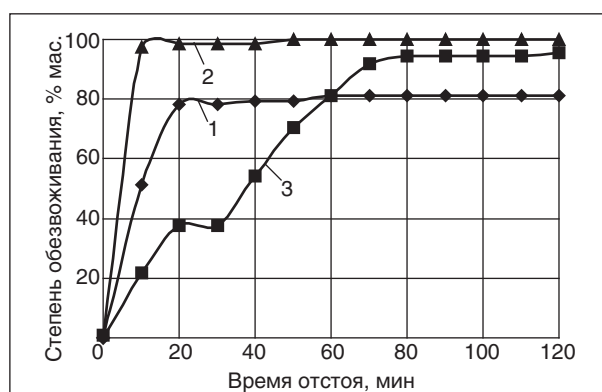


Рис. 1. Динамика обезвоживания естественной нефтяной эмульсии при расходе реагентов 150 г/т: 1 — Дипроксамин 157; 2 — КПАВ №6; 3 — Дипроксамин 157 + КПАВ №6

основного компонента в подобных композициях, как правило, используют неионогенные ПАВ.

В работе были исследованы композиции, в качестве базисного компонента которых использовался один из реагентов сравнения — Реалон 4В, Дипроксамин-157 или Полинол, а в качестве дополнительного — один из образцов КПАВ, вводимый в смесь в количестве 5, 10, 15 и 20% мас.

Необходимо было выявить синергетический эффект композиции за счет совместимости действия реагентов на границе раздела фаз нефть — вода. Исследования проводили на той же устойчивой естественной нефтяной эмульсии (табл. 1).

Расход НПАВ выбирался таким образом, чтобы степень обезвоживания нефти составляла 70–80% и за счет проявления синергетического эффекта добавка КПАВ повышала деэмульгирующее действие смеси. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Из 10 композиций Реалона 4В с КПАВ синергетический эффект проявился при использовании этого НПАВ с 6-м образцом КПАВ. Даже минимальная добавка этого КПАВ (5% мас. в смеси) обеспечивает 100%-ную степень обезвоживания нефти. При этом наблюдается улучшение динамики отстоя воды (за 30 минут).

Из исследуемых композиций Дипроксамин 157 с КПАВ смесь с 6-м образцом КПАВ аналогично способствовала полному обезвоживанию нефти за 20–30 минут.

При использовании в качестве основного реагента Полинола вновь наблюдается синергетический эффект при совместном применении его с КПАВ под шифром 6. Но наилучшие ре-

зультаты достигнуты смесью Полинола с КПАВ под шифром 10.

На рис. 1 представлена динамика обезвоживания нефти одной из эффективных синергетических композиций и её основными составляющими.

Эффективность композиций также оценивали по содержанию остаточной воды в нефти (рис. 2).

Для подтверждения полученных результатов были проведены дополнительные испытания на двух нефтяных эмульсиях, на которых отмеченные выше композиции подтвердили свою эффективность.

Исследования показали, что некоторые смеси реагентов проявляют синергетический эффект, а у других композиций наблюдалась аддитивность или эффект антагонизма. Как известно, эффективность разрушения водонефтяных эмульсий с применением реагентов, зависит от строения молекул ПАВ, его гидрофильно-липофильного баланса, от поверхностных свойств, проявляющихся через поверхностную активность и смачивающую способность.

Были исследованы основные физико-химические характеристики реагентов и их смесей, которые могли бы объяснить проявление того или другого эффекта при применении композиций.

Фенольный индекс позволяет охарактеризовать гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) реагентов [2], который определяли по методике Гипростокнефти, и характеризует их преимущественное сродство к водной либо нефтяной фазам эмульсии. Поверхностное натяжение,

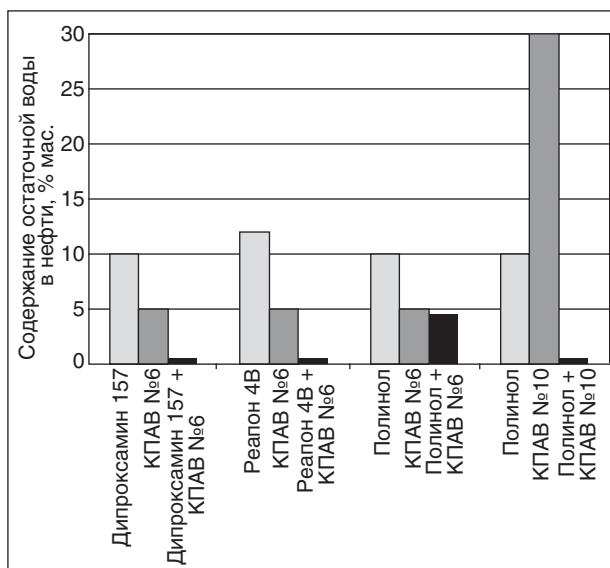


Рис. 2. Содержание остаточной воды в нефти

Табл. 4. Физико-химические свойства реагентов и их смесей

Реагент	Фенольный индекс	Поверхностное натяжение на границе раздела «раствор ПАВ—воздух» σ, ДИН/см (0,1%-й раствор)	Смачивающая способность, % об.
Реапон-4В	13,05	36,38	78
Дипроксамин 157	14,8	47,74	90
Полинол	3,44	47	92
Реагент 1	19,6	69,7	56
Реагент 2	17,8	34,5	66
Реагент 3	3	45,5	77
Реагент 4	2	45,5	74
Реагент 5	19,1	35,2	67
Реагент 6	12	40,2	90
Реагент 7	14,2	63	78
Реагент 8	40,5	38,5	45
Реагент 9	30,2	38	56
Реагент 10	24,4	42	74
Реапон 4В + 1		55	77
Реапон 4В + 2		38,1	73
Реапон 4В + 3		43	78
Реапон 4В + 4		44	78
Реапон 4В + 5		38,2	74
Реапон 4В + 6		32,1	87
Реапон 4В + 7		65	78
Реапон 4В + 8		39,1	76
Реапон 4В + 9		44	69
Реапон 4В + 10		41,9	67
Дипроксамин 157 + 1		71,3	69
Дипроксамин 157 + 2		46,7	80
Дипроксамин 157 + 3		49,2	80
Дипроксамин 157 + 4		47,8	89
Дипроксамин 157 + 5		48,1	78
Дипроксамин 157 + 6		36,4	95
Дипроксамин 157 + 7		45,2	89
Дипроксамин 157 + 8		46	74
Дипроксамин 157 + 9		47,1	78
Дипроксамин 157 + 10		48,5	85
Полинол + 1		47	73
Полинол + 2		48	69
Полинол + 3		48,5	78
Полинол + 4		48,2	76
Полинол + 5		49	70
Полинол + 6		45	92
Полинол + 7		53	84
Полинол + 8		49	78
Полинол + 9		49	69
Полинол + 10		38	95

измеренное на границе раствор — воздух, характеризует поверхностную активность реагентов [3]. Смачивающее действие растворов реагентов определяли методом капиллярной пропитки твердой фазы с нанесенных на нее асфальто-смолистых веществ, так как в адсорбционном слое природных эмульгаторов преобладают полярные компоненты нефти — смолы и асфальтены. Определяли высоту подъема жидкости за 10 минут в стеклянных градуированных трубочках, наполненных гидрофобной твердой фазой.

Результаты изучения этих свойств приведены в табл. 4.

Как видно из таблицы, исследуемые реагенты имеют различные значения фенольного индекса. Наименьший фенольный индекс имеют реагент Полинол и КПАВ под шифрами 3 и 4. Наибольшим значением фенольного индекса обладают КПАВ под шифром 8, 9 и 10. Остальные реагенты имеют средние значения фенольного индекса. Классификация деэмульгаторов по значениям фенольных чисел на маслорастворимые, водомаслорастворимые и водорастворимые весьма условна, поскольку в составе любого деэмульгатора есть компоненты, маслорастворимые по меньшей мере в одной из сред (гидрофобной или гидрофильной). Кроме того, растворимость деэмульгаторов в большей степени зависит от условий растворения.

Из полученных значений поверхностного натяжения видно, что наибольшей поверхност-

ной активностью обладают реагент Реапон-4В и КПАВ под шифрами 2, 5, 8, 9 ($\sigma \approx 37$ дин/см); наименьшей поверхностной активностью обладают КПАВ под шифрами 1 и 7 ($\sigma > 63$ дин/см); у реагентов Полинол и Дипроксамин 157 эта величина равна 47 дин/см. Из табл.4 видно, что все композиции, у которых наблюдается синергетический эффект смешения, обладают большей поверхностной активностью по сравнению с индивидуальными реагентами. Таким образом, классическое представление о главенствующей роли поверхностной активности компонентов, как наиважнейшего фактора при разрушении эмульсий и подбора синергетических композиций, в нашем исследовании было подтверждено.

Сопоставляя результаты по деэмульгирующей и смачивающей способности реагентов и их смесей с КПАВ, можно сделать следующие выводы. Смеси реагентов, увеличивающие смачивающее действие в отношении природных эмульгаторов, обладают повышенной деэмульгирующей способностью по сравнению с исходными реагентами.

Из всех КПАВ реагент под шифром 6 (соль на основе вторичного амина) проявляет наибольшую смачивающую способность, и, видимо, поэтому он как индивидуально, так и в композициях обладает высоким деэмульгирующим действием.

Литература

1. Фаррахова Л. И., Гречухина А. А., Хамидуллин Р. Ф. и др. Испытания неклассических КПАВ на ингибирование коррозии в O_2 - и H_2S+O_2 -содержащих средах // Технологии нефти и газа. — 2010. — №3. — С. 23–27.
2. Сахабутдинов Р. З., Губайдулин Ф. Р., Исмагилов И. Х. и др. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. — М.: ВНИИОЭНГ, 2005. — 324 с.
3. Смирнов Ю. С., Калинина О. С. Влияние углеводородного состава легкой фракции нефтей на технологию применения деэмульгаторов // Обустройство нефтяных месторождений, содержащих сероводород. Труды Гипровостокнефть. — 1987. — С. 109–115.

L. I. Farrakhova, A. A. Grechukhina, A. A. Elpidinsky and R. F. Khamidullin
Testing of Cationic Surfactants in Processes of Crude Demulsifying

The number of unconventional cationic surfactants was studied in a process of demulsifying of water-in-oil emulsions. Influence of hydrophilic-lipophilic balance and structure of reagents on their demulsifying properties was investigated. It was shown, that mixtures of reagents, which improve wetting activity towards native emulsifiers, have a higher demulsifying properties, than original reagents. It was determined, that compounding of number 6 triammonium compound with nonionic demulsifiers gives a synergistic effect: the ratio of crude dewatering increases, the dynamics of emulsion breakdown changes positively. So, such triammonium compounds can be recommended as active admixture to demulsifiers.

Key words: crude dewatering, demulsifier, triammonium compounds, dynamics of dewatering, hydrophilic-lipophilic balance, wetting ability.

Проблемы загрязнения подземных вод на ОАО «Московский НПЗ» и пути их решения

Е. А. Мазлова, Ю. А. Анурина
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

С проблемой загрязнения подземных вод жидкими нефтепродуктами сталкиваются многие российские нефтеперерабатывающие заводы. На поверхности водного горизонта подземных вод под территориями НПЗ образовались значительные скопления жидких нефтепродуктов. Эти загрязнения несут большую опасность для экосистемы региона даже на значительном расстоянии от источника загрязнения. В связи с этим возникает необходимость разработки новых и совершенствования существующих технологий ликвидации нефтяных загрязнений.

Ключевые слова: мониторинг подземных вод, жидкие нефтепродукты, свободные нефтепродукты, линзы нефтепродуктов, системы инженерной защиты, биохимическая очистка подземных вод, пассивное восстановление, техногенные барьеры.

Очистка почв и подземных вод от загрязнения нефтепродуктами является насущной проблемой предприятий нефтегазовых отраслей. Особую актуальность она представляет для Московского НПЗ. Завод, строившийся более 70 лет назад в 10 км от Москвы, сегодня оказался в черте города, в тесном соседстве с жилыми домами и рекреационными территориями.

За время многолетней работы столичного завода, находящегося на берегу большой реки, систематические утечки продуктов переработки нефти из хранилищ, аппаратов и подземных коммуникаций привели к тому, что на поверхности подземных вод образовалась линза (или слой) нефтепродуктов значительных размеров. Участок недр территории Московского НПЗ, введенного в строй в 1938 г., исследовался с конца 30-х годов прошлого века вплоть до настоящего времени. Работы по исследованию нефтяного загрязнения грунтовых вод в 1992 и 1993 гг. проводились институтом ВНИПИнефть. Тогда впервые на территории предприятия была поставлена задача по изучению распространения линзы нефтепродуктов, транспортируемых потоком грунтовых вод.

Загрязнение подземных вод нефтепродуктами имеет ряд специфических особенностей, связанных со свойствами нефтяных углеводородов. Поскольку нефтепродукты не смешиваются с водой и в большинстве случаев имеют меньшую плотность по сравнению с водой, при попадании в зону аэрации они фильтруются до свободной поверхности подземных вод, где накапливаются в виде слоя. Учитывая ограниченную площадь распространения слоя нефтепродуктов и его форму, такие образования получили название линз нефтепродуктов (ЛНП).

При наличии потока подземных вод линза нефтепродуктов может растекаться на большие расстояния по его свободной поверхности за пределы предприятия. Даже при ликвидации источника поступления нефтепродуктов, растекание линзы по поверхности грунтовых вод не прекращается и опасность загрязнения ими поверхностных вод и источников водоснабжения сохраняется. Фильтрующаяся через зону аэрации вода растворяет и эмульгирует нефтепродукты, которые далее мигрируют с потоком подземных вод [1]. Таким образом, прогноз динамики ЛНП и борьба с загрязнением грунтов зоны аэрации и подземных вод нефтепродуктами остается актуальной задачей в ряду современных задач нефтегазовой отрасли.

В процессе проведенных ВНИПИнефть работ была обустроена сеть из 45 гидрологических скважин, предназначенных для исследования динамики линзы нефтепродуктов, плавающей на поверхности грунтовых вод. При этом было установлено наличие линзы нефтепродуктов на поверхности горизонта грунтовых вод с максимальной мощностью слоя нефтепродуктов в шести скважинах 1,2–1,7 м. В остальных 36 скважинах мощность нефтепродуктов изменялась в пределах от 0,01 до 0,7 м. В рамках проведенной работы впервые для территории предприятия была создана геофильтрационная модель и осуществлена попытка приближенного прогноза продвижения линзы нефтепродуктов. По результатам выполненной работы был сделан прогноз увеличения мощности линзы в западной части завода с 0,6 до 1 м уже к 2005 году. Но детально эта линза, к сожалению, изучена не была. Ситуация осложняется еще и тем, что западная граница предприятия проходит в 200 м. от реки Москва.

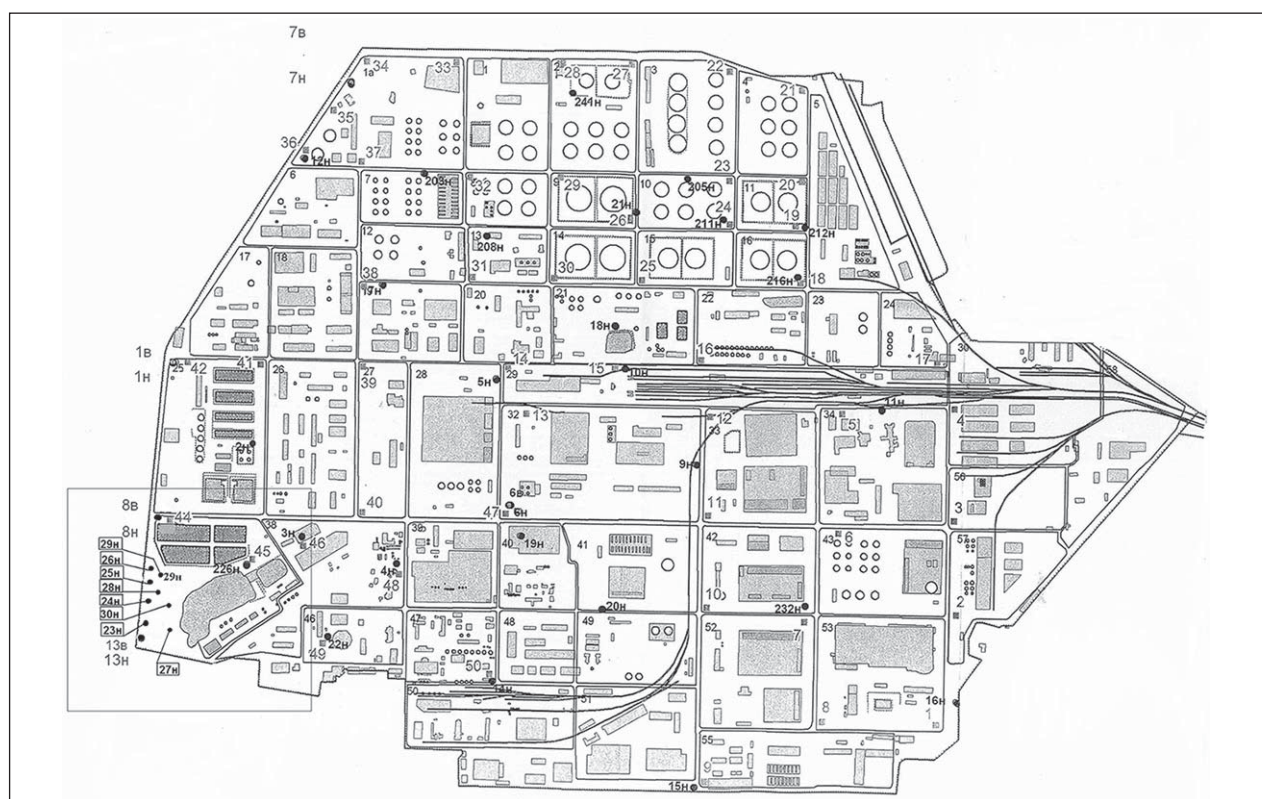


Рис. 1. Схема расположения наблюдательных скважин на ОАО «Московский НПЗ»

После 1994 до 2003 г. работы по изучению загрязнения геологической среды территории завода осуществлялись в рамках проведения инженерных изысканий. И только в 2005 г. была создана система локального мониторинга недр завода. ЗАО «Геолинк Консалтинг» была спроектирована и реализована новая сеть, состоящая из 36 наблюдательных пунктов для контроля нефтяного загрязнения с целью получения информации о современных параметрах нефтепродуктового ореола и динамике его развития. Была создана компьютерная система накопления и обработки данных наблюдений, а также реализована возможность прогнозирования динамики загрязнения недр путем моделирования при разных сценариях воздействия на них, обусловленных деятельностью предприятия.

Для контроля выноса нефтепродуктов с потоком грунтовых вод за пределы территории НПЗ оборудованы кусты скважин №1(в, н), 7(в, н), 8(в, н), 13(в, н), расположенные вдоль западной и северо-западной границы предприятия с учетом направления грунтовых вод. Схема расположения скважин наблюдательной сети мониторинга подземных вод показана на рис. 1.

Результаты выполненных замеров в скважинах не выявили резких изменений мощности линз по сравнению с предшествующими пе-

риодами наблюдений. По-прежнему основное загрязнение приходится на центральную часть территории завода вблизи от накопителя стоков ЭЛОУ-1. В исследованиях, проведенных в 2009 г., свободный нефтепродукт был обнаружен в скважинах №10н, 18н, 205н, 216н, 241н. Максимальная мощность нефтепродукта обнаруживается в скважине 18н и составляет около 66 см. К основным источникам загрязнения почв, грунтов и грунтовых вод промышленной зоны НПЗ относятся буферный пруд с головной емкостью, сливо-наливная эстакада, резервуарный парк.

При проведении мониторинга недр и подземных вод особого внимания требует юго-западный участок территории завода в районе буферного пруда, который был сооружен в полости бывшего Чагинского оврага и выход вод которого происходил в р. Москва. Расстояние от границы предприятия до р. Москва в этом направлении составляет всего 120–200 м, ко всему прочему общее движение грунтовых вод в пределах территории НПЗ происходит в западном направлении.

За период 2009–2010 гг. с целью контроля выноса нефтепродуктов с территории завода дополнительно к существующей сети наблюдательных скважин на заводе было пробурено

еще 8 разведочно-наблюдательных скважин 23н–30н (выделенная область рис. 1). Все эти 8 скважин сосредоточены возле юго-западной границы НПЗ. Следует отметить, что в результате мониторинга новых скважин завода (23н–30н) в марте 2010 г., на поверхности грунтовых вод в районе скважины 25н выявлена локальная линза нефтепродуктов, мощностью 55 см. Локализация нефтепродуктов на данном участке обусловлена особенностями гидродинамических условий, а именно направлением движения грунтовых вод на территории промплощадки завода и максимальным уклоном поверхности грунтовых вод в направлении скважины 25н. Данные условия способствуют скоплению здесь более легких нефтепродуктов, вымываемых из загрязненных грунтов.

С запада к заводской территории примыкает пойма р. Москва. На юге территория завода граничит с жилым микрорайоном Капотня. Ближайшее расстояние зданий микрорайона до границы предприятия составляет 250 м. В связи со столь тесным соседством промышленной зоны завода с селитебными территориями и водоохранной зоной г. Москвы важнейшими задачами завода является регулярный мониторинг недр и грунтовых вод, оценка риска загрязнения окружающей среды за пределами предприятия и в случае необходимости проведение работ по ликвидации и предупреждению возможных загрязнений геологической среды нефтепродуктами.

На сегодняшний день наблюдательная сеть мониторинга подземных вод территории завода включает в себя 44 скважины, глубиной от 3 до 19 м.

В каждой из скважин наблюдательной сети осуществляются измерения следующих показателей:

- глубина залегания уровня подземных вод;
- мощность пленки свободного нефтепродукта;
- температура подземных вод;
- пары углеводородов;
- CH_4 ;
- CO_2 .

Технические характеристики действующих скважин наблюдательной сети различны в зависимости от их целевого назначения. Конструкция скважин с индексом «н» (всего 39 скв.) обеспечивает возможность контроля появления и толщины слоя свободных нефтепродуктов на поверхности грунтовых вод, позволяет отбирать пробы для изучения их свойств. Скважины с

индексом «в» (всего 5 скв.) предназначены для контроля положения уровня грунтовых вод, их состава и свойств, включая концентрацию растворенных нефтепродуктов. Эти же наблюдения возможны и в скважинах «н».

При анализе многолетних измерений мощности линзы нефтепродуктов на территории недр завода прослеживается закономерность в изменении мощности свободных нефтепродуктов в наблюдательных скважинах, что, по нашему мнению, связано с сезонными колебаниями уровня грунтовых вод. Глубина залегания уровня грунтовых вод на территории завода изменяется от менее метра до 14–15 м. На большей части территории предприятия глубина уровня грунтовых вод не превышает 3 м. По имеющимся данным режимных наблюдений за уровнем грунтовых вод, амплитуда его колебаний в многолетней ретроспективе в основном составляет 0,5–0,6 м. Понижение уровня грунтовых вод приводит к дополнительному притоку нефтепродуктов к скважине, и наоборот, его повышение вызывает отток свободных нефтепродуктов из ствола скважины.

Объектов, подобных Московскому НПЗ, на территории России сотни. На территории ряда НПЗ образовались линзы нефтепродуктов с содержанием загрязнителей в десятки тысяч тонн. С грунтовыми водами эти вредные вещества переносятся на большие расстояния, увеличивая тем самым площадь нефтяного загрязнения, что создает реальную угрозу экосистемам российских регионов.

Так, Саратовский НПЗ — очаг серьезного загрязнения подземных вод. В недрах заводской территории, на поверхности грунтовых вод, сформировались две линзы нефтепродуктов. Максимальная мощность линзы — 5,47 м. Направление грунтовых вод происходит в направлении Волгоградского водохранилища и р. Назаровка.

Многолетнее функционирование Ухтинского НПЗ (ныне предприятие ОАО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка») также привело к формированию линзы нефтепродуктов. В 2002 г. площадь поверхности линзы, согласно данным государственного доклада Республики Коми, составляла 0,0045 км². Загрязненный грунтовый поток разгружается в р. Ухту и, частично, в руч. Ветлосян, где фиксируется повышенное содержание нефтепродуктов в поверхностных водах и донных отложениях [2].

Крупный участок загрязнения подземных вод расположен на территории ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», включающей

товарно-сырьевое производство (ТСП-1,2), НПЗ, химический завод. Общая площадь загрязнения грунтовых вод превышает 30 км². На территории АНХК и завода полимеров с 80-х г. прослеживается слой свободных нефтепродуктов на уровне подземных вод. В 2009 г. на этом участке осуществлялась очистка недр от нефтепродуктов путем эксплуатации горизонтальных и вертикальных дрен. Суммарная площадь линз нефтепродуктов в 2009 г. составила 5,3 км. В районе г. Иркутске наиболее острой проблемой является распространение линз свободных нефтепродуктов на поверхности грунтовых вод на промплощадках Хлебзавода №1, котельной Кировская, Иркутского завода тяжелого машиностроения и Жилкинской нефтебазы. Линзы сформировались из-за утечек из хранилищ ГСМ Районной. Линзы существуют на протяжении десятиков лет в непосредственной близости от рек Ангары и Ушаковки [3].

И это только официальные данные из государственных докладов российских регионов. И что характерно для нашей страны, эти данные зачастую могут не совпадать с истинным, то есть более плачевным, положением дел. В России процесс накопления фундаментальных знаний и практического опыта создания систем инженерной защиты (СИЗ) подземного пространства от загрязнения нефтепродуктами находится на начальном этапе. На основании исследования обозначенной проблемы и анализа различного рода литературных источников можно выделить несколько основных методов борьбы с нефтяным загрязнением подземного пространства.

1. Откачка нефти с поверхности линзы по специальной технологии. Данный метод признается большинством ученых как наиболее эффективный [1, 4, 5, 8].

Представляет интерес опыт предприятий нефтехимического комплекса Украины, где внедрена технология СИЗ недр и подземных вод. На промплощадках предприятий АО «Укртатнафта» для борьбы с жидкими нефтепродуктами на поверхности грунтовых вод применяют технологическую схему, получившую название «Технология больших депрессионных воронок» [6]. Технология предполагает строительство ряда скважин на загрязненной территории и затем совместный отбор нефтепродуктов и воды с образованием депрессионной воронки в водоносном горизонте. При этом жидкие нефтепродукты концентрируются в образовавшейся воронке и постепенно откачиваются. Основным недостатком такой технологии является проблема утилизации так называемых «возвратных

вод», извлекаемых вместе с нефтепродуктами. Проблема заключается в том, что эти воды всегда содержат некоторые количества жидких нефтепродуктов в форме эмульгированных растворов, что делает невозможным прямой сброс их в поверхностные водоемы. Тем не менее авторы статьи подчеркивают первоочередность ликвидации скоплений жидких нефтепродуктов как постоянно и интенсивно действующего источника загрязнения подземных вод нефтепродуктами.

Если анализировать водоохранные мероприятия российских нефтяных компаний, связанные с откачкой жидких нефтепродуктов из геологических сред, можно выделить Ухтинский НПЗ. Для предотвращения поступления загрязненного грунтового потока с территории завода в р. Ухту на предприятии ОАО «ЛУКОЙЛ-УНП» в 2003 г. был реализован проект горизонтального трубчатого дренажа, перехватывающего грунтовые воды, с последующим их отводом на очистные сооружения. После очистки перехваченные грунтовые воды вновь сбрасываются в р. Ухту, т. е. весь перехваченный объем грунтовых вод, ранее разгружавшийся в поверхностные воды, снова возвращается реке только в очищенном виде. Мониторинг подземных вод предприятия за 2009 г. показал, что толщина нефтяного слоя в отчетном году уменьшилась по сравнению с прошлогодними значениями на 0,03–0,41 м, содержание растворимой фракции нефтепродуктов по некоторым скважинам сократилось до 67 раз. В ряде скважин слой нефтепродукта просто отсутствовал, хотя в предыдущие годы исследований в этих скважинах регулярно фиксировалась плавающая нефтяная линза.

2. Использование штаммов бактериальных фор — деструкторов нефтепродуктов. Нефтепродукты являются пищей для определенных групп микроорганизмов и охотно перерабатываются ими, превращаясь в конечном итоге в углекислый газ и воду. Этот метод борьбы с нефтяным загрязнением водной среды является наиболее экологичным.

Перечень научных трудов в этой области чрезвычайно велик, но, как правило, отсутствует информация о результатах использования этого метода на конкретных объектах. Анализ научной литературы в этой области позволил нам выделить два основных способа очистки сточных вод биологическим методом.

Первый способ — откачивание грунтовых вод с последующим обезвреживанием в биореакторах — чаще используется не для эффективного удаления загрязняющего вещества, а для

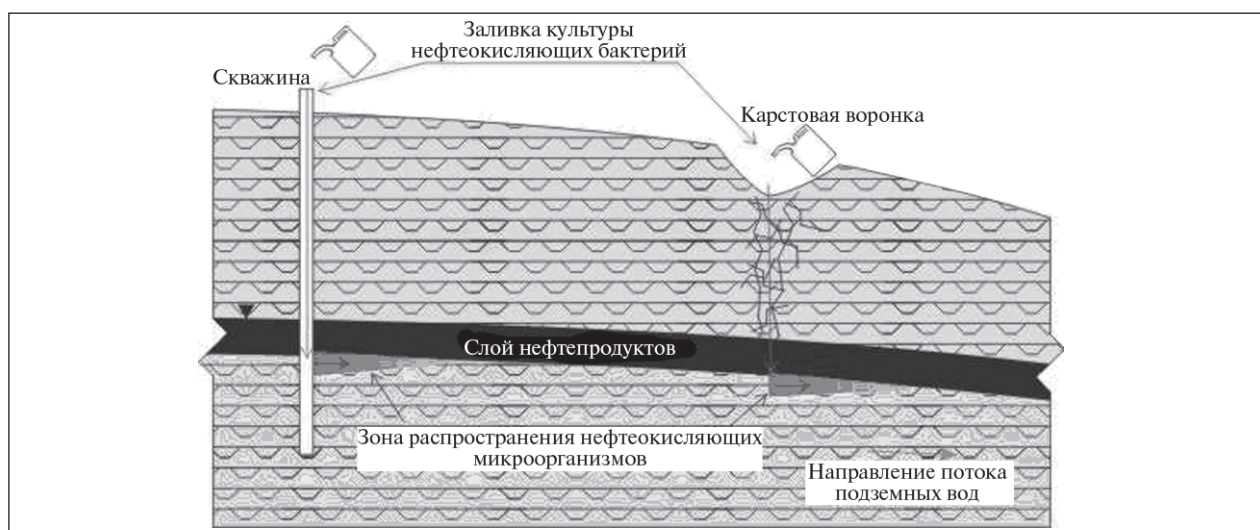


Рис. 2. Принципиальная схема биохимической очистки подземных вод

сдерживания его распространения, особенно при наличии дополнительного источника загрязнения (например, продолжающиеся утечки). Существенным недостатком такого способа биологической очистки являются большие материальные затраты и трудоемкость работ.

Второй способ предусматривает обезвреживание значительной части загрязняющих веществ на месте. Схема применения его следующая. Через существующие скважины активизированная культура нефтеокисляющих бактерий заливается в подземные воды. Бактерии концентрируются на водо-нефтяном контакте и в последующий период распространяются потоком подземных вод по нижней поверхности линзы (рис. 2) [6].

Приведенная технология успешно применялась при очистке подземных вод в пределах Полазнинского нефтяного месторождения, где с начала 70-х г. сформировалась линза нефтепродуктов мощностью около 2 м. Разработанная технология позволила за 3 месяца в слое нефтепродуктов снизить содержание *n*-алканов в 4,2 раза за счет деструкции, главным образом, низко- и среднемолекулярных углеводородов. Авторы разработки также подчеркивают, что обработка загрязнения бакпрепаратом может быть начата одновременно с откачкой нефти, поскольку эти методы борьбы с нефтезагрязнением подземных вод не исключают, а скорее дополняют друг друга. После откачки максимально возможного количества нефти метод биологической деструкции позволит очистить загрязненный массив от остаточной нефти [8].

3. Пассивное восстановление. Для пассивного восстановления требуется сохранение тех

естественных процессов, которые воздействуют на загрязняющие вещества в подповерхностном слое и обеспечивают необходимую защиту окружающей среды. Загрязняющие вещества, прежде чем создать реальную угрозу окружающей среде, могут постепенно деградировать, теряя свою токсичность, со временем происходит самоочищение территории от накопившегося с годами нефтяного загрязнения. Ведущую роль в этом процессе играет биодеструкция. Однако причины снижения концентрации загрязнителей разнообразны – испарение, растворение и вынос нефтепродуктов в растворенном виде. Причём эти процессы очень индивидуальны для различных территорий, где-то они могут быть достаточно интенсивны, где-то могут длиться несколько десятилетий. При использовании метода пассивного восстановления необходимо осуществлять строжайший мониторинг состояния нефтяного слоя с целью подтверждения того, что естественный процесс выклинивания загрязняющих веществ продолжает обеспечивать необходимую защиту прилегающих территорий.

Для решения проблемы неприемлемого распространения нефтяного загрязнения за пределы территории завода одним из перспективных подходов может быть создание техногенных барьеров и иммобилизация загрязняющих веществ. Подобная технология позволила бы сохранить загрязнение недр в ограниченном объеме и предотвратить его дальнейшее распространение. Особый интерес представляет метод создания активного барьера на пути распространения загрязненных грунтовых вод. В отличие от непроницаемых барьеров при использовании этого

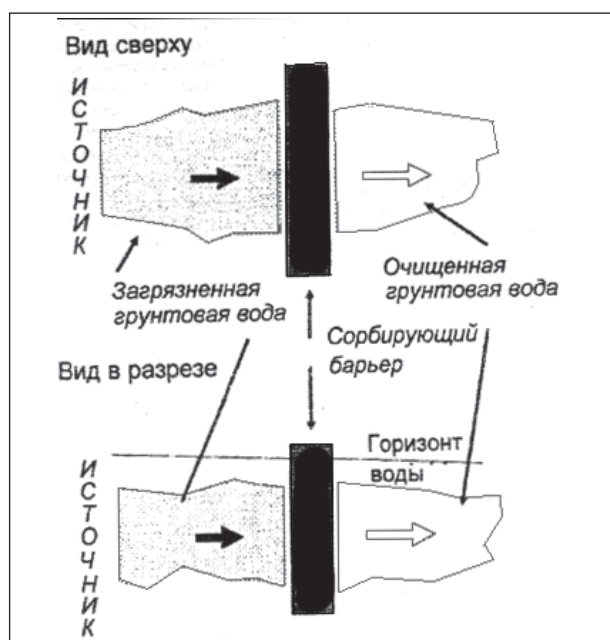


Рис. 3. Схематичное изображение процесса очистки грунтовых вод с помощью активного барьера

метода применяются «барьеры», пропускающие грунтовые воды, но при этом удаляющие из них загрязняющие вещества. Такие активные барьеры в зависимости от характера загрязняющих веществ и конкретных условий объекта способствуют сорбции, биоразложению, химическому разложению, а также реакциям химического осаждения [9].

На рис. 3 представлен образец активного барьера. Грунтовые воды проходят через проницаемый барьер, в котором за счёт сорбции происходит снижение концентрации загрязняющих веществ.

Как правило, для оценки количества грунтовых вод, захватываемых активным барьером, требуется мониторинг уровня воды в скважинах, а также использование математических моделей, особенно тех, которые способны отслеживать частицы в потоках грунтовых вод. Для оценки химических характеристик барьера необходим отбор проб грунтовой воды, позволяющий установить содержание в них химических веществ до и после прохождения активного барьера. В случае если активный барьер устанавливается для обработки устойчивого загрязнения, исходящего от загрязнённых участков, как на нашем примере, он потребует организации долговременного мониторинга с целью регулярного определения

степени снижения загрязнения недр завода вплоть до его ликвидации.

Для обоснования схемы очистки водоносного горизонта Московского НПЗ применялось математическое моделирование [11, 12] с использованием разработанной в ЗАО «Геолинк Консалтинг» программной системы TEED. Исходя из предположения, что ЛНП стала формироваться практически с периода возникновения предприятия, при моделировании рассматривали 5 этапов: 1945 по 1955 г., с 1955 по 1970 г., с 1970 по 1995 г., с 1995 по 2005 г. и с 2005 по 2020 г. На каждом этапе моделирования на модели добавлялись источники поступления нефтепродуктов в грунтовые воды соответственно возникновению новых производственных установок и резервуарных парков на территории предприятия или, наоборот, удалялись в случае ликвидации таковых. Задача сводилась к подбору интенсивности потерь нефтепродуктов в этих источниках, одновременно подбирались величина деградации линзы нефтепродуктов. Анализ полученных данных позволил сделать заключение о возможности управления путями миграции нефтепродуктов через воздействие на поверхностные воды — прежде всего путем оптимизации системы дренажей. Решение поставленной проблемы требует взвешенного подхода. Необходимо провести ряд дополнительных исследований, требуются обоснованная технологическая и научная подготовка и необходимое финансирование. Однако замалчивание и уход от решения задач борьбы с загрязнением недр и подземных вод завода могут привести к серьезным необратимым последствиям на экосистему региона.

Подводя итог, можно сделать вывод о том, что технология борьбы с нефтехимическим загрязнением подземных вод в нашей стране находится в стадии развития. Нет сомнений в том, что выбор вариантов, организация и проведение мероприятий по борьбе с нефтехимическими загрязнениями водоносных горизонтов в каждом конкретном случае требуют тщательной всесторонней проработки. В целом же проведенные исследования дают основание полагать, что существующие в нашей стране технологии по очистке подземных вод от нефтяного загрязнения могут быть использованы как для выявления, контроля и ликвидации существующего загрязнения подземных вод и почвы нефтепродуктами и нефтью, так и для предотвращения возможности его потенциального возникновения.

Литература

1. Огняник Н. С., Парамонова Н. К., Брикс А. Л. и др. Основы изучения загрязнения геологической среды легкими нефтепродуктами. — Киев: А. П. Н. 2006. — С. 278.
2. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Республики Коми в 2002 году, Минприроды РК, 2003.
3. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2009 году, Иркутск, 2010.
4. Карагодин Г. В., Солодовников Ю. С., Алехин В. Н. Технология ликвидации скоплений жидких нефтепродуктов на поверхности подземных вод и ее место в технологической последовательности работ по защите от нефтехимических загрязнений // Водоснабжение и канализация. — 2009. — №1. — С. 20–26.
5. Гольдберг В. М., Зверев В. П., Арбузов А. И. и др. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. — М: Наука, 2001. — С. 125.
6. Бабенко В. Д., Солодовников Ю. С., Карагодин Г. В. и др. Опыт создания и эксплуатации систем инженерной защиты подземных вод от загрязнения жидкими нефтепродуктами на промплощадках действующих предприятий нефтехимического комплекса. Сб. «Захист довкілля від антропогенного навантаження». — Харьков-Кременчуг, 1999. — Вып. 1(3). — С. 95–100.
7. Максимович Н. Г., Хмурчик В. Т., Мещерякова О. Ю. Опыт очистки подземных вод от нефтяного загрязнения биологическими методами // Промышленная безопасность и экология. — 2009. — №4(37). — С. 34–36.
8. Максимович Н. Г., Хмурчик В. Т., Мещерякова О. Ю. и др. Комбинированные методы очистки подземных вод от нефтяного загрязнения // Ресурсо-экологические проблемы в XXI веке: инновационное недропользование, энергетика, экологическая безопасность и нанотехнологии: Материалы Междунар. конф., Москва-Алушта, 27 сентября-04 октября 2009 г. — М.: РУДН, 2009. — С. 264–267.
9. Методическое руководство по оценке загрязнения земель. — Казань: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Республики Татарстан, 1996.
10. Булатов Р. В. О методах защиты поверхностных водоисточников от техногенных нефтепродуктов, поступающих с подземным стоком (на примере Верх-Исетского водохранилища на Урале) // Водное хозяйство России. — 2004. — Т. 6. — №4. — С. 361–374.
11. Клейн И. С., Пашковский И. С. Численное моделирование линзы нефтяных загрязнений на поверхности подземных вод в районе расположения нефтеперерабатывающего завода// Прикладная геоэкология, чрезвычайные ситуации, земельный кадастр и мониторинг: Сб. тр. — М., 1997. — Вып. 2. — С. 114–119.
12. Зеегофер Ю. О., Пашковский И. С. Прогноз самодеградации линз нефтепродуктов экономит деньги // Oil&Gas Journal Russia, ноябрь 2007. — С. 64.
13. Отчеты о выполнении работ по теме «Ведение информационно-компьютерной системы локального мониторинга недр и подземных вод (геологической среды) в составе производственного экологического контроля ОАО «Московский НПЗ», ЗАО «Геолинк Консалтинг», 2007–2010 гг.

E. A. Mazlova and Yu. A. Anurina

**The Problems of Underground Water Pollution at JSC «Moscow Refinery»
and the Ways of Solving them**

Many Russian refineries face a problem of underground water pollution with liquid petroleum products. At the surface of water table of underground water under territories of refineries large accumulations of liquid petroleum products have been formed. Such pollutions carry a great danger for ecosystem of the region even at large distance from pollution source. As such the necessity of development of new and sophistication of current technologies of oil spills cleanup arises.

Key words: *underground water monitoring, liquid petroleum products, free petroleum products, lenticles of petroleum products, engineering protection systems, biological treatment of underground water, passive recovery, technogenic barriers.*

Некоторые аспекты заканчивания наклонно направленных метаноугольных скважин, пробуренных по продуктивному пласту

Ю. Л. Тимофеев, Д. П. Ляпков, А. В. Кейбал, А. А. Кейбал, А. Н. Козлова
ОАО «Газпром промгаз»

В статье подробно рассмотрены факторы, оказывающие наиболее значимое влияние на качество первичного вскрытия продуктивного пласта и крепления пробуренного в нем ствола наклонно направленной метаноугольной скважины. Приведены рекомендации, которые позволяют повысить производительность по газу указанных скважин, намеченных к строительству на перспективных площадях Кузбасса.

Ключевые слова: метан из угольных пластов, метаноугольная наклонно направленная скважина, заканчивание скважины, продуктивный пласт, первичное вскрытие, крепление ствола, хвостовик, профильный перекрыватель.

В феврале 2010 г. в Кузбассе прошла официальная церемония запуска в эксплуатацию первого в нашей стране метаноугольного промысла. В 2015 г. добыча метана из угольных пластов в Кузбассе должна достичь 4 млрд м³/год, а для этого необходимо построить несколько тысяч эксплуатационных скважин.

Из анализа практического опыта зарубежных стран, где добыча метана из угольных пластов ведется в промышленных масштабах (в первую очередь, в США и Канаде) известно, что подавляющее большинство эксплуатационных скважин (до 95%) имеют вертикальный профиль ствола. Главным образом, это объясняется относительной дешевизной строительства, эксплуатации и ремонта вертикальных метаноугольных скважин по сравнению с наклонно направленными и комбинированными (т. е. скважинами с взаимно пересекающимися стволами, построенными по австралийской технологии) скважинами.

На перспективных площадях Кузбасса далеко не всегда можно построить вертикальные скважины в требуемых точках (в соответствии с выбранной сеткой бурения) из-за особенностей рельефа местности, наличия различных инженерных сооружений, строений и прочих естественных или искусственно созданных преград. В подобных случаях альтернативой вертикальным скважинам для добычи метана из угольных пластов будут наклонно направленные скважины, которые могут размещаться как по одиночке, так и отдельными кустами.

Известно, что метаноугольные скважины требуют проведения мероприятий, направленных на увеличение газоотдачи продуктивных пластов. К настоящему времени методы интен-

сификации газоотдачи продуктивных угольных пластов в достаточной степени отработаны и освоены зарубежными специалистами. К примеру, в вертикальных и в тех наклонно направленных скважинах, стволы которых пересекают один или несколько продуктивных пластов, преимущественно используются метод гидравлического разрыва пласта и, значительно реже, метод пневмо-гидродинамического воздействия на пласт. Однако следует учитывать, что применение гидроразрыва для интенсификации газоотдачи экономически оправданно только для угольных пластов с достаточно хорошо развитой системой квиважа и проницаемостью от 5 мД и выше [1]. Метод пневмо-гидродинамического воздействия требует совокупного выполнения следующих условий: мощность продуктивного пласта должна составлять от 10 м и более, проницаемость — не менее 20 мД, пластовое давление — не менее чем на 30% превышать величину гидростатического [2]. Если же проницаемость угольных пластов составляет < 5 мД, то зарубежные специалисты рекомендуют строить наклонно направленные скважины, в которых конечный участок ствола расчетной протяженности бурится по продуктивному пласту. Если зенитный угол конечного участка ствола наклонно направленной скважины составляет от 75° до 105°, то такую скважину принято называть горизонтальной.

В США бурение наклонно направленных, в том числе горизонтальных, скважин для добычи угольного метана успешно применяется в бассейнах Central Appalachian, North Appalachian, Arkoma и San Juan. При строительстве скважин наиболее часто используется J-образный профиль с одним боковым стволом. В зависимости

от горно-геологических условий боковой ствол оставляют открытым или, при необходимости, крепят с помощью нецементируемого хвостовика. Значительно реже в указанных угольных бассейнах строятся скважины, которые заканчиваются несколькими боковыми стволами или горизонтально-разветвленным стволом.

В настоящей статье основное внимание уделяется подробному рассмотрению варианта строительства наклонно направленной скважины, согласно которому конечный участок ствола бурится по угольному пласту, причем протяженность этого участка составляет от нескольких десятков до сотен метров. Необходимо добавить, что оптимальная протяженность указанного участка определяется для каждой конкретной наклонно направленной скважины с учетом многих факторов, в том числе коллекторских свойств вскрываемого продуктивного угольного пласта. Повышение производительности наклонно направленной скважины по газу достигается за счет многократного, по сравнению с вертикальной скважиной, увеличения площади контакта скважина — пласт. Достаточно очевидно, что в данном случае решающую роль в процессе заканчивания наклонно направленной скважины приобретает качественное выполнение первичного вскрытия продуктивного угольного пласта.

Анализ практического опыта строительства скважин для добычи метана из угольных пластов, накопленный зарубежными компаниями-операторами, которые осуществляют работы в районах с самыми разнообразными горно-геологическими условиями, свидетельствует о том, что используются различные способы бурения и самые разнообразные очистные агенты. Однако наиболее предпочтительными очистными агентами для вскрытия продуктивных угольных пластов зарубежные специалисты считают воздух, туман, пену, азрированную воду, пресную или пластовую воду. При этом использование промывочных жидкостей, обработанных химическими реагентами, рекомендуется сводить к минимуму. В случае прогнозируемых осложнений бурение ствола метаноугольной скважины может осуществляться с использованием химически обработанных промывочных растворов, но при вскрытии продуктивного угольного пласта их использование необходимо в максимальной степени ограничить [3].

Зарубежные специалисты настоятельно рекомендуют всячески оберегать продуктивные угольные пласты от любого попадания в них химических реагентов, которыми обработаны раз-

личные технологические жидкости (в том числе промывочные жидкости, буферные и цементные растворы, жидкости гидроразрыва и т. д.), а особенно — от полимерных добавок. Зарубежные специалистами установлено, что сорбирование молекул полимера на поверхность угля негативно влияет на последующий процесс десорбции молекул метана из угля.

Известно, что производительность метаноугольных скважин по газу определяется как горно-геологическими, так и технологическими условиями их строительства. С технологической точки зрения следует особенно осторожно относиться к возможному повреждению вскрываемого продуктивного угольного пласта в результате фильтрации в него жидкой фазы различных технологических жидкостей.

Сотрудники Американского института газовых исследований (GRI) провели комплексный анализ результатов добычи газа из метаноугольных скважин, пробуренных в основных угольных бассейнах США. Продуктивные угольные пласты в этих скважинах вскрывались с использованием различных очистных агентов. В результате было установлено, что повреждения вскрываемого угольного пласта за счет проникновения в него фильтратов технологических жидкостей обусловлены специфическими свойствами самого угольного пласта, который в значительной степени отличается от традиционных коллекторов природного газа. Угольный пласт является сорбционно-трещиноватым коллектором. Поверхность угля особенно восприимчива к повреждению вследствие адсорбции на ней молекул химических реагентов, содержащихся в технологических жидкостях. Технологические жидкости за счет разности давлений в стволе скважины и во вскрываемом угольном пласте достаточно легко могут проникать в кливажную систему продуктивного угольного пласта, из-за чего в дальнейшем сильно затрудняется возможность продвижения пластовых флюидов к стволу скважины [3].

Аналогичные исследования, выполненные другими зарубежными специалистами, также подтвердили вывод о том, что фильтраты, поступающие в угольный пласт из технологических жидкостей, применяемых при его вскрытии, креплении и гидроразрыве, проникают по кливажной системе далеко внутрь пласта, надежно блокируя тем самым пути для свободного перемещения пластовых флюидов к стволу скважины [4].

Изменение проницаемости угольного пласта, вызванное химическими реагентами, содержащимися в поперечно сшитых гелях, широко

применяемых при выполнении гидроразрыва, было тщательным образом исследовано специалистами компании «Амосо» на керновом материале, взятом в угольных бассейнах San Juan и Warrior. К примеру, в результате выполненных исследований было установлено, что гидроксипропилгуаровый гель способен уменьшать проницаемость угольных пластов более чем в 10 раз, т. е. на целый порядок. Интересно отметить, что восстановить проницаемость угля, которая резко уменьшилась в результате сорбции молекул химических реагентов, оказалось невозможно, так как процесс носил необратимый характер [5].

Специалисты GRI однозначно утверждают, что в процессе проведения работ, связанных с добычей метана необходимо избегать использования всех химических реагентов, которые повреждают продуктивный угольный пласт. Кроме того, они настоятельно предупреждают о том, что использование утяжеленных промывочных жидкостей может не только закупорить, но даже разорвать угольный пласт, поэтому их необходимо применять только как последнее средство для предотвращения осложнений и аварий на метаноугольной скважине [3, 6].

На основании практического опыта зарубежных специалисты рекомендуют во всех случаях, где это допустимо, использовать при бурении метаноугольных скважин в качестве очистного агента воздух. Скважина, которая пробурена на воздухе, в дальнейшем имеет производительность по газу до трех раз большую, чем аналогичная скважина, пробуренная поблизости на тот же продуктивный пласт, но с использованием промывочной жидкости [2, 3, 6].

Однако, при всей своей привлекательности, использование при бурении воздуха в качестве очистного агента имеет ряд ограничений, главное из которых связано с интенсивностью водопритока в ствол скважины. Поэтому в США при незначительной интенсивности водопритоков преимущественно используют ударно-вращательный способ бурения метаноугольных скважин с помощью пневмоударников, а при увеличении водопритоков переходят на другие способы бурения, но уже с промывкой ствола скважины [7].

В нашей стране к настоящему времени бурение метаноугольных скважин ударно-вращательным способом с помощью пневмоударников практически не опробовано. Следует добавить, что и выбор отечественных технических средств, которые позволяют эффективно вскрывать продуктивные угольные пласты с применением газообразных агентов, пены и аз-

рированной воды, носит весьма ограниченный характер, в отличие от США и других зарубежных стран.

Известно, что Кузбасс относится к водообильным угольным бассейнам. При проведении геологоразведочных работ на уголь, как правило, определяют суммарные водопритоки в горные выработки или дебиты воды из скважин, вскрывающих водоносные горизонты в углевмещающих породах различного литологического состава. Например, для Ерунаковского района удельные дебиты скважин, в зависимости от литологического состава водовмещающих пород, имеют величины 0,01–0,7 л/с (0,86–60,5 м³/сут), иногда 1,0–2,8 л/с (86,4–241,9 м³/сут) [8]. В отличие от традиционных угольных месторождений изучение гидрогеологических характеристик на метаноугольных месторождениях является обязательным с точки зрения определения максимальных величин водопритоков из продуктивных угольных пластов в ствол скважины. Наиболее важно получить эти данные перед началом проектирования строительства разведочных скважин на метаноугольном месторождении.

Практика добычи метана из угольных пластов показывает, что максимальные величины водопритоков из продуктивных угольных пластов имеют место на этапах освоения и начальной эксплуатации скважин. В США одним из наиболее водообильных угольных бассейнов считается Powder River, в котором средний дебит воды в вертикальных метаноугольных скважинах составляет 46,2 м³/сут [9]. Очевидно, что средний дебит воды позволяет лишь косвенно судить о максимальных величинах водопритоков в метаноугольных скважинах. Однако накопленный американскими специалистами опыт подтверждает, что величина водопритоков на начальном этапе эксплуатации метаноугольной скважины часто может достигать нескольких сотен м³/сут. В качестве примера можно отметить, что в некоторых эксплуатационных скважинах, построенных в угольном бассейне Warrior, отмечались водопритоки до 239 м³/сут [2].

Таким образом, с учетом практического зарубежного опыта, в распоряжении отечественных буровиков для вскрытия продуктивного пласта в метаноугольной скважине остается только традиционная технология вращательного бурения с использованием в качестве промывочной жидкости пластового флюида, которым обычно заполнена кливажная система угольного пласта, т. е. пластовой воды. В упомянутом случае требуемую для вскрытия продуктивного угольного пласта промывочную жидкость, т. е. пластовую

воду, можно с достаточной легкостью получить из расположенной поблизости эксплуатационной метаноугольной скважины. В крайнем случае, пластовая вода может быть заменена на пресную. Данное техническое решение полностью совпадает с рекомендациями, которые даются зарубежными компаниями на основании многолетнего практического опыта добычи метана из угольных пластов [2, 3, 6, 7, 10]. Следует добавить, что преимущества первичного вскрытия продуктивного пласта с использованием промывочной жидкости на основе добываемого пластового флюида хорошо известны и широко применяются в нефтедобывающей промышленности.

Большинство углей средней степени метаморфизма, а именно они представляют наибольший интерес с точки зрения добычи метана, не отличаются высокими прочностными характеристиками, поэтому средняя скорость проходки ствола в продуктивном пласте может достигать нескольких десятков метров в час. За счет этого продолжительность строительства конечного участка ствола в продуктивном угольном пласте занимает достаточно короткий отрезок времени, и, следовательно, период пребывания пробуренного ствола в открытом состоянии (т. е. без обсадки) будет весьма непродолжительным.

Известно, что эффективное удаление шлама из стволов наклонно направленных, а тем более, горизонтальных скважин представляет собой сложно решаемую проблему. Ухудшение транспорта шлама приводит к его накоплению в наклонных участках ствола скважины с возможным образованием малоподвижных дюн, а также к возникновению оползней и даже лавинообразного движения шлама против направления движения промывочной жидкости. В настоящее время мероприятия, направленные на повышение эффективности выноса выбуренного шлама из участков ствола наклонно направленной скважины с различными величинами зенитного угла, в достаточной степени проработаны и апробированы в практических условиях. Если не затрагивать вопросов регулирования реологических свойств промывочной жидкости, то к указанным мероприятиям следует отнести центрирование, периодическое проворачивание и расхаживание бурильного инструмента, а также поддержание оптимального режима промывки ствола скважины. За счет этого можно избежать целого ряда осложнений, которые возникают из-за неудовлетворительной очистки ствола наклонно направленной скважины (затяжки, посадки, прихваты бурильной и обсадной колонн или каротажного инструмента) [11, 12].

Поскольку при вскрытии продуктивного угольного пласта разница между плотностью угля ($1,30\text{--}1,45\text{ г/см}^3$) и плотностью используемой в качестве промывочной жидкости пластовой воды ($1,02\text{--}1,05\text{ г/см}^3$) не столь значительна, как это имеет место при вскрытии традиционных коллекторов природного газа, то ствол наклонно направленной метаноугольной скважины даже в случае промывки пластовой водой может быть эффективно очищен от бурового шлама [13]. При этом тщательное центрирование и периодическое проворачивание бурильного инструмента будут способствовать обеспечению надлежащего качества очистки ствола наклонно направленной скважины.

При проектировании конструкции скважины, которая предполагает первичное вскрытие продуктивного угольного пласта на пластовой воде, следует учесть, что до начала упомянутых работ ствол скважины должен быть перекрыт промежуточной обсадной колонной до кровли продуктивного пласта и зацементирован. При строительстве ствола скважины в интервале от поверхности до кровли продуктивного пласта могут быть использованы любые промывочные жидкости, которые обеспечивают безопасность и технико-экономическую эффективность этого процесса.

Профиль ствола наклонно направленной скважины для добычи метана из угольных пластов следует проектировать таким образом, чтобы обеспечить возможность размещения погружного насоса для откачки пластовой воды как можно ближе к самой нижней точке ствола. Следует отметить, что из-за небольшой глубины метаноугольных скважин предпочтение следует отдавать J-образному или тангенциальному профилям ствола. При крутом падении угольных пластов целесообразнее использовать тангенциальный профиль ствола, а при их пологом залегании — J-образный. Наиболее вероятно, что именно указанные типы профилей позволят обеспечить наилучшие условия для размещения погружного насоса, который должен эффективно удалять пластовую воду из ствола метаноугольной скважины.

В процессе проектирования наклонно направленной скважины, конечный участок которой размещается в продуктивном пласте, следует придерживаться определенного алгоритма. Решающее значение в ходе проектирования профиля ствола скважины приобретает величина его минимально допустимого радиуса искривления ($R_{\text{искр}}$), поскольку габаритные размеры погружного насоса, при заданном типоразмере обсадной

колонны, выбираются в зависимости именно от него. Под термином «погружной насос» следует понимать всю компоновку внутрискважинного оборудования для откачки пластовой воды, в том числе погружной насос, газосепаратор, противотворотный якорь, забойные клапаны и др.

Величина минимально допустимого радиуса искривления ствола наклонно направленной скважины, который обеспечивает возможность беспрепятственного спуска погружного насоса, рассчитывается в соответствии с требованиями РД 39–2–810–83 [14]. От габаритных размеров погружного насоса зависят его основные рабочие характеристики (в первую очередь производительность и напор), поэтому, для того чтобы использовать более мощный погружной насос, следует при проектировании профиля ствола скважины использовать как можно большую величину упомянутого радиуса искривления.

После этого, с учетом ограничений, предъявляемых к габаритным размерам погружного насоса, следует уточнить его тип, а также рабочие характеристики. Выбор оптимальной протяженности конечного участка ствола, проходящего по угольному пласту, будет зависеть именно от производительности выбранного погружного насоса, поскольку величина водопритоков на этапах освоения и начальной эксплуатации метаноугольной скважины имеет максимальные значения.

При выборе типоразмера обсадных труб для промежуточной колонны предпочтение следует отдавать трубам диаметром 168 мм с толщиной стенки 7,3–8,9 мм. Целесообразность применения при строительстве скважин для добычи метана из угольных пластов обсадных труб диаметром 168 и 178 мм подтверждается практическим зарубежным опытом. Однако в России обсадные трубы диаметром 178 мм выпускаются в ограниченном количестве и, следовательно, применяются достаточно редко. Обсадная колонна диаметром 168 мм не только способна обеспечить оптимальные условия для размещения погружного насоса в стволе метаноугольной скважины, но и позволяет осуществлять процесс бурения с помощью наиболее эффективных отечественных долот диаметром 215,9 мм.

После достижения кровли продуктивного угольного пласта осуществляется перекрытие и цементирование пробуренного ствола скважины промежуточной обсадной колонной, например, диаметром 168×8 мм. В процессе цементирования обсадной колонны целесообразно использовать в качестве продавочной жидкости техническую воду, а последующее разбурива-

ние цементного стакана и башмака обсадной колонны производить на этой же воде. После этого ствол скважины следует тщательно промыть с целью полного удаления из него остатков разбуренного цементного камня и металла, а затем осуществить замену использованной промывочной жидкости на пластовую воду, с помощью которой предполагается осуществить первичное вскрытие продуктивного угольного пласта.

Принимая во внимание, что при откачке пластовой воды желательнее использовать погружной насос возможно большей производительности, следует стремиться к тому, чтобы пробуренный в продуктивном угольном пласте открытый участок ствола скважины был перекрыт, например, хвостовиком максимально возможного диаметра. Кроме того, целесообразно отказаться от цементирования указанного хвостовика, чтобы в значительной степени не ухудшить коллекторские свойства вскрытого продуктивного угольного пласта.

В отечественной практике бурение открытого ствола из обсадной колонны диаметром 168×8 мм, как правило, осуществляется долотами диаметром не более 144 мм. В этом случае открытый участок ствола, пробуренный в продуктивном угольном пласте, может быть перекрыт с помощью различных технических средств:

- неперфорированного хвостовика, собранного из гладких безмуфтовых труб типа ОГ1м диаметром 127 мм или безмуфтовых труб типа СТТ диаметром 120 мм;
- фильтра-хвостовика типа ПХН-114/168;
- расширяемого фильтра типа ESS или типа EXPress;
- профильного перекрывателя типа ОЛКС-168К.

Неперфорированные хвостовики, фильтры-хвостовики, а также профильные перекрыватели различных типоразмеров серийно выпускаются отечественными предприятиями и широко применяются при строительстве нефтяных и газовых скважин. Но производство расширяемых фильтров в нашей стране практически еще не началось, поэтому на сегодняшний день используются только изделия зарубежных производителей (компаний «Weatherford», «Baker Oil Tools» и др.).

Максимальный проходной диаметр, в зависимости от выбранной толщины стенки технического средства, может составлять при использовании:

- неперфорированного хвостовика — 111 мм;

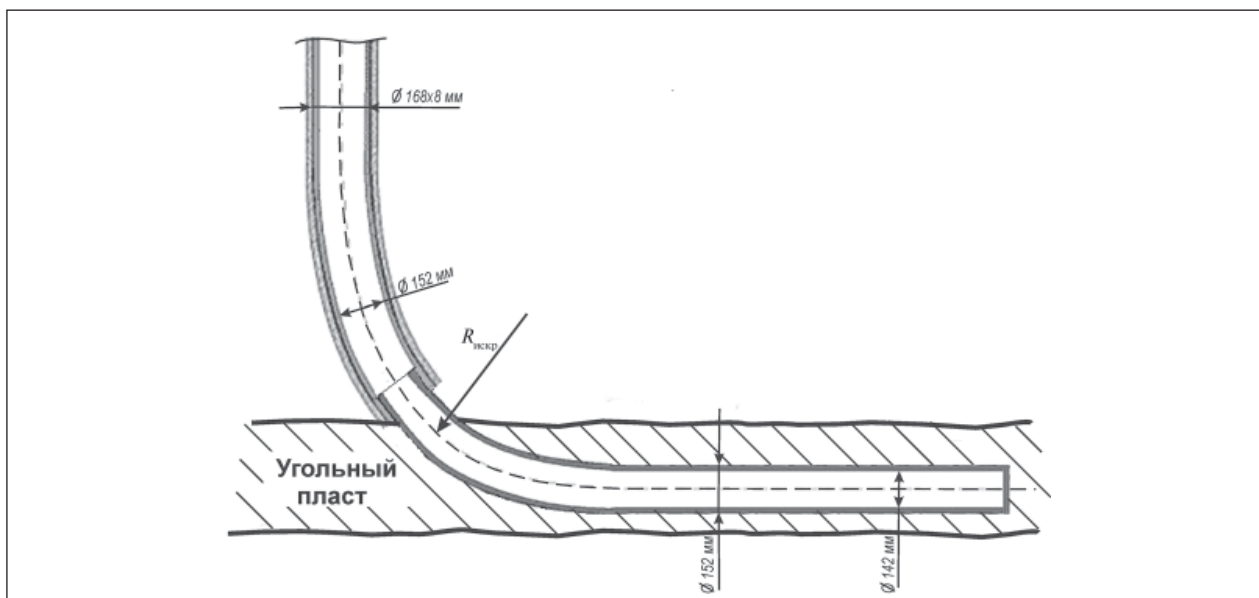


Рис. 1. Использование профильного перекрывателя типа ОЛКС-168К для обсадки конечного участка ствола направленной метаноугольной скважины, пробуренного в продуктивном пласте

- фильтра-хвостовика — 100 мм;
- расширяемого фильтра — 124 мм;
- профильного перекрывателя — 142 мм.

В последнем случае для установки профильного перекрывателя открытый ствол скважины должен иметь диаметр 152 мм, поэтому вместо обычных долот диаметром 144 мм можно использовать бицентричные долота (например, типа У-139,7×165×105 SR-4 МС производства СП ЗАО «УДОЛ») или же дополнительно увеличить диаметр ствола с помощью раздвижного расширителя (например, типа РРГ-114/152 производства ОАО «Азимут»).

Величина проходного диаметра технического средства, перекрывающего открытый участок ствола в продуктивном пласте, оказывает решающее значение при выборе максимального наружного диаметра погружного насоса, который может быть использован для откачки пластовой воды из ствола наклонно направленной метаноугольной скважины. Поэтому использование профильного перекрывателя типа ОЛКС-168К для крепления упомянутого участка ствола, следует признать в достаточной степени обоснованным. Необходимо учитывать, что перед началом освоения скважины в случае применения профильного перекрывателя потребуется проведение его перфорации одним из известных способов.

Конструкция наклонно направленной метаноугольной скважины, в которой конечный участок ствола, проходящий по продуктивному пласту, обсажен профильным перекрывателем типа ОЛКС-168К, показана на рис. 1.

Конечный участок ствола наклонно направленной скважины, который размещается в продуктивном угольном пласте, в зависимости от угла падения последнего может иметь как нисходящее (рис. 2, а), так и горизонтальное (рис. 2, б и 2, в) или восходящее направление (рис. 2, г). Во всех перечисленных вариантах погружной насос желательно располагать на самой нижней отметке (по глубине) конечного участка ствола скважины, что позволит обеспечить возможность создания максимальной депрессии на продуктивный угольный пласт. Таким образом, в первом варианте погружной насос должен быть размещен в конце участка, проходящего по продуктивному пласту, а во втором и третьем вариантах — в его начале.

Необходимо учитывать рекомендации зарубежных специалистов, согласно которым высота столба пластовой воды над входным модулем погружного насоса должна составлять не менее 30 м [15]. Интенсивность водопритока в ствол скважины носит нестационарный характер, поэтому столь жесткое ограничение объясняется стремлением не допустить возможности работы погружного насоса «всухую», что может привести к его быстрому выходу из строя. Для примера отметим, что объем столба пластовой воды высотой 30 м, размещенного над входным модулем погружного насоса в обсадной колонне диаметром 168×8 мм, составляет 0,30–0,35 м³. Таким образом, при производительности погружного насоса 100 м³/сут указанного объема жидкости хватит

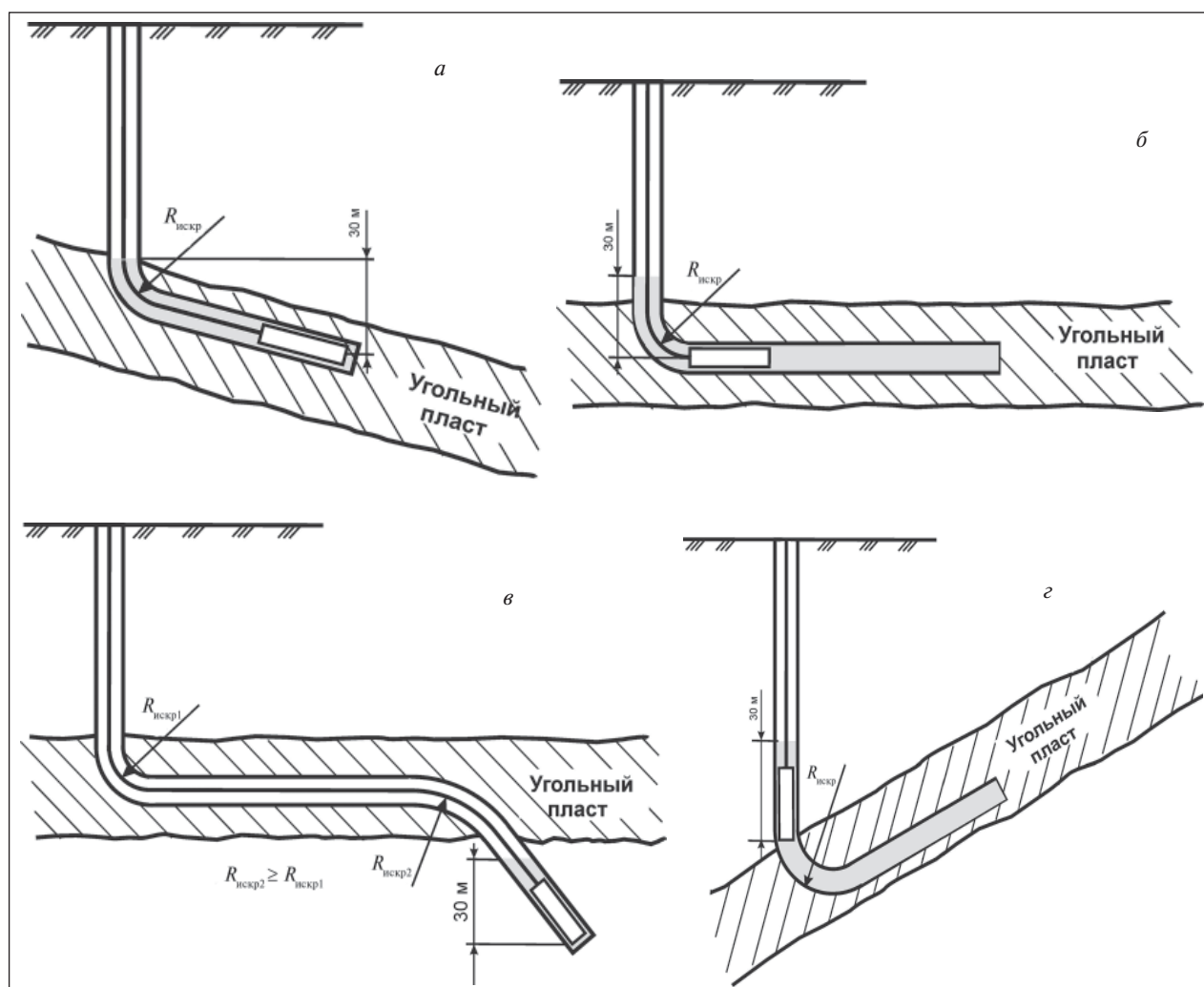


Рис. 2. Варианты размещения конечного участка ствола наклонно направленной скважины в продуктивном пласте

на 4–5 минут работы, а при 250 м³/сут — всего на 1,5–2 минуты.

В тех случаях, когда конечный участок ствола скважины, пробуренный по продуктивному угольному пласту, имеет восходящее или горизонтальное направление, процессу десорбции газа и его свободному поступлению на устье скважины будет препятствовать гидрозатвор высотой ≥ 30 м. Из-за этого создать максимальную величину депрессии на продуктивный угольный пласт не удастся.

В случае горизонтального расположения упомянутого выше участка ствола предотвратить образование гидрозатвора можно только за счет дополнительного увеличения протяженности этого ствола в нисходящем направлении. При этом дальнейшую проходку ствола по продуктивному пласту следует осуществлять в нисходящем направлении с таким радиусом

искривления ($R_{искр2}$), который был бы не меньше радиуса искривления ($R_{искр1}$) ствола скважины, обсаженного промежуточной колонной диаметром 168 мм, т. е. должно выполняться соотношение $R_{искр2} \geq R_{искр1}$.

Подводя итоги изложенного выше, необходимо еще раз напомнить, что при проектировании строительства наклонно направленных метаноугольных скважин обязательно надо принимать во внимание их характерные особенности, которыми они отличаются от много лет известных специалистам наклонно направленных скважин для добычи нефти и газа.

В заключение следует добавить, что все приведенные рассуждения могут быть приняты во внимание при строительстве не только наклонно направленных, но также вертикальных метаноугольных скважин с боковыми горизонтальными стволами.

Литература

1. Evaluation of Impacts to Underground Sources of Drinking Water by Hydraulic Fracturing of Coalbed Methane Reservoirs. Department of Energy, USA, August 2002.
2. Coalbed Methane: Principles and Practices, Halliburton Co., 2008.
3. A Guide to Coalbed Methane Operations, Gas Research Institute, 1992.
4. Mastalerz M., Glikson M. and Golding S. D. Coalbed Methane: Scientific, Environmental and Economic Evaluation, 1999, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht—Boston—London.
5. Puri R., King G. E. and Palmer I. D. Damage to coal permeability during hydraulic fracturing, Proc., Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama (May 1991).
6. Coal Bed Natural Gas Handbook, Montana Board of Oil and Gas Conservation, 2004.
7. Coal Bed Methane Primer, All Consulting Montana Board of Oil and Gas Conservation, 2003.
8. Угольная база России. Т. II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). — М.: ООО «Геоинформцентр», 2003.
9. Сторонский Н. М., Баранцевич С. В., Кейбал А. В. Обманчивая простота метаноугольных скважин (часть I) // НефтегазоПромысловый ИНЖИНИРИНГ. — 4 кв, 2007.
10. Horizontal Wells for Coalbed Methane Stimulation, SC Davidson JADMIST Pty Ltd, 1995.
11. ВРД 39–1. 8–045–2001 «Методика по выбору реологических свойств буровых растворов и технологии очистки горизонтальных скважин».
12. Агзамов Ф. А., Акбулатов Т. О., Хабибуллин И. А. Влияние реологических свойств промывочной жидкости на транспорт шлама по горизонтальному стволу скважины // Территория НЕФТЕГАЗ. — 2008. — № 9.
13. Len V. Baltoiu, K. Warren and Thanos A. Natras. State-of-the-Art in Coalbed Methane Drilling Fluids, SPE Drilling & Completion, Volume 23, Number 3, September 2008.
14. РД 39–2-810–83 «Инструкция по бурению наклонно направленных скважин».
15. SPE 80900 «Coal Bed Methane Production», 2003.

Yu. L. Timofeev, D. P. Lyapkov, A. V. Keibal, A. A. Keibal and A. N. Kozlova
**Some Aspects of Completion of Incline-directed Methane-coal Wells,
 Drilled along Productive Formation**

The factors, which are mainly influence on the quality of primary drilling-in and fixing a bore of incline-directed methane-coal well, drilled in the formation, are considered. Recommendations directed to increase of gas productivity of the wells involved are given. Such wells are planned to be constructed at perspective fields of Kuzbass.

Key words: methane from coal formations, incline-directed methane-coal well, well completion, productive formation, primary drilling-in, shaft timbering, liner, profile shutter.

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.

Методика определения забойного давления с учетом жидкости, накопившейся в фильтровой части скважины

А. В. Шестакова
ООО «Газпром добыча Надым»

Скорость газа в эксплуатационной колонне со временем начинает падать и скорость движения жидкости, выносимой газом, снижается еще быстрее. В результате изменяется характер течения жидкости у стенок труб, происходит образование в трубах жидкостных пробок и, в конечном счете, на забое накапливается жидкость. Все это увеличивает долю жидкости в потоке газа. Вес газа в обсадной колонне можно определить расчетным путем. Сравнивая разность трубного и затрубного давления с градиентом давления сухого газа в скважине, мы можем установить более высокий градиент давления в лифтовой колонне, вызванный повышенным содержанием жидкости или скоплением жидкости на забое. Поэтому в настоящее время актуальным становится вопрос о разработке методики определения забойного давления с учетом жидкости, накопившейся в фильтровой части скважины.

Ключевые слова: газовая скважина, расход жидкости, поступающей из пласта на забой, выносимой на устье и стекающей на забой, забойное давление, дополнительное давление на забое, режим самозадавливания скважины.

В большинстве случаев работа газовых скважин в период падающей добычи сопровождается наличием на забое столба газированной жидкости, который частично или полностью перекрывает интервал перфорации.

Расход жидкости в пределах упомянутого газированного столба составляет

$$q_{ж.заб} = q_{ж} - q_{ж.у}. \quad (1)$$

Расход жидкости, поступающей из пласта $q_{ж}$ и выносимой на устье вместе с газовым потоком*, определяются из выражений

$$q_a = q_{ж.у} \sqrt{\frac{\gamma_{ж} P^* T_a}{\gamma_a Z T}} \left(1 - \frac{0,096645 v_{ж}^{12} q_{ж.у}^{\frac{7}{12}}}{r_{НКТ}^{12} g^{\frac{1}{3}}} \right) \times \left[1 - \left(1 - \frac{0,096645 v_{ж}^{12} q_{ж.у}^{\frac{7}{12}}}{r_{НКТ}^{12} g^{\frac{1}{3}}} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (2)$$

$$\frac{\gamma_{ж} q_{ж} + \gamma_a q_a}{q_{ж} + q_a} \frac{Z T}{P^* T_a} + \lambda_{см} \frac{8(\gamma_{ж} q_{ж} + \gamma_a q_a) \left(q_{ж} + q_a \frac{Z T}{P^* T_a} \right)}{\pi^2 d_{НКТ}^5 g} - \gamma_a \frac{P^* T_a}{Z T} - 2,32 \left(\frac{\gamma_a}{g} \right)^{0,3911} \frac{\mu^{0,6089} q_a^{1,3931}}{d_{НКТ}^{4,3931}} = 0, \quad (3)$$

где q_a — дебит газа при нормальных условиях, м³/с; $q_{ж.у}$ — расход жидкости, выносимой на устье вместе с газовым потоком, м³/с; $\gamma_{ж}$ — удельный

* Гукасов Н. А., Кучеров Г. Г. Теория и практика добычи газожидкостных смесей. — М: ООО ИРЦ «Газпром» 2006.

вес соответственно газа и жидкости в данном сечении насосно-компрессорных труб, Н/м³; γ_a — удельный вес газа при P_a и T_a , Н/м³; $v_{ж}$ — коэффициент кинематической вязкости жидкости, м²/с; μ — коэффициент динамической вязкости газа, Па·с; $d_{НКТ}$ и $r_{НКТ}$ — внутренний диаметр и радиус насосно-компрессорных труб; $ZT/P^* T_a$ — безразмерный параметр, рассчитывается так:

$$\frac{z T}{P^* T_a} = 0,01385 (1,8052 T_{уст}^* - 0,3831) \times \left(\frac{46,951}{P_{уст}^*} \right)^{\frac{1,03436}{T_{уст}^{*0,0567}}},$$

$P_{заб}^* = P_{заб}/P_a$, $P_{уст}^* = P_{уст}/P_a$ — относительные забойное и устьевое давления; P_a — атмосферное давление, Па.

Выше границы раздела имеется движение газожидкостной смеси, в котором расход жидкости равен $q_{ж.у}$. Следовательно, давление на забое газовой скважины составит

$$P_{заб}^* = \left\{ e^{2 \left(1 + \frac{\gamma_{ж} q_{ж.у}}{\gamma_a q_a} \right) \frac{T_a}{Z_{cp} T_{cp}} \frac{\gamma_a}{P_a}} \left[\left(1 + \frac{\gamma_{ж} q_{ж.у}}{\gamma_a q_a} \right) P_{уст}^{*2} + q_a^{*1,79782} \left(1 + \frac{\gamma_{ж} q_{ж.у}}{\gamma_a q_a} \right)^{0,79782} \right] - q_a^{*1,79782} \left(1 + \frac{\gamma_{ж} q_{ж.у}}{\gamma_a q_a} \right)^{0,79782} \right\}^{0,5} \times \left(1 + \frac{\gamma_{ж} q_{ж.у}}{\gamma_a q_a} \right)^{-0,5} + P_{доп}^* \quad (4)$$

Здесь $P_{доп}$ — дополнительное давление на забое, формулируемое скопившейся на забое

Изменение $P_{\text{заб}}$ в зависимости от $q_{\text{ж.заб}}$

Время t , сут	Дебит газа q_a , 10^3 м ³ /сут	Расход жидкости, м ³ /сут			Давление, 10^5 Па	
		$q_{\text{ж}}$	$q_{\text{ж.у}}$	$q_{\text{ж.заб}}$	$P_{\text{доп}}^*$	$P_{\text{заб}}^*$
1	289,5	29,00	25,39	3,61	0,0006	21,129
2	283,4	32,61	24,11	8,5	0,00348	21,130
3	283,1	41,11	24,05	17,06	0,0146	21,134
4	281,7	58,17	23,76	34,41	0,06446	21,148
5	275,8	92,58	22,57	70,01	0,3154	21,213
6	247,6	162,59	17,53	145,06	2,02011	21,528
7	62	307,65	0,61	307,04		23,548

жидкостью $q_{\text{ж.заб}}$, которое можно рассчитать по формуле

$$P_{\text{доп}}^* = \frac{\gamma_{\text{ф}} h_{\text{ф}}}{P_a} = \frac{4\gamma_{\text{ж}} q_{\text{ж.заб}}^2 t}{\pi D^2 P_a \left(q_{\text{ж.заб}} + q_a \frac{zT}{P_{\text{заб}}^* T_a} \right)} \times \left(1 + \frac{q_a \gamma_a}{q_{\text{ж.заб}} \gamma_{\text{ж}}} \right), \quad (5)$$

где $q_{\text{ж.заб}}$ и q_a — расход жидкости и газа в фильтровой части скважины, м³/сут; t — время эксплуатации скважины; D — внутренний диаметр обсадной колонны, м.

Расчеты показали, что $P_{\text{доп}}^*$, найденные по формуле (5), близки к данным, полученным при исследовании скважин в диапазоне $q_{\text{ж.заб}} \leq 40$ м³/сут.

Пользуясь результатами исследований скважин $q_a = f(P_{\text{уст}})$ и $q_a = f(P_{\text{заб}})$, можно определить $q_a = f(q_{\text{ж.заб}})$. Тогда используя выражение

(5), можно оценить динамику увеличения давления на забое $P_{\text{заб}} = f(t)$ и снижения дебита $q_a = f(t)$ при определенном значении $P_{\text{уст}}$ (таблица)

Для скв. 431 на всех режимах $q_{\text{жу}} < q_{\text{ж}}$. Следовательно, в фильтровой части скважины находится столб газированной жидкости. Для расчетов принимаем следующие рабочие параметры: $P_{\text{уст}} = 18,81 \cdot 10^5$ Па; $q_a = 289490$ м³/сут; $q_{\text{ж}} = 29$ м³/сут; $q_{\text{жу}} = 25,39$ м³/сут; $P_{\text{пл}} = 23,63 \cdot 10^5$ Па.

Согласно данным таблицы за первые сутки давление на забое снизится на $0,0006 \cdot 10^5$ Па, что приведет к снижению дебита на 5,9 тыс. м³, расхода жидкости, поступающей на устье, на $1,28$ м³, при этом объем жидкости, скопившейся на забое, увеличится на $3,61$ м³.

Если скважину эксплуатировать при $P_{\text{уст}} = \text{const}$, то на пятые сутки производительность скважины резко уменьшится, и она перейдет в режим самозадавливания.

A. V. Shestakova

The Method for Bottom-hole Pressure Determination in Consideration of Liquid, Accumulated in Filter Part of a Well

When gas velocity in housing pipe begins to decrease with time, velocity of liquid, carried out with gas, decreases more quickly. As a result, liquid flow regime at pipe walls changes, liquid plugs begin to form in pipes and eventually liquid accumulates down the hole. All of this cause increase of a ratio of liquid in a gas stream.

Weight of gas in a production string can be determined by calculation. Comparing difference between tubing and annulus pressure with pressure differential of dry gas in a well, one can determine higher pressure differential in a tubing string. It is caused by increase of liquid content or liquid accumulation down the hole. That why currently the problem of developing of method for bottom-hole pressure determination in consideration of liquid, accumulated in filter part of a well, becomes timely.

Key words: gas well, liquid flow rate from formation down the hole, carried up to a well head and flow down the hole, bottom-hole pressure, supplementary pressure down the hole, condition of self-squeezing of a well.

Определение индивидуального и группового углеводородного состава бензинов на хроматографе «Кристалл 5000-1»

С. А. Леонтьева, Е. И. Алаторцев, Л. Г. Нехамкина, А. Р. Мусин,
С. М. Яновский, В. С. Устюгов, А. И. Алмаметов
ОАО «ВНИИ НП», ЗАО СКБ «Хроматэк»

При выполнении хроматографического анализа бензинов для определения индивидуального и группового состава возникает ситуация, когда соблюдаются требования ГОСТ Р 52714–2007 по повторяемости измерений, а результат зависит от параметров обработки. Предложено проводить обработку хроматограммы несколько раз с изменением параметра интегрирования, задающего минимальную площадь учитываемых пиков. Следует прекратить повышать чувствительность при изменении группового состава в пределах допустимой повторяемости. Этому соответствует минимально определяемых концентрации около 0,01% об. и число пиков на хроматограмме 150–200.

Ключевые слова: бензины, углеводородный состав, газовая капиллярная хроматография, расчет хроматограммы.

Известно, что капиллярная хроматография, предложенная Голеем [1], благодаря высокой эффективности разделения позволяет анализировать сложные, многокомпонентные смеси углеводородов (УВ). В частности, этим методом первоначально анализировали бензины, содержащие до 100 компонентов [2]. Развитие технологии приготовления колонок и улучшение аппаратуры в последующие годы дали возможность расширить число определяемых компонентов (до 200 и более), увеличить чувствительность измерений, улучшить воспроизводимость получаемых результатов хроматографического анализа и в сочетании с масс-спектральным детектированием обеспечить чёткую идентификацию компонентов таких сложных смесей.

Недавно введён национальный стандарт, ГОСТ Р 52714–2007 [3], на определение индивидуального и группового состава бензинов, который в варианте «А» включает все особенности ранее применявшегося зарубежного стандарта ASTM D 5134–98 [4], в частности начальная температура анализа составляет 35°C, представлена база данных УВ до C₉ включительно для этой начальной температуры. В методе «В» ГОСТ Р 52714–2007 уже учтены особенности выполнения анализа по стандарту D 6729–01 [5], предложена начальная температура 0°C, расширен диапазон определяемых УВ, вплоть до C₁₃, и допускается использование компьютерных программ различных разработчиков и фирм со своими базами данных.

Сущность метода, описанного в стандартах, заключается в следующем:

- проводят анализ бензина в режиме программирования температуры (ПТ) на высокоэффективной капиллярной хроматографической колонке с неполярной неподвижной фазой, обеспечивающей удерживание УВ компонентов в соответствии с их температурами кипения;
- осуществляют регистрацию хроматограммы пламенно-ионизационным детектором (ПИД), при этом площади пиков отвечают массовому содержанию УВ в пробе;
- проводят обработку результатов хроматографического анализа на персональном компьютере (ПК) с помощью программного обеспечения (ПО), содержащего базу данных, относительно большого числа УВ (около 500), включающую информацию о каждом УВ (их наименование, класс соединения, индекс (или время) удерживания, коэффициент относительной чувствительности, молекулярную массу, плотность, температуру кипения);
- учитывая указанные физико-химические характеристики, с помощью ПО проводят расчёт состава бензина методом нормализации площадей пиков с определенными параметрами интегрирования и получают протокол с результатами определения индивидуального и группового содержания УВ в массовых, объёмных и мольных процентах.

В указанных стандартах прописаны и регламентированы все условия хроматографического анализа: температурная программа (ПТ), требования к эффективности колонки, расходные характеристики по газам, условия дозирования и детектирования, приведены показатели прецизионности — повторяемость

Табл. 1. Условия анализа и рабочие параметры хроматографа

Показатель	Значение			
Колонка				
Тип	WCOT Fused Silica			
Длина, м	100			
Внутренний диаметр, мм	0,25			
Неподвижная фаза	CP-Sil PONA CB			
Толщина плёнки, мкм	0,5			
Газ-носитель	Гелий			
Объёмная скорость потока, мл/мин	1,7			
Линейная скорость потока, см/с	24,5			
Давление на входе колонки, кПа	310			
Мёртвое время, мин	6,2			
Время получения результата единичного испытания, ч	2,5			
Термостат колонки				
	Степень			
	1	2	3	4
Температура, °C	0,2	50	130	270
Скорость ПТ, °C/мин	1,0	2,0	4,0	–
Время изотермы, мин	15	0	0	0
Общее время, мин	15	65	105	140
Инжектор				
Температура инжектора, °C	250			
Поток при анализе, мл/мин	20			
Поток при дозировании, мл/мин	483			
Деление потока	185:1			
Тип дозатора	Автоматический, ДАЖ-2М			
Шприц «Гамильтон», вместимость, мкл	10,0			
Объём пробы, мкл	2,0			
Детектор				
Тип	Пламенно-ионизационный, ПИД			
Температура, °C	300			
Скорость потока водорода, мл/мин	20			
Скорость потока воздуха, мл/мин	200			
Скорость потока поддува, мл/мин	20			

и воспроизводимость. Однако, несмотря на установленные жёсткие хроматографические условия выполнения анализа, результаты анализов, выполняемых в разных лабораториях, на разных приборах, с разным ПО, часто значительно расходятся. Это связано с тем, что условия обработки хроматограмм на ПК в стандартах не оговорены достаточно чётко.

В данной работе при обработке хроматограммы, полученной в результате анализа

бензина, проводили дополнительно расчеты с использованием различных параметров интегрирования, с целью уменьшения различий в расчётных значениях состава УВ. Для этого значения параметров интегрирования изменяли в сторону увеличения чувствительности обработки до тех пор, пока между двумя расчетами, с разной чувствительностью обработки, разность результатов не будет превышать значения допустимых расхождений результатов на уровне повторяемости метода (n). Такая процедура обработки хроматограммы приводит к увеличению числа пиков на хроматограмме (n), что несколько увеличивает трудоёмкость обработки результатов с помощью ПО. В качестве параметров интегрирования могут быть использованы минимальная высота $h_{\text{мин}}$, или площадь $S_{\text{мин}}$ размечаемых пиков, а также отношение сигнал/шум S/N .

Анализ бензинов проводился на хроматографе «Кристалл 5000-1», разработанном и выпускаемом ЗАО СКБ «Хроматэк» (г. Йошкар-Ола). Условия и рабочие параметры хроматографа соответствовали требованиям ГОСТ Р 52714–2007 и представлены в табл. 1. Обработка результатов проводилась на ПК с помощью ПО «Хроматэк Аналитик 2.5». База данных по УВ была приведена в соответствие с таблицей стандарта ASTM 6729 в части последовательности выхода компонентов и их физико-химических характеристик (молекулярная масса, плотность и др.)

Для двух бензинов: прямогонного бензина «ОАО Нижегороднефтеоргсинтез» и товарного «Премиум Евро-95, Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» проведены серии расчётов. Выявлялись ошибки, вносимые изменением чувствительности обработки.

В табл. 2 (столбцы 1–5) и табл. 3 (столбцы 1–4) представлены результаты обработки хроматограммы, соответственно для каждого из указанных бензинов, с разными значениями параметра интегрирования $h_{\text{мин}}$. Пики с высотой менее $h_{\text{мин}}$ не учитываются при обработке хроматограммы. Величина $h_{\text{мин}}$ определяет чувствительность обработки, её варьировали в интервале условных единиц от 0,1 до 3. Каждому $h_{\text{мин}}$ отвечало значение минимальной определяемой концентрации индивидуального УВ, $C_{\text{мин}}$, которая снижалась в серии расчётов от 0,05% до 0,001% об. Соответственно число определяемых пиков на хроматограмме n , могло меняться от величины менее чем 100 до более 250.

В результате увеличения числа учитываемых пиков компонентов n , в пределах серии данных происходит изменение концентрации ($\Delta C_{\text{макс}}$) компонентов при расчёте группового и индиви-

Табл. 2. Расчёт группового и индивидуального состава прямогонного бензина «ОАО Нижнегороднефтеоргсинтез» от 22.04.09., при различных значениях параметра интегрирования $h_{\text{мин}}$

Компоненты	Концентрация, % об.						ΔC_{max} (5)–(2)	r^*
	1	2	3	4	5			
Группы УВ								
Ароматические	1,846	2,043	2,135	2,110	2,184	+0,338	0,4	
изо-Парафины	54,993	54,928	54,868	54,921	54,897	-0,096	1,2	
Нафтены	11,773	11,937	12,026	12,013	12,001	+0,228	1,2	
Олефины	0	0,033	0,099	0,127	0,217	+0,217	0,1	
n-Парафины	31,388	31,059	30,872	30,721	30,604	-0,784	1,2	
Неизвестные (неидентифицир.)	0	0	0	0,108	0,096	+0,096		
Индивидуальные УВ						$\Sigma=-0,001$		
Изобутан	0,051	0,050	0,050	0,050	0,050	0,001	0,006	
n-Бутан	0,170	0,169	0,168	0,167	0,166	0,004	0,020	
Изопентан	5,992	5,927	5,892	5,870	5,848	0,144	0,236	
n-Пентан	8,080	7,991	7,945	7,915	7,886	0,194	0,204	
Циклопентан	1,142	1,130	1,123	1,119	1,115	0,027	0,028	
2,3-Диметилбутан	1,814	1,794	1,783	1,777	1,770	0,044	0,040	
3-Метилпентан	6,805	6,731	6,692	6,667	6,642	0,163	0,104	
n-Гексан	11,435	11,310	11,244	11,202	11,160	0,275	-	
Метилциклопентан	4,832	4,779	4,751	4,733	4,716	0,116	0,076	
Бензол	0,328	0,325	0,323	0,322	0,321	0,007	0,017	
Циклогексан	1,194	1,181	1,174	1,169	1,165	0,029	-	
3-Этилпентан	1,118	1,106	1,100	1,096	1,091	0,027	0,021	
т-1,2-Диметилциклопентан	0,954	0,943	0,938	0,934	0,931	0,023	0,015	
n-Гептан	10,698	10,581	10,519	10,480	10,441	0,257	0,039	
Метилциклогексан	1,466	1,450	1,441	1,436	1,430	0,036	0,078	
Толуол	0,564	0,558	0,555	0,553	0,551	0,013	0,008	
2-Метилгептан	0,250	0,247	0,246	0,245	0,245	0,005	0,026	
n-Октан	0,447	0,456	0,453	0,452	0,450	0,003	0,005	
2,5-Диметилгептан	0,063	0,062	0,062	0,062	0,061	0,002	0,0007	
Этилбензол	0,100	0,099	0,105	0,105	0,104	0,004	-	
m-Ксилол	0,157	0,155	0,154	0,154	0,153	0,004	-	
n-Ксилол	0,056	0,055	0,055	0,055	0,054	0,002	0,001	
4-Метилпентан	0,105	0,104	0,103	0,121	0,121	0,016	0,009	
o-Ксилол	0,097	0,096	0,096	0,095	0,095	0,002	-	
n-Нонан	0,382	0,378	0,375	0,374	0,373	0,009	0,0063	
1-Метил-3-этилбензол	0,105	0,103	0,103	0,102	0,103	0,002	-	
1,2,4-Триметилбензол	0,154	0,152	0,151	0,151	0,150	0,004	-	
h , мин	2,0	1,0	0,5	0,3	0,1			
Число пиков, n	65	95	125	158	218			
$C_{\text{мин}}$, % об., для индивидуальных УВ	0,039	0,020	0,009	0,006	0,001			

* Показатели нормируемой сходимости r , взяты из ГОСТ Р 52714-07.

дуального состава УВ. Группы УВ с содержанием в бензине более 20% изменяются в пределах допустимой повторяемости r , по ГОСТ Р 52714-07 (см. последний столбец табл. 2 и 3). По группам УВ с общим содержанием от 1 до 10% изменение ΔC_{max} находится на границе допустимого. Содержание олефинов, концентрация которых обычно близка к 1% и менее, может существенно измениться. При малом числе пиков на хроматограмме они даже могут совсем исчезнуть из

хроматограммы. Изменение чувствительности, в сторону закругления обработки (увеличение $h_{\text{мин}}$), сказывается наиболее сильно при расчёте концентрации индивидуальных УВ на уровне более 5–10% об.

Закругление системы измерений (обработки) путём увеличения $h_{\text{мин}}$ приводит к изменению расчётного значения УВ состава, которое наиболее сильно сказывается на группах УВ с содержанием менее 10% об., приводит к искажению

Табл. 3. Расчёт группового и индивидуального анализа для образца бензина товарного «Премиум Евро-95, Лукойл-Пермнефтеоргсинтез», при различных значениях параметра интегрирования h_{\min} , концентрация в % об.

Компоненты	Концентрация, % об.					
	1	2	3	4	ΔC_{\max} (4)–(1)	r
Группы УВ						
Ароматические	36,087	35,812	35,308	34,928	+1,159	1,2
<i>изо</i> -Парафины	42,078	42,087	41,719	41,492	+0,586	1,2
Нафтенy	2,283	2,529	2,914	3,095	–0,812	0,4
Олефины	1,826	2,148	3,042	3,593	–1,767	0,4
<i>n</i> -Парафины	9,330	9,175	8,952	8,805	+0,525	0,4
Оксигенаты	8,395	8,248	7,988	7,857	+0,538	0,4
Неизвестные (неидентиф.)	0		0,072	0,228	–0,228	
Индивидуальные УВ					$\Sigma=0,001$	
Изобутан	0,470	0,462	0,447	0,440	0,030	0,036
<i>n</i> -Бутан	1,598	1,570	1,520	1,495	0,103	0,128
Изопентан	23,632	23,218	22,484	22,118	1,514	0,580
<i>n</i> -Пентан	3,323	3,265	3,162	3,110	0,213	0,111
Циклопентан	0,403	0,396	0,384	0,377	0,026	0,016
2,3-Диметилбутан	0,804	0,790	0,765	0,752	0,052	0,023
3-Метилпентан	1,380	1,356	1,313	1,292	0,088	0,104
<i>n</i> -Гексан	1,196	1,175	1,138	1,119	0,077	–
Метилциклопентан	0,575	0,565	0,547	0,538	0,037	0,009
Бензол	0,775	0,761	0,737	0,725	0,050	0,031
Циклогексан	0	0	0,049	0,089	0,089	–
3-Этилпентан	0,176	0,173	0,187	0,184	0,008	0,003
т-1,2-Диметилциклопентан	0,152	0,149	0,151	0,149	0,003	0,002
<i>n</i> -Гептан	1,749	1,718	1,700	1,672	0,077	0,016
Метилциклогексан	0,272	0,267	0,259	0,255	0,017	0,033
Толуол	9,490	9,324	9,030	8,882	0,608	0,14
2-Метилгептан	0,883	0,868	0,840	0,834	0,049	0,026
<i>n</i> -Октан	0,861	0,846	0,844	0,830	0,031	0,009
2,5-Диметилгептан	0,163	0,161	0,155	0,152	0,011	0,002
Этилбензол	2,449	2,406	2,353	2,320	0,129	–
<i>m</i> -Ксилол	5,786	5,685	5,505	5,415	0,371	–
<i>n</i> -Ксилол	2,465	2,422	2,345	2,307	0,158	0,042
4-Метилпентан	0,191	0,188	0,241	0,244	0,053	0,014
<i>o</i> -Ксилол	2,945	2,894	2,802	2,757	0,19	–
<i>n</i> -Нонан	0,205	0,202	0,195	0,192	0,013	0,003
1-Метил-3-этилбензол	1,876	1,843	1,785	1,756	0,12	–
1,2,4-Триметилбензол	2,733	2,685	2,600	2,558	0,175	–
h_{\min}	3,0	2,0	1,0	0,5		
Число пиков n	92	115	181	252		
C_{\min} , % об., для индивидуальных УВ	0,056	0,030	0,020	0,008		

результатов анализа, вплоть до исчезновения групп соединений и, соответственно, к завышению состава остальных групп. При уровне $C_{\min} = 0,05\%$ об., установленном в стандарте, число пиков приближается к 100, при этом могут происходить существенные изменения состава бензина, получаемого в результате такого анализа. Уровню $C_{\min} = 0,01\%$ об. отвечает не менее 150 пиков на хроматограмме, при этом наблюдается

незначительная потеря группы с малым содержанием в бензине.

Таким образом, если проводить обработку при одинаковых параметрах интегрирования, то в двух последовательных опытах можно получить результат, казалось бы удовлетворяющий требованиям ГОСТ Р 52714–2007 по повторяемости. Однако если не отслеживается ситуация с параметрами интегрирования, то, как видно из

расчётов, которые как раз моделируют такую ситуацию, могут возникнуть расхождения в результатах измерений, превышающие допустимые пределы. Представленные данные указывают

на необходимость проведения соответствующей корректировки действующего стандарта ГОСТ Р 52714–2007 в части необходимости стандартизации параметров обработки хроматограммы.

Литература

1. Golay M. J. E. In: Gas Chromatography. — N. Y., Academic Press, 1958. — P. 1.
2. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978. — 221 с.
3. ГОСТ Р 52714–2007. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового состава методом капиллярной газовой хроматографии.
4. ASTM D 5134–98. Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography.
5. ASTM D 6729–01. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography.

S. A. Leont'eva, E. I. Alatorsev, L. G. Nakhmkina, A. R. Musin, S. M. Yanovsky,
V. S. Ust'ugov and A. I. Almametova

Determination of Individual and Hydrocarbon-type Content of Gasoline Using «Kristall 5000-1» Chromatograph

At conducting chromatographic analysis of gasoline towards determination of individual and hydrocarbon-type content, the situation, when the requirements of GOST 52714–2007 on repeatability of results of measurements are met, but the results depend on processing parameters, can arise. It was offered to carry out handling of chromatogram several times, changing integration parameter, which specifies minimal area of calculated peaks. It is required to stop increasing sensitivity at determination of group composition in limits of acceptable repeatability. That is corresponded with minimal concentration about 0.01% vol. and the number of peaks at chromatogram in the range of 150–200.

Key words: gasoline, hydrocarbon composition, gas capillary chromatography, handling of chromatogram.

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ СИСТЕМ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА НЕФТИ И ГАЗА

В учебном пособии излагаются основы теории надежности систем трубопроводного транспорта нефти и газа и их практическое применение для решения научных и инженерных задач. Приводится анализ и классификация отказов газонефтепроводов, а также обработка статистических данных по отказам.

Рассматриваются методы обеспечения надежности на стадии проектирования и оценки надежности газонефтепроводов на стадии эксплуатации. Рассматриваются теория, критерии и показатели надежности невосстанавливаемых и восстанавливаемых систем.

Представлены методология исследования и оценки эксплуатационной надежности систем трубопроводного транспорта; методика построения структурных схем надежности газонефтепроводов; методика построения моделей надежности объектов газонефтепроводов; методика компьютерного моделирования в Excel для решения задач надежности; методы оценки достоверности построенных моделей надежности. Практическая реализация методов приводится в ранее изданных книгах «Оценка надежности газонефтепроводов. Задачи с решениями» и «Построение моделей надежности газонефтепроводов методом компьютерного моделирования. Лабораторный практикум», которые дополняют данное учебное пособие.

Учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ», а также может быть использовано инженерно-техническим персоналом, связанным с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

М.: Издательство «Техника», 2011. — 176 с.