

# ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№5<sup>(76)</sup> 2011

Главный редактор  
Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

К. С. БАСНИЕВ  
А. И. ВЛАДИМИРОВ  
А. И. ГРИЦЕНКО  
А. Н. ДМИТРИЕВСКИЙ  
О. Н. КУЛИШ  
А. Л. ЛАПИДУС  
Н. А. МАХУТОВ  
И. И. МОИСЕЕВ  
В. А. ХАВКИН

Журнал издается в Российском  
государственном университете  
нефти и газа им. И. М. Губкина

## СОДЕРЖАНИЕ

### ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

А. Г. Сыпин, В. В. Дунюшкин, Л. Г. Яроцкая,  
Р. Е. Шестерикова, И. А. Галанин, Е. А. Шестерикова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
АМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ГАЗА НА ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЯХ..... 3

### ИССЛЕДОВАНИЯ

А. Л. Лapidус, О. Л. Елисеев, М. В. Крючков

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА,  
ЗАБАЛЛАСТИРОВАННОГО АЗОТОМ..... 9

А. В. Шарифуллин, В. Н. Шарифуллин,  
Р. Р. Хуснуллин, Л. Р. Байбекова

ОСОБЕННОСТИ ТУРБУЛЕНТНЫХ ТЕЧЕНИЙ  
НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРОВ  
И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ..... 12

И. О. Геращенко., А. Л. Лapidус

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ТЕПЛООТДАЧИ  
ПРИ СИНТЕЗЕ ФИШЕРА – ТРОПША..... 18

С. И. Колесников, И. М. Колесников, А. С. Овчарова

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ИЗМЕНЕНИЯ  
СВОЙСТВ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ И ТОПЛИВ..... 24

### ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Е. В. Кочегина, И. А. Пустолайкина, К. Э. Жунусова,  
А. А. Мухтар, З. С. Халикова

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ  
НЕФТЯНОГО АСФАЛЬТЕНА  
(ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ АГЕНТ)..... 29

С. А. Леонтьева, В. К. Горбатенков,  
Е. И. Алаторцев, А. Н. Тимофеева

КЛАССИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ОБРАЩЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ..... 36

#### ИЗВЕСТИЯ РАЕН

А. В. Клейменов

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИСТОЧНИКА  
ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ..... 40

#### ГЕОЛОГИЯ

Н. П. Запывалов

УЛУЧШЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОДУКТИВНОГО ПЛАСТА  
ЗА СЧЕТ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ  
ДОЛОМИТИЗАЦИИ КОЛЛЕКТОРОВ..... 43

#### РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

И. И. Полин, В. В. Черепанов

СВЯЗЬ ВАРИАЦИЙ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ С ИЗМЕНЕНИЕМ  
ДАВЛЕНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
В ВОДОНАПОРНОМ РЕЖИМЕ..... 49

З. А. Васильева

ОЦЕНКА РЕСУРСОВ И ВОЗМОЖНОСТЕЙ  
ДОБЫЧИ МЕТАНА ИЗ УГОЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ  
ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА..... 52

И. А. Синцов, А. А. Александров

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАКАЧКИ  
ВОДЫ И ГАЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА  
И ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ СКВАЖИН В НЕФТЕНАСЫЩЕННЫХ  
СЛАНЦАХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ ..... 55

#### ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

А. П. Хаустов, М. М. Редина, И. Н. Кунаев

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ  
ОЦЕНКИ АВАРИЙНОСТИ НЕФТЕПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА..... 58

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

**№5<sup>(76)</sup> 2011**

Журнал зарегистрирован  
в Министерстве РФ по делам печати,  
телерадиовещания и средствам массовой  
коммуникации

Свидетельство о регистрации  
ПИ № 77-16415 от 22.09.2003 г.

ISSN 1815-2600

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

Подписной индекс в каталоге агентства  
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

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

Материалы авторов  
не возвращаются

Отпечатано ООО «Стринг»  
E-mail: [String\\_25@mail.ru](mailto:String_25@mail.ru)

## Использование реагентов на основе аминокформальдегидных композиций для подготовки газа на газоконденсатных месторождениях

А. Г. Сыпин, В. В. Дунюшкин, Л. Г. Яроцкая,  
Р. Е. Шестерикова, И. А. Галанин, Е. А. Шестерикова  
ООО «Газнефтедобыча», ОАО «СевКавНИПИгаз»

*В статье рассматривается влияние состава реагентов для промышленной очистки газа от сероводорода на основе аминокформальдегидных композиций на процессы осадкообразования, вызывающие осложнения при эксплуатации установки комплексной переработки газа.*

**Ключевые слова:** газоконденсатное месторождение, сероводород, очистка газа, осадкообразование, полимеризация.

Вовлечение в разработку новых сероводородсодержащих месторождений углеводородов связано с проблемой очистки продукции скважин от сероводорода для исключения коррозионного воздействия сероводорода на металл оборудования, а также устранения его токсикологического действия на окружающую среду.

Для заводской очистки газа от сероводорода известен целый ряд процессов с использованием адсорбционных и абсорбционных способов [11].

Трудности промышленной обработки мало-сернистых газов определяются главным образом одновременным присутствием в газе диоксида углерода, концентрация которого может во много раз превышать концентрацию сероводорода. Например, в составе пластового флюида на Добринском газоконденсатном месторождении Волгоградской области содержание сероводорода составляет 0,025% об. (0,379 г/м<sup>3</sup>), а диоксида углерода в 72 раза выше (1,8% об.). Для селективного извлечения сероводорода из газа на этом месторождении в абсорбент вводят реагент СНПХ, который применяется для промышленной подготовки нефти. На газоконденсатном месторождении Толкын Мангистауской области в Казахстане содержание сероводорода в газе не превышает 70 мг/м<sup>3</sup>, а содержание диоксида углерода достигает 1,7% об., т. е. в 369 раз выше, чем сероводорода. Для селективной очистки газа от сероводорода на этом месторождении используют реагент СульфаКлиар, который разработан американской фирмой Клиарвотер для очистки нефти.

Наиболее распространенные реагенты, используемые на нефтяных месторождениях в качестве нейтрализаторов сероводорода, — это реагенты СНПХ разных марок, Сонцид, Урал-3,

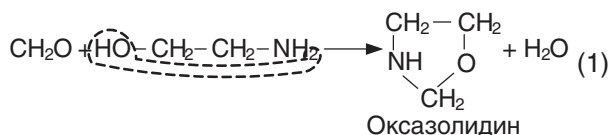
РЕАТОН-12, СульфаКлиар и др. Действие этих нейтрализаторов основано на том, что они способны связывать сероводород в нерегенерируемые водорастворимые соединения. Эффективность применения таких реагентов ограничивается узким интервалом концентраций сероводорода в обрабатываемом газе из-за высокой их стоимости.

Указанные реагенты представляют собой различные аминокформальдегидные композиции. Способы получения реагентов на основе аминокформальдегидных композиций описаны в патентах [1, 2].

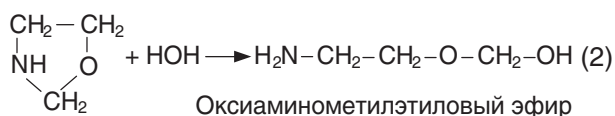
Процесс получения реагента для извлечения сернистых соединений из нефти заключается в химическом взаимодействии формальдегида с моноэтаноломином [3]. Установлено, что продуктами взаимодействия этих веществ, в зависимости от условий проведения реакции, являются следующие смеси: N,N<sup>1</sup>-метилен бисоксазолидин и 1,3,5 три-(2-гидроксиэтил)-гексагидро-S-триазин, а также другие продукты этого взаимодействия, такие как три(гидроксильный метил)нитрометана, 4-(2-нитробутил)морфолин, 4,4'-(2-этил-2-нитрометил)-диморфолин и др. [1, 2].

При избытке амина в композиционной смеси могут протекать побочные процессы, сопровождающиеся изолированием алканольных групп, которые обеспечивают нейтрализацию сероводорода. Для подавления этих процессов композиционная смесь содержит избыток формальдегида [1]. Оптимальное молярное отношение формальдегид:амин составляет от 1:1 до 1:1,5. При отношении 1:1 в продуктах реакции более высокая концентрация триазиновых веществ, если же в сырьевой смеси избыток формальдегида, то в продуктах реакции более высокая концентрация бисоксазолидинового вещества.

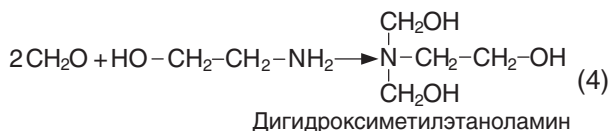
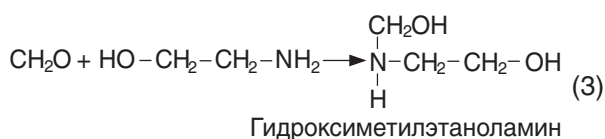
Состав продуктов реакции зависит от температуры, так как реакция взаимодействия формальдегида и амина экзотермична, оптимальная температура 135–140°C. Если температуру не поддерживать в заданном интервале, то состав продуктов реакции изменяется, что характеризуется изменением цвета от белого через желтый к янтарному. Продукты реакции янтарного цвета не пригодны для целей обессеривания нефти:



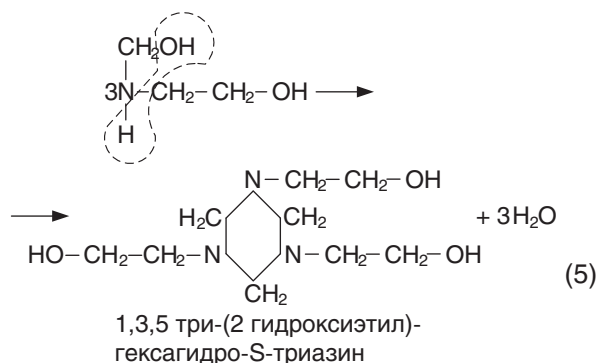
Оксазолидин может гидролизаться с образованием оксиаминометилэтилового эфира по уравнению [11]



Известно [3] образование третичного амина по реакциям



Дегидратацией гидроксиметилэтанолamina с последующей тримеризацией получается триазиновое вещество, которое представляет собой шестичленный гетероцикл с тремя атомами азота, каждый из которых соединен с гидроксильной группой:



Из представленных уравнений следует, что в продуктах реакции моноэтаноламина и формалина присутствуют вещества, имеющие гидроксильную группу (OH<sup>-</sup>), т. е. водные растворы которых имеют щелочную среду и кото-

рые способны нейтрализовать сероводород, а также вещества с пятичленным гетероциклом, не имеющие гидроксильной группы.

Экспериментально установлено, что при молярном отношении триазин:оксазолидин 19:1 достигается высокая степень извлечения сероводорода из углеводородной смеси [1]. При увеличении содержания оксазолидина в смеси степень извлечения сероводорода снижается. Результаты экспериментов позволяют заключить, что в качестве нейтрализатора сероводорода работает триазиновое вещество:



Технология очистки нефти от сероводорода с использованием аминформальдегидных композиций, таких как HCM и СНПХ, применяется на объектах ОАО «Татнефть» и приводится на рис. 1 [4, 6].

Из автоцистерны 1 реагент сливается в подземную емкость 2, откуда подается в расходную емкость 3. Дозировочным насосом 5 реагент подается в смеситель 7, куда из емкости 6 поступает нефть, содержащая сероводород. Далее смесь поступает в буферную емкость 8, из которой очищенная нефть направляется на узел учета, а продукты реакции осаждаются вниз и периодически удаляются механическим способом. Такая схема исключает попадание продуктов реакции в технологический цикл.

Для обеспечения регламентируемого качества товарной нефти удельный расход реагентов на основе аминформальдегидных композиций составляет 8 кг/кг H<sub>2</sub>S при концентрации сероводорода в сырьевой нефти до 212 г/м<sup>3</sup> (250 г/т). Повышение содержания сероводорода в нефти вызывает увеличение удельного расхода реагента до 10 кг/кг H<sub>2</sub>S [4,6], что приводит к ухудшению экономики процесса из-за высокой стоимости реагентов на основе аминформальдегидных композиций.

Иначе обстоит дело при использовании реагентов на основе аминформальдегидных композиций для промышленной очистки газа от сероводорода на установках комплексной подготовки газа газоконденсатных месторождений.

Например, на Добринском ГКМ технология промышленной подготовки газа включает узел сероочистки и низкотемпературную сепарацию газа. Технологическая схема узла сероочистки приводится на рис. 2.

Реагент СНПХ (IX) дозировочным насосом подается в линию подачи абсорбента (IV) перед циркуляционным насосом Н-1, диспергируется, и образовавшаяся смесь подается в абсорбер

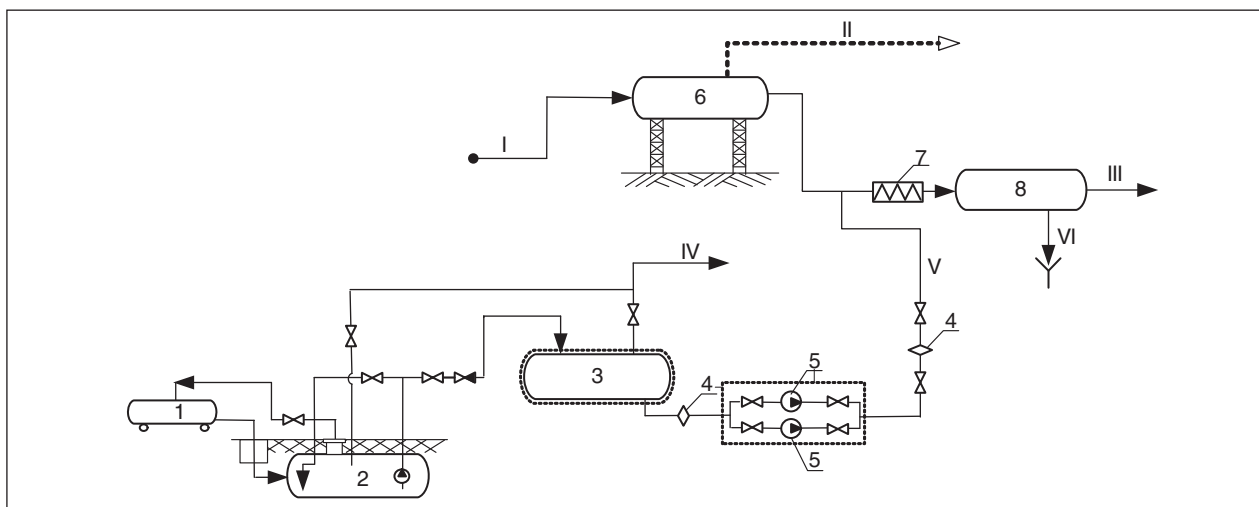


Рис. 1. Технологическая схема очистки нефти от сероводорода: 1 — транспортная емкость; 2 — подземная емкость с подогревом; 3 — обогреваемая емкость хранения реагента; 4 — фильтр; 5 — насос; 6 — трап; 7 — смеситель; 8 — буферная емкость-отстойник; I — сырая нефть; II — газ дегазации нефти; III — обессеренная нефть; IV — пары реагента на свечу; V — реагент; VI — на утилизацию

A-1, куда поступает отсепарированный в С-1 сероводородсодержащий газ (II). Очищенный газ с верха А-1, отработанный абсорбент с низа А-1 направляются на установку НТС. Газовый поток, выходящий с верха А-1, может увлекать мелкие капли абсорбента, что приводит к попаданию реагента СНПХ на установку НТС. От-

работанный абсорбент, содержащий продукты взаимодействия сероводорода и реагента, с низа А-1 также поступает на установку НТС. Расход реагента составляет 10 кг/кг H<sub>2</sub>S.

На месторождении Толкын используется технология низкотемпературной сепарации газа с вводом реагента в общий поток газоид-

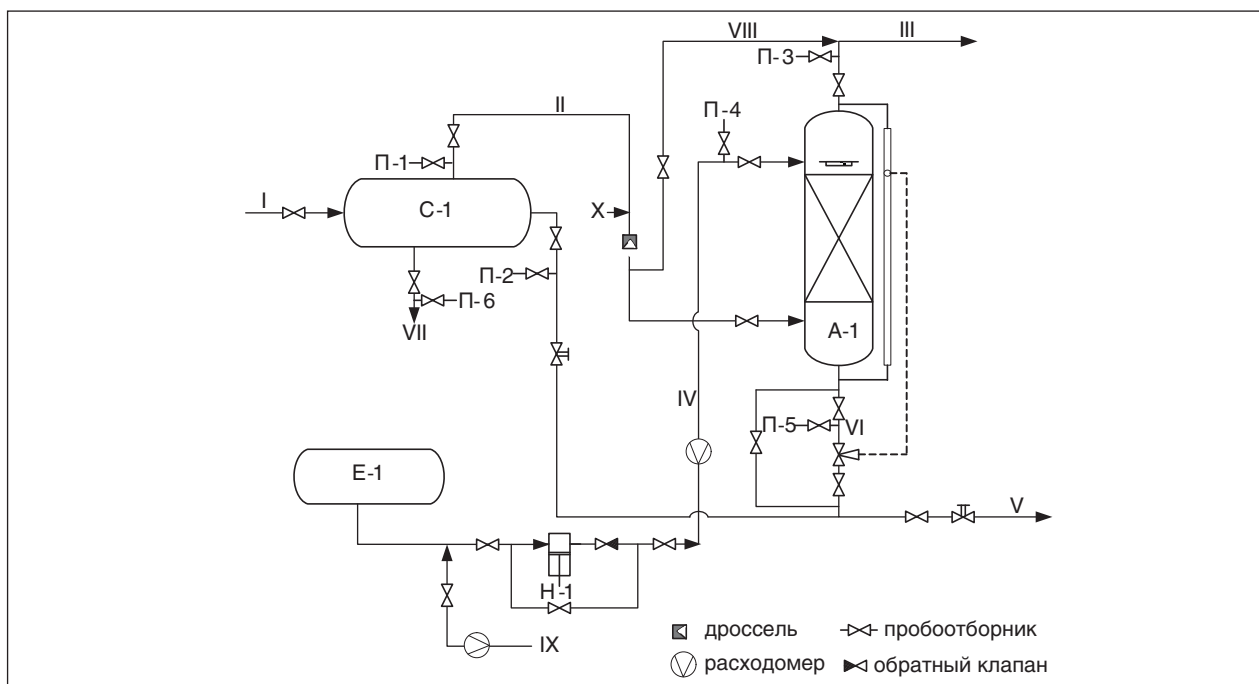


Рис. 2. Технологическая схема узла сероочистки: I — газоиджидкостная смесь; II — сероводородсодержащий газ; III — очищенный газ на НТС; IV — газовый конденсат; VI — насыщенный сероводородом газовый конденсат на дегазацию; IX — реагент СНПХ; V, VIII — байпасные линии; VII — нестабильный конденсат

Табл. 1. Результаты работы узла сероочистки на Добринской УКПГ

Дата и время отбора проб	Место отбора проб	Условия отбора проб						Концентрация сероводорода, г/м <sup>3</sup>
		Температура, °С	Давление, МПа	Расход газа, м <sup>3</sup> /ч	Расход конденсата, м <sup>3</sup> /ч	Уровень конденсата в А-1, м	Расход СНПХ-1200, л/ч	
04.06.10								
8-30	Выход А-1	27,0	9,57	4336	4,1	0,75	5,0	0,0290
11-10	Выход А-1	32,0	9,49	4319	4,1	0,75	7,5	0,0150
13-00	Выход А-1	32,0	9,49	4381	4,1	0,85	7,5	0,0110
15-00	Выход А-1	33,0	8,0	4320	4,1	0,85	7,5	0,0290
15-20	Выход А-1	33,0	8,0	4335	4,1	0,85	7,5	0,0350
05.06.10								
08-20	Выход А-1	31,0	8,0	4339	4,1	0,85	15,0	0,0021
10-20	Выход А-1	32,0	8,0	4350	4,1	0,85	15,0	0,0029
15-00	Выход А-1	32,0	8,0	4335	4,1	0,85	15,0	0,0022
06.06.10								
08-45	Выход А-1	18,5	8,0	4301	4,1	0,85	10,0	0,0022
14-00	Выход А-1	25,6	8,0	4341	4,1	0,85	10,0	0,0022
07.06.10								
08-50	Выход А-1	17,4	8,0	4309	4,1	0,85	10,0	0,0022
11.11.10								
8-40	Выход А-1	16	8,1	9080	4,1	1,5	40,0	0,0880
	Выход А-2	19	8,0	9030	4,1	1,8	12,0	0,0023

костной смеси, транспортируемой на установку комплексной переработки газа (УКПГ), с помощью дозировочного насоса и двух форсунок, установленных в газопроводе. Расход реагента составляет от 5 до 10 кг/кг H<sub>2</sub>S.

Таким образом, применение аминокформальдегидных композиций для промышленной очистки газа от сероводорода, в отличие от очистки нефти, приводит к тому, что отработанный реагент присутствует по всей технологической цепи УКПГ. Опыт эксплуатации таких установок показывает, что это вызывает ряд проблем, которые связаны с осадкообразованием, ухудшением качества очищенного газа, повышенным содержанием хлористых солей в товарном конденсате и забивкой запорной арматуры и аппаратов на УКПГ.

В табл. 1 приводятся результаты мониторинга содержания сероводорода в очищенном газе на Добринской УКПГ.

В случае ухудшения качества очищенного газа на Добринской УКПГ для обеспечения бесперебойной подготовки газа до требований ОСТ 51.40–93, на узле сероочистки смонтирована вторая линия А-2, которая включается в работу параллельно во время зачистки основной линии. Это позволяет обеспечить бесперебойную подачу кондиционного по содержанию сероводорода товарного газа в газотранспортную сеть.

Лабораторный контроль качества товарного конденсата, результаты которого приведены в табл. 2, показывает, что до применения реагента СНПХ содержание хлористых солей не превышало 30 мг/л. После применения реагента содержание хлористых солей в товарном конденсате возросло в 2 раза и более.

Аналогичные проблемы отмечаются при очистке нефти от сероводорода реагентами СНПХ и НСМ: при повышенных расходах этих реагентов наблюдается ухудшение качества товарной нефти по таким показателям, как содержание воды, механических примесей и хлористых солей [4]. Повышение содержания воды в нефти объясняется тем, что реагенты представляют собой водные растворы и в процессе реакции нейтрализации сероводорода

Табл. 2. Результаты анализов товарного конденсата

Место отбора пробы	Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм <sup>3</sup>	
	без сероочистки	после применения СНПХ
Е 1/2	26,2	76,1
Е 1/4	23,8	75,7
РВС-1	33,3	61,3
Е 1/3	24,9	77,7



(уравнение 6) образуется вода в количестве моль/моль  $H_2S$ .

Повышение концентрации хлор-иона как в товарной нефти, так и в товарном конденсате объяснить затруднительно из-за того, что поставщик не паспортизирует этот показатель в реагенте [9].

Для выяснения причин ухудшения качества очищенного газа и товарного конденсата, увеличения расхода реагента, выпадения осадка в абсорбере и забивки аппаратуры на УКПГ были проведены лабораторные исследования.

Результаты оценочных экспериментальных исследований осадка приводятся ниже. Органолептически: извлеченный осадок быстро твердеет на воздухе, имеет серо-черный цвет с перламутровым оттенком. По внешнему виду затвердевший осадок напоминает бакелитовую смолу.

Химические исследования: в воде и в 40%-ном водном растворе щелочи осадок не растворяется, концентрированные серная и соляная кислоты также не растворяют осадок.

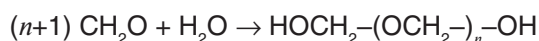
Концентрированная азотная кислота полностью растворяет осадок, при этом выделяется красно-бурый газ с резким запахом, свойственным оксидам азота  $NO_x$ .

На основании результатов оценочных лабораторных исследований осадка можно утверждать, что осадок образован не веществами, которые растворяются в кислотах, в его составе нет продуктов взаимодействия сероводорода и реагента, растворимых в кислотах. В состав осадка, со всей очевидностью, входят вещества, обладающие восстановительными свойствами, так как при действии азотной кислоты, которая проявляет сильные окислительные свойства, в продуктах реакции обнаружены оксиды азота.

Таким образом, полученные результаты экспериментальных исследований осадка свидетельствуют о том, что осадок представляет продукт деструктивных превращений реагента СНПХ (или СульфаКлиар).

Реагент СульфаКлиар, выпускаемый фирмой Клиарвотер, содержит до 15,6% свободного формальдегида [8], а реагент СНПХ, производимый в РФ, может содержать до 60% свободного формальдегида [9].

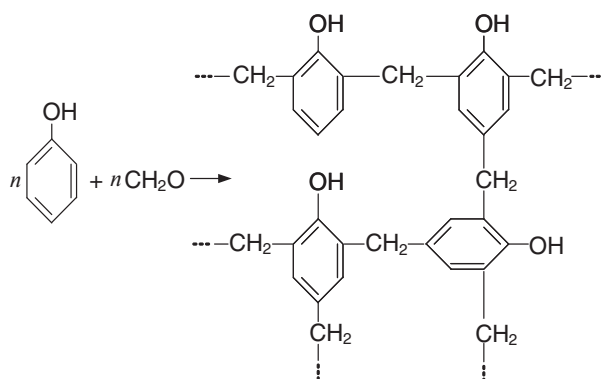
Наличие свободного формальдегида в композиционной смеси, который способен самопроизвольно полимеризоваться, образуя линейные высокомолекулярные соединения – полиоксиметилен или параформ, теоретически может привести к образованию осадка [3]:



В параформе число  $n$  равно нескольким десяткам и даже сотням. Наличие в растворе формальдегида метилового спирта в качестве стабилизатора может дать другую форму полимерных молекул – на концах могут быть метоксильные группы  $CH_3OCH_2-(OCH_2-)_n-OCH_3$ .

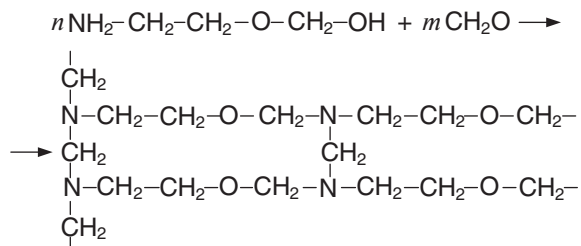
При действии водного раствора щелочи параформ разрушается с образованием формальдегида. Таким образом, это свойство параформа, со всей очевидностью, исключает его образование при очистке газа от сероводорода на Добринской УКПГ.

Групповой состав нефтей и газовых конденсатов характеризуется наличием не только углеводородов, но и гетеросоединений в том числе кислородсодержащих, к которым относятся фенолы. Общеизвестно, что фенол способен вступать в химическое взаимодействие с формальдегидом [3]. В щелочной среде при избытке формалина фенол образует легкоплавкий низкомолекулярный полимер «резол», растворимый в органических растворителях, который при определенных условиях подвергается дальнейшей конденсации с образованием метиленовых мостиков, приобретая сетчатую структуру. В результате образуется химически очень устойчивый, нерастворимый высокомолекулярный полимер — фенолоформальдегид:



Таким образом, в абсорбере очистки газа от сероводорода на Добринской УКПГ имеются все условия для протекания реакции образования фенолоформальдегидной смолы, так как реагент СНПХ вводится в газовый конденсат, который используется в качестве абсорбента сероводорода, эмульгируется и образовавшаяся эмульсия направляется в абсорбер. Однако количество образующегося осадка при очистке газа от сероводорода свидетельствует о том, что образование фенолоформальдегидной смолы исключается из-за ничтожно малого количества фенола в конденсате. Общее содержание фенолов в нефтях составляет от 0,003 до 0,040% мас. [10].

Наиболее вероятным представляется процесс полимеризации, т. е. сшивания мономерных молекул неуглеродными связями в полимерную молекулу по типу мочевино-формальдегидной смолы. Формальдегид обеспечивает сшивание мономерных молекул мостиками (CH<sub>2</sub>-), поставку мономерных молекул может обеспечивать оксазолидин, при гидролизе которого образуется аминоксодержащий продукт или иное азотсодержащее вещество:



Образование такой структуры косвенно подтверждает причину снижения степени очистки газа от сероводорода за счет локализации гидроксильной (OH-) и амино (NH<sub>2</sub>-) групп, обеспечивающих щелочность и нейтрализацию сульфид-иона.

Таким образом, на основании результатов теоретических, экспериментальных и промышленных исследований можно заключить, что при выборе реагента для промышленной очистки газа от сероводорода на установках комплексной подготовки газа газоконденсатных месторождений необходимо учитывать в первую очередь качественный и количественный составы реагента, а также компонентные составы газа и газового конденсата для того, чтобы исключить деструктивные превращения реагента с образованием полимерной смолы и забивкой аппаратуры.

### Литература

1. Пат. 2080909 РФ. Способ селективного снижения содержания сероводорода и/или органических сульфидов в газообразных и/или жидкостных потоках.
2. Пат. 5128049 США. Hydrogen sulfide removal process.
3. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии, в 2 т. — М.: Химия, 1974. — 624 с.
4. Сахабутдинов Р. З., Шаталов А. Н., Гарифуллин Р. М. и др. Технологии очистки нефти от сероводорода // Нефтяное хозяйство. — 2008. — №7.
5. Аслямов И. Р., Копылов А. Ю., Мазгаров А. М. и др. Новая технология промышленной очистки нефти от сероводорода // Нефтяное хозяйство. — 2008. — № 12.
6. Мурзагильдин З. Г., Шайдуллин Ф. Д., Денисламов И. З. и др. Опыт применения нейтрализаторов сероводорода на предприятиях АНК «Башнефть» // Нефтепромышленное дело. — 2003. — № 4.
7. Басарыгин Ю. М., Будников В. Ф., Жирнова А. П. и др. Выбор реагентов для сероочистки малосернистых природных и нефтяных газов // Газовая промышленность. — 2004. — № 5.
8. Савченко А., Велдман Р. Технический отчет. ОАО «Толкыннефтегаз», 2004.
9. ТУ 2458–294–05765670–2008. Нейтрализатор метил-, этилмеркаптанов и сероводорода Десульфон-СНПХ-1200. — К.: НИИнефтехимпром, 2009. — 19 с.
10. Проскуракова В. А., Дробкина А. Е. Химия нефти и газа. — Л.: Химия, 1981.
11. Коуль А. Л., Ризенфельд Ф. С. Очистка газа / под общ. ред. И. И. Абрамсона. — М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. — 396 с.

A. G. Sybin, V. V. Dunyushkin, L. G. Yarotskaya, R. E. Shesterikova, I. A. Galanin, and E. A. Shesterikova  
**Utilization of Reagents on the Basis of Amine-formaldehyde Compositions  
 for Gas Treatment at Gas Condensate Fields**

*The article is concerned with influence of composition of reagents on the basis of amine-formaldehyde compounds, being used for gas desulfurization, on sedimentation processes. The mentioned processes cause problems at complex gas treatment unit exploitation.*

**Key words:** gas condensate field, hydrogen sulphide, gas treatment, sedimentation, polymerization.



## Получение углеводородов из синтез-газа, забалластированного азотом

А. Л. Лapidус, О. Л. Елисеев, М. В. Крючков  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,  
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

*На примере модельной смеси CO—H<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> показана возможность получения широкой углеводородной фракции на кобальтовом катализаторе. При этом достигается селективность по углеводородам C<sub>5+</sub> до 96% при низком выходе метана. Полученные углеводороды характеризуются величиной вероятности роста цепи до 0,89.*

**Ключевые слова:** синтез Фишера—Тропша, кобальтовые катализаторы, разбавленный азотом синтез-газ.

Синтез Фишера—Тропша (СФТ) является перспективным процессом в нефтехимии, позволяющим через стадию получения синтез-газа перерабатывать в ценные углеводороды различные углеродсодержащие вещества. Таковыми могут являться как природный и попутный газы, так и газы нефтепереработки, тяжелые нефтяные остатки, уголь, торф и др.

Существенная часть сырья для данного процесса может приходиться на долю низконапорных скважин и забалансовых месторождений, которые не эксплуатируются ввиду неэкономичности транспортировки газа из этих месторождений в магистральный трубопровод высокого давления, что требовало бы предварительного компримирования, являющегося весьма энерго- и капиталоемким процессом. Таких запасов у нас в стране насчитывается до 17% от общих запасов газа [1]. Технология производства моторных топлив по методу СФТ может базироваться на относительно низком исходном давлении газа (без его предварительного компримирования). Таким образом, применение этой технологии даст огромное дополнительное преимущество в виде значительного расширения ресурсной базы природного газа за счет появляющейся возможности автономного использования малодебитных месторождений и месторождений с падающей добычей.

Как уже было упомянуто выше, одной из первых стадий данного процесса является стадия получения синтез-газа. Это может быть конверсия природного газа, либо паровая конверсия угля, либо другие способы. Данная стадия является самой затратной в этой технологии и составляет почти 40% от всех капитальных затрат на строительство установки СФТ [2]. Одним из ключевых моментов на данном этапе является выбор окислителя. В этом качестве может использоваться как технически чистый кислород, так и воздух, однако во втором

случае синтез-газ получается сильно разбавленным азотом. Данное обстоятельство можно рассмотреть с двух сторон: использование разбавленного синтез-газа снижает производительность реакторов, однако оно имеет и ряд преимуществ. Фундаментальные и прикладные аспекты использования разбавленного азотом синтез-газа в СФТ проанализированы в работе [3]. Общие выводы таковы:

- существенно снижаются капитальные затраты на строительство предприятия;
- нет необходимости в рецикле, СО срабатывается практически полностью за один проход;
- парциальное давление водяного пара в реакторе невелико, что благоприятно сказывается на сроке службы катализатора и на кинетике процесса (особенно для железных катализаторов);
- удельное тепловыделение снижено, что позволяет использовать мультитрубчатые реакторы с трубками увеличенного диаметра;
- за счет снижения тепловыделения и теплоемкости азотом уменьшается вероятность местных перегревов, что благоприятно сказывается на селективности процесса по высшим углеводородам.

Таким образом, использование разбавленного инертными примесями синтез-газа вполне возможно для реализации проектов СФТ, особенно тех, где капитальные затраты на строительство являются лимитирующим фактором всего проекта [4].

Цель настоящей работы — оценка возможности использования забалластированного азотом синтез-газа в синтезе углеводородов из CO и H<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах.

Для каталитических испытаний была приготовлена модельная смесь, отвечающая типичному составу газа воздушного дутья CO:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 1:2:5. Диоксид углерода, который также должен присутствовать в подобном газе, в данной смеси был заменен на азот.

Табл. 1. Результаты кислородного титрования восстановленных образцов катализаторов

Образец	Поглощение O <sub>2</sub> , мкмоль/г		Степень восстановления Co, %	Дисперсность Co <sup>0</sup> , %	Средний диаметр кристаллита Co <sup>0</sup> , нм
	-78°	400°С			
1	95	1058	50,2	6,0	16,7
2	73	996	47,3	4,9	20,4
3	125	1398	66,3	6,0	16,8

Для испытаний было приготовлено три образца катализаторов: 20%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образец 1), 20%Co-3%Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образец 2), 20%Co-3%Zr-3%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образец 3). Катализаторы готовили пропиткой носителя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>уд</sub> 200 м<sup>2</sup>/г, фракция 0,18–0,4 мм) водными растворами Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с последующим высушиванием и прокаливанием в токе воздуха при 450°С в течение 1 ч.

Опыты по превращению модельных смесей в высшие углеводороды проводили в лабораторной установке высокого давления проточного типа с интегральным трубчатым реактором диаметром 20 мм с фиксированным слоем катализатора. Катализатор (5 см<sup>3</sup>) разбавляли кварцем (20 см<sup>3</sup> кварцевой крошки фракции 0,4–1 мм). Непосредственно перед испытаниями катализатор активировали в токе водорода с объемной скоростью 3000 ч<sup>-1</sup> при 400°С в течение 1 ч. Испытания проводили под давлениями 0,5, 1 и 2 МПа, пропуская сырье с объемной скоростью 1000 ч<sup>-1</sup>.

Анализ газообразных продуктов синтеза выполняли методом газоадсорбционной хроматографии на приборе ЛХМ-80; две колонки: первая с молекулярными ситами (СаА, размер пор 5 Å), вторая — Porapak-Q; газ-носитель — гелий, детектор — катарометр. Состав жидких углеводородов определяли газожидкостной хроматографией (ЛХМ, модель 3700; колонка: капиллярная 50 м × 0,25 мм; неподвижная фаза OV-101; газ-носитель — азот; пламенно-ионизационный детектор). Хроматографы соединены с ЭВМ через блок аналого-цифрового преобразователя.

Количественный анализ реакционных газов проводили по методу внутреннего стандарта, используя содержащийся в газовой смеси азот как внутренний стандарт. Степень превращения СО (конверсию) вычисляли по разнице количеств входящего и выходящего из реактора СО. Селективность по газообразным продуктам реакции рассчитывали как отношение количества СО, пошедшего на образование данного продукта, к общему количеству прореагировавшего СО. Выход продуктов относили к 1 нм<sup>3</sup> пропущенного через реактор газа и к 1 нм<sup>3</sup> разбавленного азотом синтез-газа. Удельную производительность по углеводородам C<sub>5+</sub> рассчитывали как

количество углеводородов в кг, получаемое с 1 м<sup>3</sup> катализатора за 1 ч.

В табл. 1 показаны результаты измерения активной поверхности восстановленных образцов (H<sub>2</sub>, 400°, 3000 ч<sup>-1</sup>, 1 ч) по данным кислородного титрования. Промотирование цирконием привело к некоторому снижению степени восстановления кобальта, при этом также увеличился средний размер кристаллитов Co<sup>0</sup> на поверхности восстановленного катализатора. Напротив, введение в состав катализатора двух промоторов Zr и Ce привело к увеличению восстанавливаемости кобальта с 50 до 66%, размер же кристаллитов практически не изменился. В работах [5–9] приведены довольно неоднозначные данные об эффекте введения Zr в состав Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [6] показано, что цирконий увеличивает активность и селективность контакта. Это было объяснено увеличением степени покрытия поверхности катализатора активными интермедиами. В работе [7] указано, что цирконий препятствует взаимодействию кобальта с носителем — оксидом алюминия. Таким образом, увеличивается число активных центров на поверхности, что увеличивает общую активность. В то же время селективность не изменяется. В работе [8] показано, что добавление Zr может ингибировать образование CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, так же было показано, что промотирование цирконием увеличивает размер частиц кобальта на поверхности.

Табл. 2. Основные показатели синтеза углеводородов (температура — 200°С, объемная скорость — 1000 ч<sup>-1</sup>)

Образец	Давление, МПа	Конверсия СО, %	Селективность, % мол.			Выход C <sub>5+</sub> , г/м <sup>3</sup>
			C <sub>5+</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
1	0,5	35	88	8	5	23
	1	12	97	3	1	9
	2	21	94	4	2	15
2	0,5	19	91	4	6	13
	1	53	96	3	53	38
	2	87	90	7	1	59
3	0,5	53	90	8	2	36
	1	57	91	5	4	39
	2	58	95	3	2	41

Табл. 3. Состав жидких углеводородов синтеза

Образец	Давление, МПа	Показатель распределения АШФ	Групповой состав, % мас.	
			n-Алканы	Изоалканы + олефины
1	0,5	0,85	81	19
	1	0,82	80	20
	2	0,85	78	22
2	0,5	0,84	80	20
	1	0,88	82	18
	2	0,86	86	14
3	0,5	0,89	82	18
	1	0,88	81	19
	2	0,86	81	19

Се в составе  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивает дисперсность и затрудняет восстановление кобальта. Это может отрицательно повлиять на рост углеродных цепей на поверхности катализатора [9].

Результаты каталитических испытаний приведены в табл. 2 и 3. Промотирование  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  оксидами Zr и Ce существенно повысило активность катализатора — конверсия CO достигала 58–87% при 200°C для образцов 2 и 3 против максимальных 35% для непромотированного образца 1.

Все образцы показали очень высокую селективность по целевым углеводородам  $\text{C}_{5+}$ , 88–97%, и низкую селективность по метану. Столь высокие показатели обусловлены, очевидно, исключением местных перегревов в слое катализатора благодаря разбавлению сырья инертным газом [4]. Промотирование катализатора мало повлияло на селективность — близкие результаты были получены для всех трех образцов. Отметим, что повышение давления синтеза от 0,5 до 1–2 МПа привело к снижению селективности

метанообразования для образцов 1 и 3 — с 8 до 3–5%. Для образца 2, напротив, рост давления сопровождался некоторым увеличением селективности по метану (табл. 2).

Хроматографический анализ синтезированных жидких углеводородов показал, что их молекулярно-массовый состав с хорошей точностью соответствует теоретическому распределению Андерсона — Шульца — Флори (АШФ) [10]. Показатель распределения  $\alpha$  для всех образцов превышал 0,82, а его максимальное значение составило 0,89 на образце 3 (табл. 3). Высокие значения показателя  $\alpha$  коррелируют с высокой селективностью по углеводородам  $\text{C}_{5+}$ .

Жидкие углеводороды состояли преимущественно из линейных алканов, что характерно для кобальтовых катализаторов [10]. Массовая доля изоалканов и олефинов составляла 14–22% (табл. 3).

Таким образом, нами показана возможность получения высших углеводородов из разбавленного азотом синтез-газа по реакции Фишера — Тропша на нанесенных кобальтовых катализаторах. Процесс характеризуется высокой селективностью в отношении целевых жидких углеводородов, до 97%, и низкой селективностью образования метана, до 3%. Эти показатели слабо зависят от промотирования  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора оксидными добавками и обусловлены скорее снижением местных перегревов в слое катализатора при работе на разбавленном сырье, а также повышением давления в реакторе до 1–2 МПа. Синтезируемые жидкие углеводороды характеризуются пологим молекулярно-массовым распределением с высоким содержанием тяжелых фракций. Содержание линейных алканов в них составляет около 80%.

### Литература

1. Каган Д. Н., Кречетова Г. А., Шпильрайн Э. Э. // Предпринт ОИВТ РАН № 8–473. — М., 2004. — 59 с.
2. Елисеев О. Л. // Российский химический журнал. — 2008. — Т. LII. — № 6.
3. Jess A., Popp R., Hedden K. // Appl. Catal. A: General. — 1999. — V. 186. — P. 321.
4. Xiaoping Dai, Changchun Yu // Journal of Natural Gas Chemistry. — 2008. — V. 17. — P. 23.
5. Khodakov A. Y., Wei Chu, Fongarland P. Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts // Chemical Reviews. — 2007. — Vol. 107. — N. 5 1705.
6. Rohr F., Lindvag O. A., Holmen A. et al // Catal. Today. — 2000. — V. 58. — P. 247.
7. Jongsomjit B., Panpranot J., Goodwin J. G. // Jr. J. Catal. — 2003. — V. 215. — P. 66.
8. Xiong H., Zhang Y., Liew K., Li J. J. // Mol. Catal. A — 2005. — V. 231. — P. 145.
9. Ernst B., Hiliare L., Kiennemann A. // Catal. Today. — 1999. — V. 50. — P. 413.
10. Кайм В. // Катализ в C1-химии. — Л.: Химия, 1987. — С. 58.

A. L. Lapidus, O. L. Eliseev, and M. V. Kryuchkov

### Hydrocarbons Production from Synthesis Gas, Ballasted with Nitrogen

The possibility of wide hydrocarbon fraction production over cobalt catalyst was demonstrated with an example of model mixture  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2$ . Is this conditions obtained selectivity to hydrocarbons  $\text{C}_{5+}$  was up to 96% at low methane yield. The produced hydrocarbons are defined with chain propagation probability up to 0.89.

**Key words:** Fischer-Tropsch synthesis, cobalt catalyst, synthesis gas, diluted with nitrogen.

## Особенности турбулентных течений нефтяных эмульсий в присутствии полимеров и поверхностно-активных веществ

А. В. Шарифуллин, В. Н. Шарифуллин, Р. Р. Хуснуллин, Л. Р. Байбекова  
Казанский государственный технологический университет,  
Казанский государственный энергетический университет,  
АО «Нефтехимпромпроект»

*Изучен механизм действия водорастворимых высокомолекулярных полимеров и неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ), вводимых в поток нефтяных эмульсий, по увеличению расхода эмульсионного потока. Установлено, что для водорастворимых высокомолекулярных полимеров с увеличением содержания нефтяной фазы в эмульсиях наблюдается снижение эффекта Томса. Использование НПАВ с молекулярной массой 5000–8000 в качестве антитурбулентных добавок дает положительный эффект на нефтяных эмульсиях, содержащих более 8% нефтяной фазы.*

**Ключевые слова:** турбулентность, полимеры, поверхностно-активные вещества, эффект Томса, присадки, нефтяная эмульсия, ассоциаты, мицеллы, глобулы, деструкция, циркуляция.

В связи с ростом объемов первичных и вторичных методов повышения нефтеотдачи (МУН) на основе заводнения [1] процессы добычи и подготовки нефтей сопровождаются существенным увеличением в составе транспортируемых потоков доли разнообразных по составу и свойствам нефтяных эмульсий.

Это приводит к необходимости существенно повысить производительности трубопроводного транспорта. Пропускную способность можно увеличить, используя трубы большего диаметра или увеличением мощности перекачиваемых насосов. Однако это сопряжено с дополнительными энерго- и капиталовложениями.

Более перспективным можно считать введение в состав эмульсионных потоков специальных антитурбулентных присадок, позволяющих снизить гидравлическое сопротивление. Снижение гидравлического сопротивления (турбулентного трения) при транспортировке жидкостей с добавлением высокомолекулярных полимеров и поверхностно-активных веществ обусловлено эффектом Томса. Данный эффект проявляется в увеличении пропускной способности (увеличении расхода) при сохранении затрат на транспортировку, либо в снижении затрат энергии на транспортировку при сохранении расхода. Научные изыскания в данной области в основном посвящены вопросам транспортировки однофазных потоков (воды, смазочных масел, дизельного топлива, нефти и т. д.) [2, 3]. Для двухфазных систем типа нефть — вода исследования хотя и проводились, однако не выявлено четких закономерностей при использовании присадок различного типа [4]. В то же

время практические результаты показывают, что даже небольшие количества дисперсной фазы (нефти) в составе нефтяных эмульсий приводят к существенному снижению эффекта Томса [4]. Поэтому представляет большой интерес исследование эффекта Томса на нефтяных эмульсиях различного состава.

Целью данной работы является исследование и анализ механизма действия водорастворимых высокомолекулярных полимеров и неионогенных поверхностно-активных веществ, вводимых в поток нефтяных эмульсий, по снижению гидравлического сопротивления (увеличению расхода эмульсионного потока).

На первом этапе изучалось влияние нефтяной фазы в составе нефтяных эмульсионных потоков на эффективность действия водорастворимых высокомолекулярных полимеров различной природы (рис. 1) и неионогенных поверхностно-активных веществ (рис. 2). Исследования проводились на циркуляционной установке, оборудованной шестеренчатым насосом, баком и соединительными трубами. Измерения параметров потока проводились с помощью манометров, шестеренчатых расходомеров, а электрической энергии с помощью электроизмерительных приборов. Гидродинамические режимы потоков находились в диапазоне  $Re = 10000–12000$ . В качестве противотурбулентных присадок были выбраны 1) полимеры: полиэтиленгликоли различной молекулярной массы (ММ) и карбометилцеллюлоза (КМЦ), 2) неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ): блоксополимеры оксида этилена и оксида пропилена со средней молекулярной массой 5000–8000,

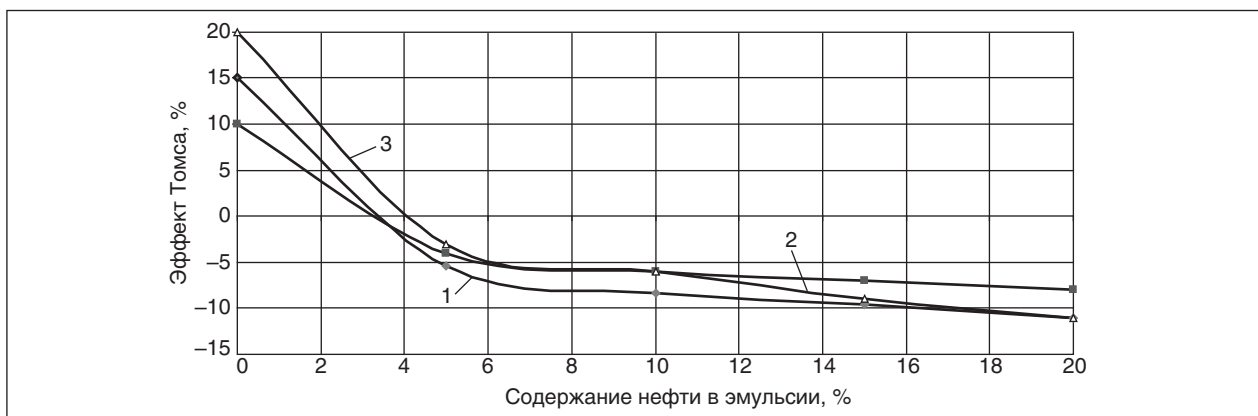


Рис. 1. Влияние содержания нефтяной фазы в составе прямой эмульсии на эффект Томса при использовании водорастворимых высокомолекулярных полимеров с концентрацией 25 мг/л и  $Re=10000-12000$ : 1 — ПЭГ с  $MM = 1$  млн; 2 — ПЭГ с  $MM = 10$  тыс.; 3 — КМЦ

Дипроксамин-157 (Д-157) и Реапон-4В. Рабочие концентрации присадок в исследуемых средах были приняты равными 25 мг/л на основании проведенного ранее исследования с однофазными потоками [5].

Эффект Томса в циркуляционном контуре выражался через увеличение расхода жидкости при сохранении общего перепада давления в системе и рассчитывался по следующей формуле

$$T = \frac{(Q_{\text{реаг}} - Q_{\text{исх}})}{Q_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $Q_{\text{исх}}$  — расход нефтяной эмульсии без реагента;  $Q_{\text{реаг}}$  — расход нефтяной эмульсии с реагентом.

Результаты проведенного исследования с полимерами приведены на рис. 1, а с НПАВ на рис. 2.

Анализ результатов показывает, что даже небольшие количества нефти в составе эмульсий оказывают существенное влияние на величину расхода нефтяных эмульсий, содержащих

изучаемые группы реагентов. При этом при добавлении водорастворимых высокомолекулярных полимеров в нефтяные эмульсии различного состава наблюдается общее снижение расхода (эффекта Томса) перекачиваемых эмульсий по сравнению с чистой водой (см. рис. 1). Для НПАВ наблюдается обратная зависимость (см. рис. 2). При добавлении НПАВ в воду в циркуляционном потоке фактически наблюдается эффект торможения потока, поэтому расчет эффекта Томса дает отрицательный результат (минус 5–10%). НПАВ со средней молекулярной массой 5000–8000 в чистой воде ведут себя как вязкостно-повышающие добавки. Однако с увеличением в составе воды нефтяной фазы (более 7–8%) наблюдается существенное повышение подвижности эмульсий, а при концентрации нефтяной фазы в составе эмульсий более 16% мас. эффект Томса составляет 13–20%.

Данные закономерности изменения эффекта Томса установлены для нефтяных эмульсий, содержащих не более 20% нефтяной фазы.



Рис. 2. Влияние содержания нефтяной фазы в составе прямой эмульсии на эффект Томса при использовании НПАВ с концентрацией 25 мг/л и  $Re = 10000-12000$ : 1 — Д-157; 2 — Реапон-4В со средней молекулярной массой  $MM=5000-8000$



Снижение расхода эмульсии при введении в состав нефтяных эмульсий водорастворимых высокомолекулярных полимеров (КМЦ, ПЭГ) при увеличении нефтяной фазы можно объяснить несколькими причинами. С одной стороны, имеет место механодеструкция, так как эмульсии в циркуляционном потоке многократно проходят через насос. С другой стороны, эксперименты показали, что в потоке эмульсии при высоких скоростях движения происходит перераспределение воды по сечению потока. Основная часть воды эмульсии занимает пристеночный слой, образуя водяной контур, где концентрируется основная масса вводимых полимеров. Можно предположить, что полимеры выполняют роль гасителей турбулентных пульсаций нефтяных частиц, забрасываемых потоком из турбулентной зоны. Казалось бы, расход эмульсии должен увеличиваться вследствие увеличения размеров водяного кольца и степени его однородности. Однако повышение вязкости эмульсии переходной зоны и ее размеров за счет увеличения содержания в ней нефтяной фазы дополнительно увеличивает завихрение потока и, с учетом его реопекности (увеличение вязкости с течением времени), приводит к торможению потока эмульсии. В переходной (эмульсионной) зоне наблюдается существенная потеря энергии за счет поперечного и продольного перемешивания (низко и высокочастотных пульсаций давления), вызывающего дополнительные касательные напряжения [6–7]. Таким образом, с повышением содержания нефтяной фазы эффект снижения гидравлического сопротивления за счет «водяного кольца» нивелируется, а повышение вязкости приводит к торможению потока.

Увеличение расхода нефтяных эмульсий при введении НПАВ (см. рис. 2) можно объяснить двумя совместно протекающими процессами.

Применяемые НПАВ являются деэмульгаторами, поэтому за счет снижения межфазного натяжения вода — нефть происходит разрушение стойких эмульсий и отбрасывание воды к периферии потока с формированием водяного кольца и достаточно короткой переходной зоны. Основная часть потока (турбулентное ядро, сформированное из нефти), обладая меньшей плотностью и вязкостью, соответственно большей скоростью движения, как бы «скользит» по водному более «плотному» водяному слою как по гладкой трубе, что и приводит к увеличению объемного расхода. Предполагаемая структура потока эмульсии с НПАВ приведена на рис. 3. Обладая высокой адсорбционной способностью, частицы НПАВ успевают адсорбироваться на металлической поверхности, «сглаживая» ее микронеровности (шероховатости полностью погружены в вязкий слой НПАВ), способствуя тем самым снижению затрат энергии на трение с металлической поверхностью.

Гашение завихрений за счет концентрирования водо-маслорастворимых НПАВ с ГЛБ ~5–10, прежде всего в переходной зоне, связано с их способностью к мицеллообразованию. Наличие мицелл различного типа в составе нефтяных эмульсий определено по двум изломам на концентрационных зависимостях изменения межфазного натяжения на границе раздела вода — гексан для двух НПАВ (рис. 4). Учитывая, что концентрация НПАВ в составе нефтяных эмульсий оказывается выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), можно предположить, что наряду с мицеллами Гартли (ККМ<sub>1</sub>) идет формирование пластинчатых мицелл (ККМ<sub>2</sub>) [8] с ассоциацией до 10–20 тысяч молекул (см. рис. 4). Эти ассоциаты (пластинчатые мицеллы), представляющие собой длинноцепочные 2–3-слойные структуры, осуществляют турбулентное

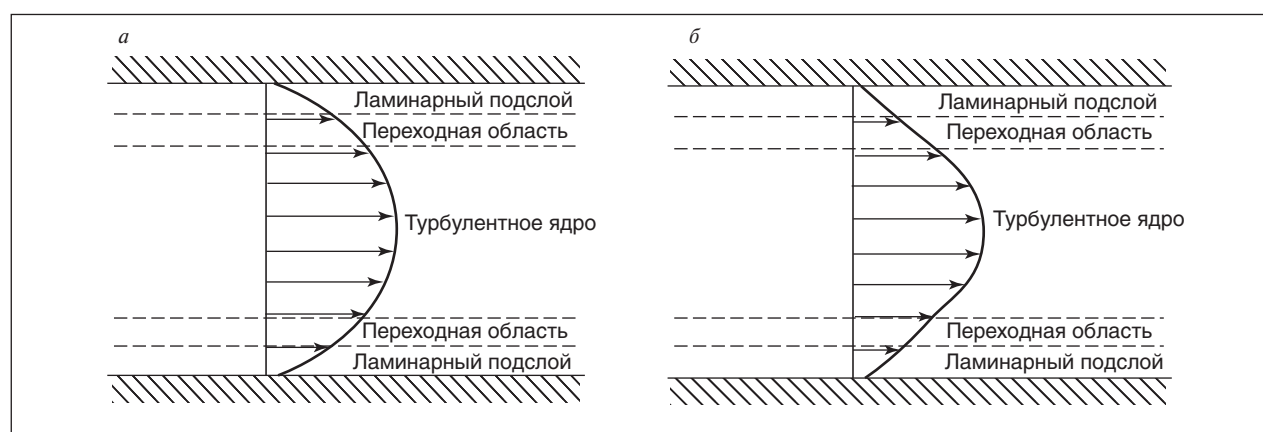


Рис. 3. Структура турбулентного потока нефтяной эмульсии: а — без НПАВ; б — с НПАВ



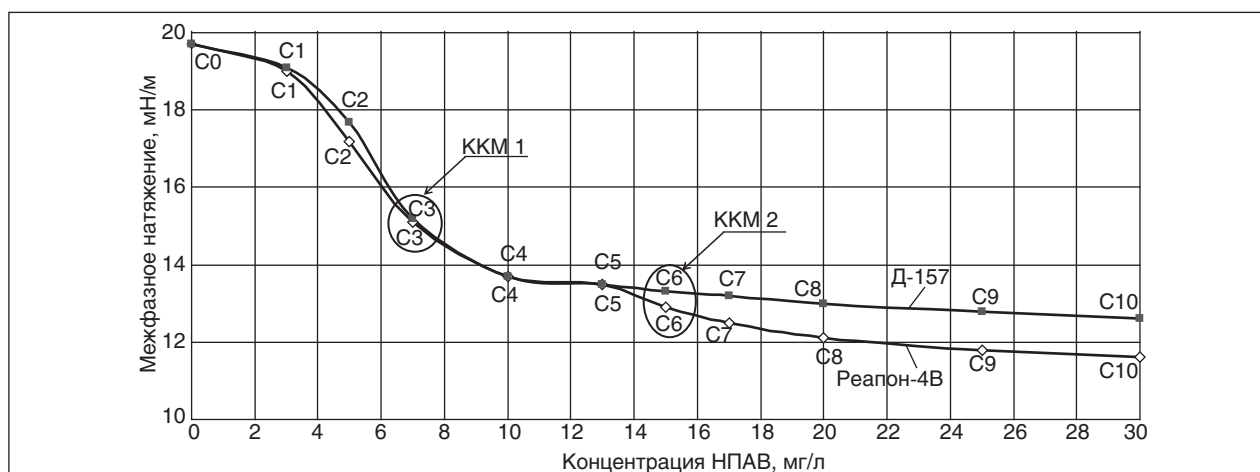


Рис. 4. Изотермы межфазного натяжения растворов НПАВ на границе вода — гексан ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )

гашение завихрений (поперечных и продольных пульсаций, наблюдаемых в основном в переходной зоне и на внешней границе турбулентного ядра) [3, 8]. Механизм этих гашений напоминает механизм действия полимеров, вводимых в однородную жидкость [9]. В условиях турбулентного режима эти образования (ассоциаты) обладают достаточно низкой механической прочностью и под действием ударов глобул воды и нефти разрушаются. Однако в отличие от полимеров, которые деструктурируют в потоке, НПАВ вследствие своей высокой поверхностной активности обладают релаксационной способностью восстанавливать структуру мицелл при концентрациях выше ККМ. И эта способность (понижение свободной поверхностной энергии) усиливается при переходе от сферических мицелл Гартри (ККМ<sub>1</sub>) к пластинчатым (ККМ<sub>2</sub>). Также известно, что высокомолекулярные полимеры также деструктурируют

на насосах и местных сопротивлениях. В отличие от них НПАВ вследствие своих малых геометрических размеров проходят насосы и местные сопротивления, практически не разрушаясь, и восстанавливают свою гидродинамическую эффективность [10].

При содержании нефти в эмульсиях до 6–8% об. гидравлический эффект снижения сопротивления с применением НПАВ не наблюдается. По всей видимости, в присутствии НПАВ такие эмульсии ведут себя в целом, как ньютоновские жидкости (рис. 5). При увеличении в них содержания НПАВ наблюдается нарастание вязкости, что и определяет замедление течения жидкости и снижение турбулизации потока (см. рис. 2, 5). Однако «картина» процесса существенно меняется с увеличением содержания нефти в эмульсиях более 8% об. Максимальный расход эмульсий (максимальный эффект снижения ги-

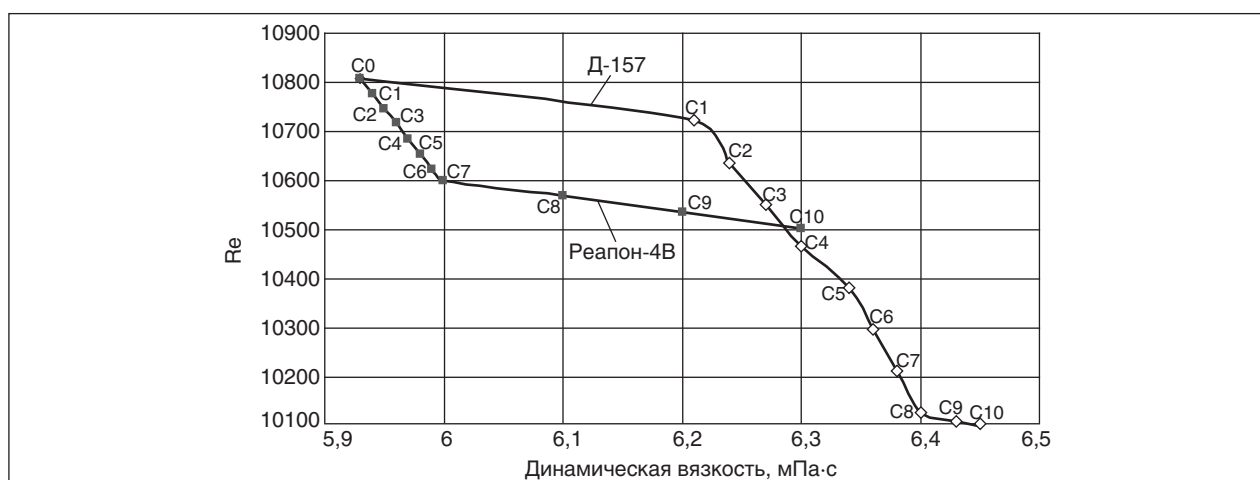


Рис. 5. Изменение турбулентности (число Re) потока от динамической вязкости нефтяной эмульсии с НПАВ, при различной их концентрации в эмульсии, содержащей 5% об. нефти. Обозначение С1–С10 соответствует концентрациям НПАВ на рис. 4

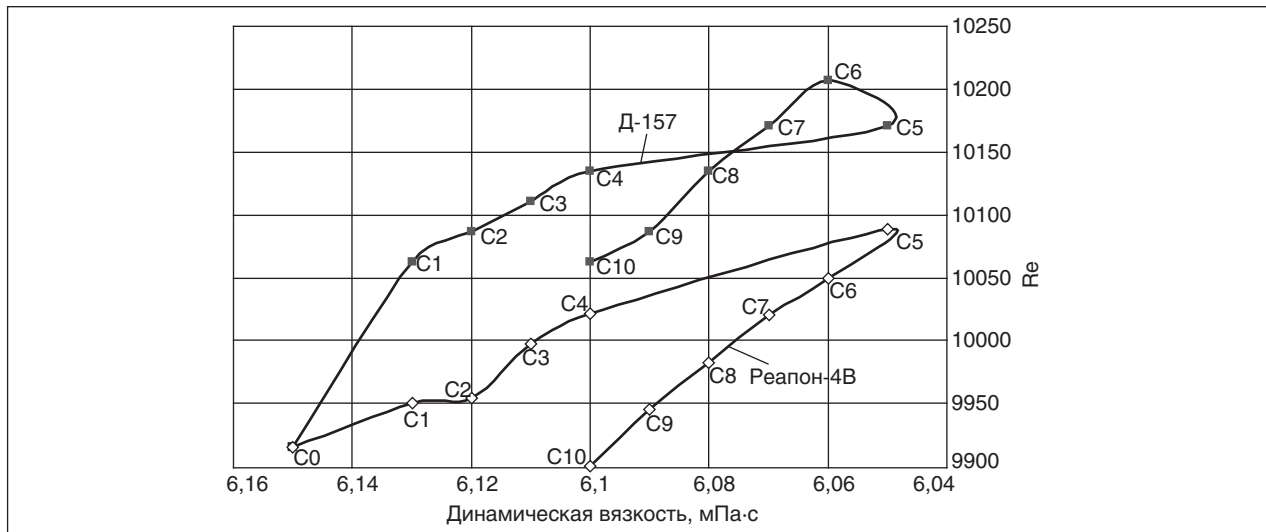


Рис. 6. Изменение турбулентности (число Re) потока эмульсии от динамической вязкости нефтяной эмульсии с НПАВ, при различной их концентрации в эмульсии, содержащей 10% об. нефти. Обозначение С1–С10 соответствует концентрациям НПАВ на рис. 4

гидравлического сопротивления) наблюдается при концентрациях НПАВ, соответствующих  $ККМ_1$  и  $ККМ_2$ . Об этом свидетельствуют результаты корреляции числа Рейнольдса (Re) со значениями динамической вязкости ( $\eta$ ), рассчитанными по формуле Пуазейля, и изотерм межфазного натяжения на границе вода — гексан для исследуемых НПАВ (рис. 2, 4, 6).

Уравнение Пуазейля для расчета динамической вязкости, мПа·с:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{Q \cdot L \cdot 8}, \quad (2)$$

где  $\Delta P$  — перепад давления на участке трубы длиной  $L$ , радиусом  $R$  с расходом  $Q$ .

Для эмульсий, содержащих более 8% об. нефти, с ростом концентрации НПАВ до  $ККМ_1$  наблюдается увеличение подвижности потока (число Рейнольдса увеличивается) вследствие фактического снижения динамической вязкости (см. рис. 6). Максимум подвижности нефтяные эмульсии (эффект Томса) достигают при концентрации НПАВ близкой к  $ККМ_2$ . С увеличением концентрации НПАВ выше  $ККМ_2$  для данных нефтяных эмульсий наблюдается снижение эффекта Томса, по всей видимости связанное со структурированием раствора, приводящее к повышению вязкости и, как следствие, замедлению скорости течения потока, сопровождающегося снижением степени его турбулизации (см. рис. 6).

На основании полученных результатов можно сделать следующие научно-практические выводы:

1. Для водорастворимых высокомолекулярных полимеров с увеличением содержания нефтяной фазы в эмульсиях наблюдается снижение эффекта Томса. При содержании нефти в эмульсиях более 4–6% об. водорастворимые высокомолекулярные полимеры способствуют снижению расхода (эффект торможения) транспортируемых нефтяных эмульсий. По всей видимости, данный эффект торможения наблюдается для различных типов высокомолекулярных водорастворимых полимеров, добавляемых в нефтяные эмульсии, содержащие более 4–6% об. нефти.

2. Использование НПАВ с молекулярной массой 5000–8000 в качестве антитурбулентных добавок дает положительный эффект на нефтяных эмульсиях, содержащих более 8% нефтяной фазы. При этом эффект снижения гидравлического сопротивления с ростом числа Рейнольдса проходит через максимум и составляет 13–20%.

3. Эффективность действия НПАВ по увеличению расхода нефтяных эмульсий, содержащих более 8% нефтяной фазы, объясняется их дезмультигирующей и мицеллообразующей способностью, так как максимальные положительные эффекты наблюдаются при концентрациях НПАВ, соответствующих интервалу  $ККМ_1$ – $ККМ_2$ .

Таким образом, в работе показано, что поведение водорастворимых полимеров различной молекулярной массы и НПАВ в нефтяных эмульсиях существенно отличается от их поведения в однофазных потоках.

## Литература

1. Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов // Материалы Международной научно-практической конференции. — Казань: ФЭН, 2007. — 726 с.
2. Губин В. Е., Губин В. В. Трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. — М.: Недра, 1982. — 296 с.
3. Филлипов Г. А., Салтанов Г. А., Кукушкин А. Н. Гидродинамика и тепломассообмен в присутствии поверхностно-активных веществ. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — 184 с.
4. Мастобаев Б. Н., Шаммазов А. М., Мовсумзаде Э. М. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти. — М.: Химия, 2002. — 296 с.
5. Шарифуллин В. Н., Шарифуллин А. В., Хуснуллин Р. Р. Снижение гидравлического сопротивления в потоках прямой эмульсии // Технологии нефти и газа. — 2010. — №4. — С. 38–41.
6. Белоусов Ю. П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей. — Новосибирск.: Наука, 1986. — 168 с.
7. Рабинович Е. З., Евгеньев А. Е. Гидравлика: Учебник для вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1987. — 224 с.
8. Ребиндер П. А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ. — М.: Наука, 1973. — 248 с.
9. Седов Л. И. и др. Турбулентные течения. — М.: Наука, 1977. — 290 с.
10. Повх И. Л., Ступин А. Б. Снижение гидродинамического сопротивления добавками. — Киев-Донецк.: Высшая школа, 1987. — 184 с.

A. V. Sharifullin, V. N. Sharifullin, R. R. Khusnullin, and L. R. Baibekova

### Features of Turbulent Motion of Oil Emulsions in Presence of Polymers and Surfactants

*Mechanism of injected in oil emulsions stream water-soluble high molecular weight polymers and non-ionic surfactants (NIS) is studied, taking into account emulsion stream flow rate. It was established, that for water-soluble high molecular weight polymers Toms effect decrease with increase of oil phase content in emulsion. NIS with molecular weight 5000–8000, being used as anti-turbulent additives, give positive effect for emulsions with 8% of oil phase.*

**Key words:** *turbulence, polymers, surfactants, Toms effect, additives, oil emulsion, associates, micelles, globule, destruction, circulation.*

## Вниманию специалистов!

**И. М. Колесников**

### КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

## Расчет процесса теплоотдачи при синтезе Фишера — Тропша

И. О. Геращенко, А. Л. Лапидус

ООО «Объединенный центр исследований и разработок», г. Москва

*При конструировании реакторов Фишера — Тропша отвод образующегося тепла и поддержание нужного температурного профиля в зоне реакции является одной из наиболее важных задач. В статье представлена методика расчета теплоотдачи при синтезе Фишера — Тропша, основанная на экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке, работающей в непрерывном режиме.*

**Ключевые слова:** теплоотдача; реактор, неподвижный слой, эффективный коэффициент теплоотдачи, распределение температуры, синтез Фишера — Тропша.

### Введение

Реакторы с неподвижным слоем катализатора широко применяются в газохимии. Теплопередача в слое катализатора оказывает большое влияние на технологические параметры процессов и конструкцию реакторов

За последнее столетие было проведено большое число исследований в области оценки, расчетов и моделирования процесса теплообмена в неподвижном слое катализатора. Большинство этих исследований относятся к реакторам паровой конверсии метана [1–10], поскольку они наиболее распространены.

Число работ по исследованию теплообмена в реакторах Фишера — Тропша значительно меньше [11–15].

Многие исследователи применяют моделирование, например CFD (computational fluid dynamics) моделирование [4, 16] для расчетов теплообмена в неподвижном слое катализатора.

Несмотря на многочисленные исследования, методики расчета теплообмена в неподвижном слое катализатора далеки от совершенства. Разнообразие критериальных уравнений, предлагаемых различными исследователями для описания теплоотдачи в слое катализатора, значительно:

$$Nu = 12,5 + 0,048Re \quad [1] \quad (1)$$

$$Nu = 2,0 + 1,3Pr^{0,15} + 0,66 \cdot Re^{0,5} \quad [3] \quad (2)$$

$$Nu = 4,21 \cdot Re^{0,365} \quad [5] \quad (3)$$

$$Nu = 0,17 Re^{0,79} (Pr/0,72)^{1/3} \quad [8] \quad (4)$$

$$Nu = 0,43 \cdot Re^{0,633} \quad [9] \quad (5)$$

$$Nu = 0,217 \cdot Re^{0,765} \quad [9] \quad (6)$$

$$Nu = 0,48 \cdot Re^{0,5334} \cdot Pr^{0,333} \quad [10] \quad (7)$$

Разнообразие уравнений показывает, что процесс теплообмена в трубе, заполненной катализатором, настолько сложен и зависит от

такого числа факторов, что он не может быть описан одним уравнением.

Коэффициенты в критериальных уравнениях рассчитываются на основании экспериментальных данных, полученных на лабораторных стендах. При этом тепловой эффект реакции обычно имитируют электронагревателями, а вместо реагентной газовой смеси используют азот [11, 12]. Вместо реального катализатора в реактор загружают стеклянные, полистироловые и керамические шарики или цилиндры [5–9].

Использование в экспериментах настоящего катализатора затруднительно, поскольку фирмы-производители катализаторов неохотно отдают свои катализаторы для исследования посторонним лабораториям.

На процесс теплообмена в слое катализатора оказывает влияние множество факторов: размер и форма частиц, соотношение размера частиц и диаметра трубы, в которой находится катализатор, объемная и линейные скорости движения газа в слое катализатора и ряд других. В результате этого любая математическая модель теплообмена становится пригодной только для данной конструкции аппарата, данного типа катализатора и для сравнительно узкого диапазона параметров процесса.

Синтез Фишера — Тропша является экзотермической реакцией с тепловым эффектом 165 кДж/моль CO. При этом температурный диапазон реакции синтеза узок, при изменении температуры на 10–20°C состав получаемого в результате синтеза продукта может значительно изменяться. В случае же перегрева в зоне реакции катализатор теряет активность.

При конструировании реакторов Фишера — Тропша отвод образующегося тепла и поддержание нужного температурного профиля в зоне

реакции является одной из наиболее важных задач.

Процесс теплообмена в слое катализатора состоит из трех составляющих; кондуктивной, лучистой и конвективной.

1. Кондуктивная составляющая поддается аналитическому расчету и может быть определена по закону Фурье. Она зависит только от геометрических размеров трубы реактора, перепада температуры и коэффициента теплопроводности катализаторного слоя.

2. Лучистая составляющая, так же как и кондуктивная, поддается аналитическому расчету и может быть определена по закону Стефана — Больцмана. Она зависит от геометрических размеров трубы реактора, степени черноты катализатора и абсолютных значений температур по центру трубы и ее периферии.

3. Конвективная составляющая зависит от многих параметров, не определяется каким-то одним физическим законом и не может быть рассчитана аналитически. Эта составляющая зависит от скорости движения газа и степени турбулентности потока. Конвективная составляющая пропорциональна числу Рейнольдса в степени  $n$ .

Предлагаемые в настоящей статье расчеты теплообмена в реакторах Фишера-Тропша базируются на экспериментальных данных, полученных в процессе длительной эксплуатации лабораторного реактора Фишера — Тропша, работавшего в непрерывном режиме. Лабораторная установка была разработана в лаборатории газохимии ООО «Объединенный центр исследований и разработок». В разработке установки принимали участие зав. лабораторией газохимии А. Н. Логинова, а также сотрудники лаборатории С. А. Свицерский, В. В. Фадеев и М. Н. Михайлов. Авторы выражают вышеперечисленным научным сотрудникам свою благодарность.

Целью расчета является получение исходных данных для проектирования промышленных реакторов на основании экспериментальных данных, полученных на реакторах лабораторных.

### Краткое описание лабораторного реактора Фишера — Тропша

Реактор представляет собой кожухотрубчатый теплообменник с противоточным водяным охлаждением. Зонай реакции является труба с внутренним диаметром 25,4 мм и длиной 500 мм. По центру и периферии трубы располагаются термодатчики. Температура замерялась с помощью хромель-алюмелевых термопар, расположенных попарно на шести уровнях.

Реактор испытывался в непрерывном режиме работы в течение нескольких тысяч часов.

Катализатор — СТЮ-10 GTL, разработанный в ООО «Объединенный центр исследований и разработок».

### Оценка теплопередачи в лабораторном реакторе Фишера — Тропша

#### Исходные данные для расчетов:

- диаметр трубы реактора  $d = 25,4$  мм;
- приведенный диаметр частицы катализатора — 2,5 мм;
- длина зоны реакции  $L = 500$  мм;
- толщина стенки трубы реактора  $\delta = 2$  мм;
- рабочая температура  $t = 220^\circ\text{C} = 493$  К;
- рабочее давление  $P = 5$  атм;
- объемный расход синтез-газа  $V_{\text{ог}} = 250$  ч<sup>-1</sup>;
- соотношение  $\text{H}_2:\text{CO} = 2$ ;
- конверсия  $\text{CO}$ ,  $K_{\text{CO}} = 55,8\%$  (экспериментальные данные);
- коэффициент теплопроводности засыпки катализатора СТЮ-10GTL  $\lambda = 0,26$  Вт/м·К (экспериментальные данные);
- среднее значение перепада температуры между центральной и периферийной частью реактора  $\Delta t = 7^\circ\text{C}$  (экспериментальные данные);
- материал реактора — сталь 12X18H10T.

#### Расчет выделения тепла в реакторе.

Тепловую мощность реакции синтеза Фишера — Тропша в лабораторном реакторе можно рассчитать по формуле

$$N_{\text{ФТ}} = Q_{\text{ФТ}} \cdot V_{\text{моль CO}} \cdot K_{\text{CO}}, \quad (8)$$

где  $Q_{\text{ФТ}} = 165$  кДж/моль  $\text{CO}$  — удельное тепло реакции Фишера — Тропша;  $V_{\text{моль CO}}$  — мольный расход  $\text{CO}$ ;  $K_{\text{CO}} = 55,8\% = 0,558$  — конверсия  $\text{CO}$ .

Мольный расход  $\text{CO}$  рассчитывается по формуле

$$V_{\text{моль CO}} = \frac{L \cdot V_{\text{ог}} \pi \frac{d^2}{4}}{3 \cdot 22,4} = \frac{5 \cdot 250 \cdot 3,14 \cdot \frac{0,254^2}{4}}{3 \cdot 22,4} = 0,942 \text{ моль/ч} = 2,62 \cdot 10^{-4} \text{ моль/с}, \quad (9)$$

где  $L = 0,5$  м — длина зоны реакции;  $d = 25,4$  мм — внутренний диаметр трубы реактора;  $V_{\text{ог}}$  — объемная скорость синтез-газа в реакторе; 22,4 л — объем моля газа при нормальных условиях; 3 — сумма долей  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в синтез-газе при соотношении  $\text{H}_2 : \text{CO} = 2$ ;

$$N_{\text{ФТ}} = Q_{\text{ФТ}} \cdot V_{\text{моль CO}} \cdot K_{\text{CO}} = Q_{\text{ФТ}} \cdot \frac{L \cdot V_{\text{ог}} \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4}}{3 \cdot 22,4} \cdot K_{\text{CO}} = 165 \cdot 10^3 \cdot 2,62 \cdot 10^{-4} \cdot 0,558 = 24,1 \text{ Вт}. \quad (10)$$



Среднее значение теплового потока, отводимого через стенку трубы реактора, рассчитывается по формуле

$$q_{\text{ср}} = \frac{N_{\text{ФТ}}}{S} = \frac{24,1}{0,04} = 602,5 \text{ Вт/м}^2, \quad (11)$$

где  $S = L \cdot \pi \cdot d = 0,5 \cdot 3,14 \cdot 0,0254 = 0,04 \text{ м}^2$  — площадь боковой поверхности трубы реактора;  $N_{\text{ФТ}} = 24,1 \text{ Вт}$  — тепловая мощность реактора.

**Расчет перепада температуры на стенке трубы реактора.** Перепад температуры на стенке трубы реактора рассчитывается по закону Фурье:

$$\Delta t = q \frac{\delta}{\lambda} = 602,5 \frac{2 \cdot 10^{-3}}{18,2} = 0,066^\circ\text{C}, \quad (12)$$

где  $q = 602,5 \text{ Вт/м}^2$  — тепловой поток через стенку реактора;  $\delta = 2 \text{ мм} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  — толщина стенки трубы реактора;  $\lambda = 18,2 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$  — коэффициент теплопроводности нержавеющей стали 12Х18Н10Т [21].

Перепадом температуры на стенке трубы реактора, ввиду его малости, в дальнейших расчетах можно пренебречь.

**Расчет коэффициента теплоотдачи.** Значение коэффициента теплоотдачи в слое катализатора в трубе реактора можно рассчитать по формуле

$$\alpha_{\Sigma} = \frac{q_{\text{ср}} \cdot 2}{\Delta t_{\text{ср}}} = \frac{602,5 \cdot 2}{7} = 172 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}, \quad (13)$$

где  $q_{\text{ср}} = 602,5 \text{ Вт/м}^2$  — среднее значение теплового потока, отводимого через стенку трубы реактора;  $\Delta t = 7^\circ\text{C}$  — среднее значение перепада температуры.

Коэффициент теплоотдачи можно представить как сумму трех составляющих:

$$\alpha_{\Sigma} = \alpha_{\text{конд}} + \alpha_{\text{изл}} + \alpha_{\text{конв}}, \quad (14)$$

где  $\alpha_{\text{конд}}$  — кондуктивная составляющая;  $\alpha_{\text{изл}}$  — лучистая составляющая;  $\alpha_{\text{конв}}$  — конвективная составляющая.

**Кондуктивная составляющая** определяется коэффициентом теплопроводности засыпки катализатора и геометрическими размерами поперечного сечения трубы реактора, и рассчитывается по закону Фурье:

$$\alpha_{\text{конд}} = \frac{2\lambda}{d} = \frac{2 \cdot 0,26}{2,54 \cdot 10^{-2}} = 20,5 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}, \quad (15)$$

где  $\lambda = 0,26 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$  — коэффициент теплопроводности засыпки катализатора СТЮ-10 GTL. Коэффициент теплопроводности был измерен на установке ИТ-7С [23].

Кондуктивная составляющая зависит только от диаметра трубы реактора и коэффициента

теплопроводности катализатора, параметры синтез-газа и скорость его движения на нее не влияют.

**Лучистая составляющая** рассчитывается по закону Стефана — Больцмана:

$$\alpha_{\text{изл}} = \sigma_0 \cdot \varepsilon \cdot (T_2^4 - T_1^4) / \Delta t = 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 0,8 \cdot (500^4 - 493^4) / 7 = 22,2 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}, \quad (16)$$

где  $\varepsilon = 0,8$  — степень черноты катализатора [22];  $\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}^4$  — постоянная Стефана — Больцмана;  $T_1 = 493 \text{ К}$ ,  $T_2 = T_1 + \Delta t = 500 \text{ К}$  — значение температур (по шкале Кельвина) по периферии и центру трубы реактора, соответственно.

**Конвективная составляющая теплоотдачи** рассчитывается по экспериментальным данным вычитанием кондуктивной и лучистой составляющей из общего коэффициента теплоотдачи:

$$\alpha_{\text{конв}} = \alpha_{\Sigma} - (\alpha_{\text{конд}} + \alpha_{\text{изл}}) = 172 - (20,5 + 22,2) = 129,3 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}. \quad (17)$$

Доли от общего значения теплопередачи различных ее составляющих для лабораторного реактора длиной 0,5 м следующие:  $\alpha_{\text{конв}}$  — 75%;  $\alpha_{\text{конд}}$  — 12%;  $\alpha_{\text{изл}}$  — 13%.

Зависимость конвективной составляющей теплопередачи в слое катализатора от скорости движения в нем газа можно определить из уравнения Ранца и Маршалла [16]

$$\text{Nu} = 2 + 0,6 \cdot \text{Re}^{0,5} \cdot \text{Pr}^{0,333}, \quad (18)$$

где  $\text{Nu} = \alpha \cdot d_p / \lambda_c$  — критерий Нуссельта;  $\text{Pr} = \mu / \rho \cdot \alpha$  — критерий Прандтля.

У газов критерий Прандтля с изменением температуры практически не меняется и составляет для двухатомных газов  $\text{Pr} = 0,72$ , для трёх- и многоатомных —  $0,75 \leq \text{Pr} \leq 1$  [18];  $\text{Re} = \rho \cdot u \cdot d_p / \mu$  — критерий Рейнольдса.

Конвективная составляющая теплоотдачи определяется по формуле

$$\alpha = \frac{\text{Nu} \cdot \lambda}{d}. \quad (19)$$

Как видно из уравнений (18) и (19), при изменении линейной скорости течения синтез-газа в реакторе, величина конвективной составляющей теплоотдачи будет меняться прямо пропорционально изменению линейной скорости газа в степени 0,5. Линейная скорость течения газа имеет прямую пропорциональную зависимость от величины объемной скорости и длины трубы реактора. При этом кондуктивная и лучистая составляющие теплоотдачи при изменении скорости течения газа в реакторе не изменяются.



**Расчет теплоотдачи для реакторов с различной длиной зоны реакции при различных значениях объемных скоростей**

Расчет теплоотдачи для реакторов различной длины, работающих при различных объемных скоростях, производится на основании предположения о том, что кондуктивная и лучистая составляющие независимы от скорости движения газа в реакторе, а конвективная составляющая пропорциональна величине линейной скорости течения газа в реакторе в степени 0,5.

Тогда коэффициент теплоотдачи для трубы реактора длиной  $X$  метров, работающего при объемной скорости  $Y$  ч<sup>-1</sup>, можно будет рассчитать по формуле

$$\alpha_{\Sigma X} = \alpha_{\text{конв}} \left( \frac{V_y \cdot L_x}{V_{250} \cdot L_{0,5}} \right)^{0,5} + (\alpha_{\text{конд}} + \alpha_{\text{изл}}), \quad (20)$$

где  $V_y$  — объемная скорость;  $L_x$  — длина трубы реактора;  $V_{250} = 250$  ч<sup>-1</sup>;  $L_{0,5} = 0,5$  м — длина трубы лабораторного реактора.

В табл. 1 представлены данные расчета коэффициента теплоотдачи для различных значений длины трубы реактора и объемной скорости.

Поскольку с увеличением скорости движения газа в реакторе конвективный теплообмен возрастает, а кондуктивный и лучистый не изменяются, то доля каждой из составляющих теплоотдачи меняется.

В табл. 2 представлены данные о процентном соотношении конвективной составляющей теплопередачи и суммы кондуктивной и лучистой составляющих для реакторов с различной длиной труб при различных значениях объемной скорости.

Данные, представленные в табл. 2, показывают, что в промышленных реакторах Фишера — Тропша (длина труб 8 м и более и объемная скорость подачи сырья более 1000 ч<sup>-1</sup>) суммарное значение кондуктивной и лучистой составляющих теплоотдачи незначительно (4% и менее). Следовательно, в этих условиях теплопроводность катализатора не оказывает заметного влияния на отвод теплоты реакции.

В последнее десятилетие некоторые исследователи пытались создать высокопроизводительные катализаторы Фишера — Тропша, добавляя в носитель катализатора высокотеплопроводные добавки с целью увеличения теплопроводности катализатора [19, 20].

Повысить производительность катализатора за счет увеличения его теплопроводности, естественно, не удалось, поскольку это теоретически невозможно.

Для повышения теплоотдачи в два раза, за счет увеличения теплопроводности катализатора, в промышленном реакторе с длиной труб 10 м при объемной скорости 1000 ч<sup>-1</sup> пришлось бы увеличить теплопроводность катализатора в 55 раз, что невозможно достичь за счет любых высокотеплопроводных добавок.

**Табл. 1. Расчетные значения коэффициентов теплоотдачи  $\alpha_{\Sigma}$  (Вт/м<sup>2</sup>·К)**

$V_{об}, \text{ч}^{-1}$	Длина трубы реактора, м					
	Лабораторные реакторы			Промышленные реакторы		
	0,5	1	2	8	10	15
250	172	182,3	302,3	560,9	622	752
500	182,3	302,3	410	775	861,5	1045,3
750	267,7	372	491	939,5	1045,3	1270,3
1000	302,3	410	560,9	1078	1200,2	1460
1250	332,8	453,2	622	1200,2	1336	1627,3
1500	372	491	677	1310,6	1460	1778,4

**Табл. 2. Процентные соотношения составляющих частей теплообмена  $\alpha_{\text{конв}} : (\alpha_{\text{конд}} + \alpha_{\text{изл}})$**

$V_{об}, \text{ч}^{-1}$	Длина трубы реактора, м					
	Лабораторные реакторы			Промышленные реакторы		
	0,5	1	2	8	10	15
250	75 : 25	76 : 24	85,6 : 14,4	92,2 : 7,8	93 : 7	94,2 : 5,8
500	76 : 24	85,6 : 14,4	89,3 : 10,7	94,4 : 5,6	95 : 5	95,8 : 4,2
750	83,7 : 16,3	88 : 12	91,1 : 8,9	95,4 : 4,6	95,8 : 4,2	96,6 : 3,4
1000	85,6 : 14,4	89,3 : 10,7	92,2 : 7,8	96 : 4	96,4 : 3,6	97 : 3
1250	87 : 13	90,4 : 9,6	93 : 7	96,4 : 3,6	96,7 : 3,3	97,3 : 2,7
1500	88 : 12	91,1 : 8,9	93,5 : 6,5	96,7 : 3,3	97 : 3	97,5 : 2,5

Табл. 3. Расчетные значения тепловых потоков и усредненного перепада температуры в зоне реакции при различных значениях объемной скорости подачи сырья и длине труб реактора

	$V_{об}, ч^{-1}$					
	250	500	750	1000	1250	1500
$N_{фТ}/м, Вт/м$	48,2	96,4	144,6	192,8	241,0	289,2
$q_{ср}, Вт/м^2$ $S = 0,08 м^2/м$	602,5	1205,0	1807,5	2410,0	3012,5	3615,0
$\Delta t, ^\circ C$ , при длине труб реактора, м:						
0,5	7	13,2	13,5	16	18,1	19,4
1	6,6	7,9	9,7	11,8	13,3	14,7
2	4	5,9	7,4	8,6	6	10,7
8	2,1	5,4	3,8	4,5	5	5,5
10	1,9	2,9	3,5	4	4,5	5
15	1,6	2,3	2,8	3,3	3,7	4

Процесс синтеза Фишера — Тропша чувствителен к температурным перепадам в слое катализатора. Реактор Фишера — Тропша должен быть спроектирован таким образом, чтобы перепад температуры в зоне реакции не превышал максимально допустимого значения, определяемого для конкретного катализатора экспериментальным путем.

В табл. 3 представлены расчетные значения тепловых потоков, снимаемых с труб реакторов, и усредненного перепада температур между центральной и периферийной областями зоны реакции в зависимости от объемной скорости подачи сырья и длины труб реактора.

Тепловая мощность реактора рассчитывается по формуле (20), а тепловой поток по формуле (11). Усредненный перепад температур рассчитывается по формуле

$$\Delta t = \frac{2 \cdot q_{ср}}{\alpha_{\Sigma}}, \quad (21)$$

где  $q_{ср}$  — среднее значение теплового потока;  $\alpha_{\Sigma}$  — суммарный коэффициент теплоотдачи (см. табл. 1)

Как видно из табл. 3, для лабораторного реактора Фишера — Тропша с длиной трубы 0,5 м при объемных скоростях более 250 ч<sup>-1</sup> усредненный перепад температуры в слое катализатора становится недопустимо большим.

Промышленный реактор с длиной трубы 10 м и более может работать с объемными скоростями свыше 1000 ч<sup>-1</sup>.

При проектировании промышленных реакторов Фишера — Тропша по экономическим и аэродинамическим соображениям желательно использовать трубы с максимально возможным внутренним диаметром.

Расчет максимально допустимого диаметра трубы реактора может быть осуществлен

с использованием предложенной в настоящей работе методикой.

Путем подстановки уравнений (9) и (10) в уравнение (12) получаем формулу для расчета максимально допустимого диаметра труб реактора Фишера — Тропша:

$$d = \frac{\Delta t_{\max} \cdot 6 \cdot 22,4}{Q_{фТ} \cdot V_{об} \cdot K_{CO}} \alpha_{\Sigma}, \quad (22)$$

где  $\alpha_{\Sigma}$  — коэффициент теплоотдачи (см. уравнение (18) и табл. 1);  $\Delta t_{\max}$  — максимально допустимый усредненный перепад температуры при синтезе Фишера — Тропша для применяемого катализатора.

В табл. 4 представлен расчет максимального диаметра труб промышленных реакторов Фишера — Тропша при различной длине труб и различной объемной скорости подачи сырья для  $\Delta t_{\max} = 5^\circ C$ . Величина максимально допустимого перепада температуры должна определяться экспериментальным путем для каждого конкретного катализатора.

### Выводы

При проектировании промышленных реакторов Фишера — Тропша нужно стремиться к увеличению длины труб реактора, поскольку

Табл. 4. Результаты расчета максимальных диаметров (мм) труб реактора Фишера — Тропша

$V_{об}, ч^{-1}$	Длина трубы реактора, м		
	8	10	15
250	74	82	100
500	51	57	67
750	41	46	56
1000	35,5	39,6	48
1250	31,7	35	43
1500	28,8	32	39

это позволяет работать при больших объемных скоростях подачи сырья, с большей производительностью и применять трубы реактора с большим диаметром.

При длине труб реактора 8 м и более и объемных скоростях более  $1000 \text{ ч}^{-1}$  значения кондуктивной и лучистой составляющих теплоотдачи незначительны (менее 4%), и ими при расчетах можно пренебрегать.

Высокотеплопроводные добавки в носитель катализатора, в частности алюминиевые чешуйки или углеграфитовые волокна, на теплообмен в промышленных реакторах Фишера — Тропша влияния практически не оказывают.

Предлагаемая методика расчета позволяет рассчитывать максимальный диаметр труб реактора Фишера — Тропша, исходя из максимально допустимого для данного катализатора перепада температур в зоне реакции.

#### Литература

1. De Wasch A. P., Froment G. F. Heat transfer in packed beds // Chemical Engineering Science. — 1972. — V. 27. — P. 567–576.
2. Wang Z. L., Ding Y. L., Ghadiri M. Flow of a gas–solid twophase mixture through a packed bed // Chemical Engineering Science. — 2004. — V. 59. — P. 3071–3079.
3. Kramers H. Physica. — 1964. -V. 12. — P. 61.
4. Dongsheng Wen, Yulong Ding. Heat transfer of gas flow through a packed beds // Chemical Engineering Science. — 2006. — V. 61. — P. 3532 – 3542.
5. Calderbank P. H., Pogorski L. A. Heat transfer in packed beds // Transactions of Institution of Chemical Engineering. — 1957. — V. 35. — P. 195–207.
6. Yagi S., Kunii D. Studies on heat transfer near wall surfaces in packed beds // Journal of American Institute of Chemical Engineers. — 1960. — V. 1. — P. 97–104.
7. De Wasch A. P., Froment G. F. A two dimensional heterogeneous model for fixed bed catalytic reactors // Chemical Engineering Science. — 1971. — V. 26. — P. 629–634.
8. Li C. H., Finlayson B. A. Heat transfer in packed beds—a reevaluation // Chemical Engineering Science. — 1977. — V. 32. — P. 1055–1066.
9. Demirel Y., Sharma R. N., Al-Ali H. H. On the effective heat transfer parameters in a packed bed // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2000. — V. 43. — P. 327–332.
10. Towler G., Sinnott R. Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design. Publisher: Butterworth-Heinemann (December 10, 2007).
11. Xiaowei Zhu, Hildebrandt D. and Glasser D. A Study of Radial Heat Transfer in a Tubular Fischer-Tropsch Synthesis Reactor. Center of Material and Process Synthesis, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa. 2010. <http://aiche.confex.com/aiche/s10/webprogram/Paper175968.html>.
12. Jess A. Kern C. Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis // Chem. Eng. Technol. — 2009. — V. 32. — N. 8. — P. 1164–1175.
13. Sie S. T., Krishna R. Fundamentals and selection of advanced Fischer–Tropsch reactors // Applied Catalysis A: General. — 1999. — V. 186. — P. 55–70.
14. Tonkovich A. L., Mazanec T., Jarosch K. et al. Improved Fischer-Tropsch Economics Enabled by Microchannel Technology [http://www.velocys.com/docs/Microchannel\\_FT\\_White\\_Paper\\_Sep08.pdf](http://www.velocys.com/docs/Microchannel_FT_White_Paper_Sep08.pdf).
15. Dixon A. G., Nijemeisland V. CFD Simulation of Reaction and Heat Transfer Near the Wall of a Fixed Bed // International Journal of Reactor Engineering. — 2003. — V. 1. 1: A22.
16. Mahesh N. S., Mendonca J., Muralidhara M. K. et al. Modeling of droplet dynamic and thermal behaviour during spray deposition // Bull. Mater. Sci. — April 2003. — V. 26. — N. 3. — P. 355–364.
17. Towler G., Sinnott R. Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design. Chemical Engineering Design: Butterworth-Heinemann (December 10, 2007).
18. Физическая энциклопедия. [http://femto.com.ua/articles/part\\_2/3057.html](http://femto.com.ua/articles/part_2/3057.html).
19. Мордкович В. З. и др. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ его получения. Приоритет РФ № 2006146573 (27.12.06)
20. Мордкович В. З. и др. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ его получения. Приоритет РФ № 2006146576 (27.12.06)
21. <http://www.kmcentr.ru/12X18H10T.htm>
22. <http://www.temperatures.ru/sprav/sprav2.php?page=6>
23. ДСТУ Б В. 2. 7–105–2000 (ГОСТ 7076–99) Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.

I. O. Geraschenko, A. L. Lapidus

#### Heat Transfer Calculation in Fischer–Tropsch Synthesis

*One of the most important challenges in construction of Fischer–Tropsch reactors is heat withdrawal and correct temperature maintenance in the reaction zone. The article represents the heat output calculation method in Fischer–Tropsch synthesis, based on experimental data derived from a continuous mode laboratory-scale plant.*

**Key words:** heat transfer, reactor, fixed bed, effective thermal conductivity, temperature distribution, Fischer–Tropsch synthesis.

## Параметрические уравнения для изменения свойств газоконденсатов и топлив

С. И. Колесников, И. М. Колесников, А. С. Овчарова  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*Параметрические уравнения являются важными научными и практическими математическими инструментами для определения свойств исходного сырья и продуктов, которые выделяются из него первичными методами переработки. Авторами разработаны параметрические уравнения на основе параметрического и математического дифференциально-интегрального методов.*

**Ключевые слова:** плотность, температура застывания, цетановое число, дизельное топливо, газовый конденсат, химический состав.

### Связь между плотностью и кинематической вязкостью узких фракций газового конденсата валанжинской залежи

Вязкость определяет текучесть жидкостей, что отражается соотношением

$$\varphi = \frac{1}{\eta}, \quad (1)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость.

Жидкости, в том числе и углеводородные, структурированы. Тип структуры жидкости определяет ее плотность. Для перемещения слоев жидкости при приложении к ним возмущения необходимо разрушать структуру и преодолевать трение между собой слоев жидкости. Следовательно, кинематическая вязкость фракций газового конденсата и их плотность связаны между собой функцией

$$v = f(\rho). \quad (2)$$

Кривая для этой функции, построенная на основе экспериментальных данных, приведена на рис. 1. Можно отметить, что первая произво-

дная от кинематической вязкости по относительной плотности выше нуля:

$$\frac{\partial v}{\partial \rho} > 0. \quad (3)$$

Кинематическая вязкость фракции зависит от природы газового конденсата, структуры жидкости, плотности. Параметрическое выражение зависимости будет иметь форму

$$\frac{\partial v}{\partial \rho} = k \cdot f(\rho, v, M_{cp}). \quad (4)$$

Начиная с узкой фракции конденсата 230–250°C наблюдается значительное увеличение кинематической вязкости. По-видимому, это связано с появлением непрочной пространственной решётки. Фракции, выкипающие при меньших температурах, проявляют свойства ньютоновских жидкостей, а в более высококипящих фракциях проявляются свойства структурированных жидкостей.

Функцию, описывающую кривую, приведённую на рис. 1, можно выразить уравнением

$$\frac{\partial v}{v} = \frac{a}{\rho^2} \cdot \partial \rho. \quad (5)$$

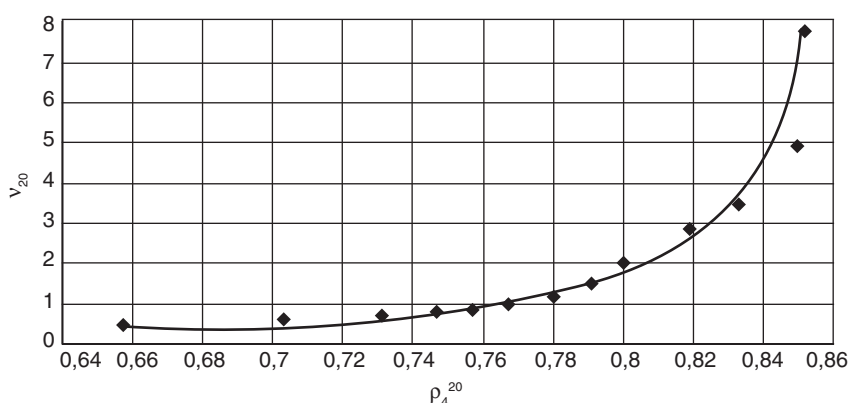


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости узких фракций газового конденсата от плотности

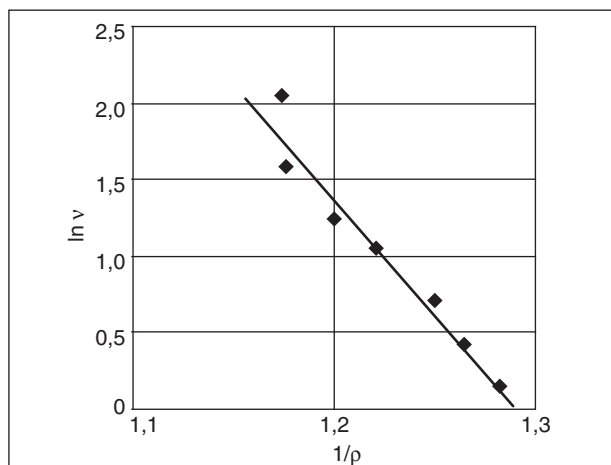


Рис. 2. Анаморфоза уравнения (6)

Беря неопределённый интеграл, получим уравнение

$$\ln v = -\frac{a}{\rho} + b, \quad (6)$$

где  $a$  — константа, отражающая ньютоновскую вязкость;  $b$  — константа, отражающая вязкость структурированной жидкости.

По данным рис. 1 строим анаморфозу в координатах  $\ln v - 1/\rho$ . Эта анаморфоза представлена на рис. 2 прямой, что отражает аддитивность уравнения (6) опытной зависимости.

Уравнение математической модели для кривой на рис. 2 будет вида

$$\ln v = -\frac{8,07}{\rho_4^{20}} + 10,57. \quad (7)$$

Это уравнение позволяет рассчитать кинематическую вязкость целевых фракций газового конденсата, если известны их плотности, что важно при определении оптимальных условий перегонки газового конденсата. Для расчёта ректификационных колонн и числа теоретических тарелок в ней необходимо иметь численные значения молекулярных масс узких фракций для газового конденсата.

### Связь между плотностью и средней молекулярной массой узких фракций газового конденсата валанжинской залежи

С увеличением относительной плотности узких фракций конденсата их средняя молекулярная масса закономерно повышается. Это связано, во-первых, с увеличением числа атомов углерода в молекулах, во-вторых, с увеличением сил межмолекулярного взаимодействия, в-третьих, с появлением непрочной структуры в узких фракциях газового конденсата, начиная с фракции 230–250°C. Экспериментальная зависимость  $M_{cp} = f(\rho_4^{20})$  приведена на рис. 3.

Слабоэкспоненциальный рост средней молекулярной массы фракций с увеличением плотности можно отобразить уравнением

$$\frac{\partial M_{cp}}{M_{cp} + 1} = k_3(\rho + 1)^{-2} \partial \rho. \quad (8)$$

Интегрируем это уравнение в интервалах от  $M_{cp,0}$  до  $M_{cp}$  и от  $\rho_0$  до  $\rho$ :

$$\int_{M_{cp,0}}^{M_{cp}} \frac{\partial M_{cp}}{M_{cp} + 1} = k_3 \int_{\rho_0}^{\rho} (\rho + 1)^{-2} \partial \rho. \quad (9)$$

Получаем следующую формулу:

$$\ln \frac{M_{cp} + 1}{M_{cp,0} + 1} = k_3 \left( \frac{1}{\rho_0 + 1} - \frac{1}{\rho + 1} \right). \quad (10)$$

Промежуточные результаты расчетов по уравнению (10) представлены в табл. 1.

Таким образом, математическое выражение зависимости  $M_{cp} = f(\rho_4^{20})$ :

$$\ln \frac{M_{cp} + 1}{M_{cp,0} + 1} = 16,7 \cdot \left( \frac{1}{\rho_0 + 1} - \frac{1}{\rho + 1} \right). \quad (11)$$

Из данных табл. 1 следует, что константа для расчёта молекулярной массы узких фракций получена с удовлетворительным постоянством и уравнение (11) адекватно экспериментальной зависимости для широких интервалов изменения плотности.

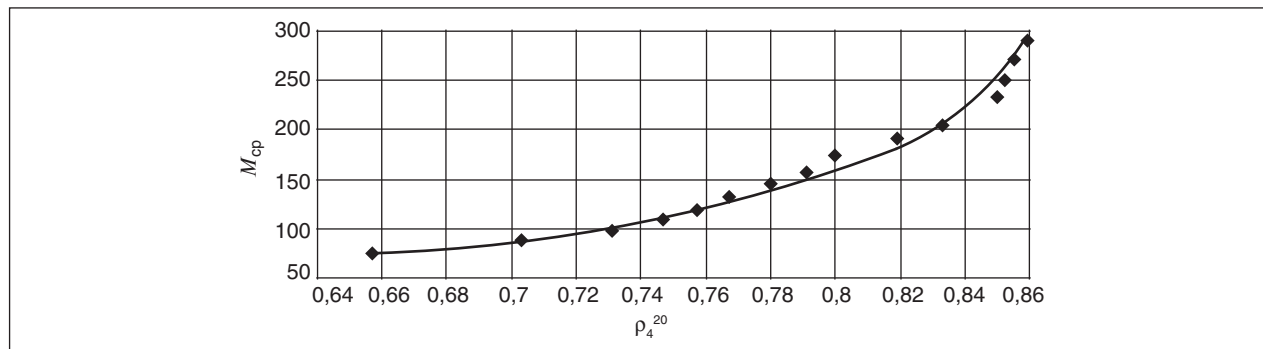


Рис. 3. Зависимость средней молекулярной массы узких фракций газового конденсата от плотности

Табл. 1. Вспомогательная таблица для расчета константы  $k_3$

Пределы выкипания фракции, °С	$\rho$	$M_{cp}$	$\ln \frac{M_{cp}+1}{M_{cp,0}+1}$	$\frac{1}{\rho_0+1} - \frac{1}{\rho+1}$	$k_3$	$k_{3,cp}$
н.к.–62	$\rho_0=0,657$	$M_{cp,0}=75,2$				
85–100	0,731	97,5	0,257	0,016	16,1	16,7
120–140	0,757	119,3	0,457	0,034	13,4	
160–180	0,780	144,6	0,648	0,042	15,4	
200–230	0,800	174,2	0,833	0,048	17,4	
280–300	0,850	232,4	1,119	0,063	17,8	
340–360	0,859	290,3	1,341	0,066	17,1	

**Связь между кинематической вязкостью и средней молекулярной массой узких фракций газового конденсата валанжинской залежи**

Кинематическая вязкость отражает способность слоёв жидкости перемещаться относительно друг друга под воздействием приложенной силы. По экспериментальным данным была построена кривая зависимости средней молекулярной массы фракций газового конденсата от вязкости, приведенная на рис. 4.

Из представленной закономерности следует, что при  $M_{cp} = 80–200$  слои жидкости смещаются относительно легко, а затем крупные разветвленные молекулы начинают тормозить перемещение слоев. Это связано со стерическими факторами и более значительным межмолекулярным взаимодействием. Дифференциальное уравнение зависимости  $M_{cp} = f(v)$  целесообразно представить в форме

$$\frac{\partial M_{cp}}{M_{cp}} = k_4 \frac{\partial v}{v}. \quad (12)$$

Интегрируем в интервалах от  $M_{cp,0}$  до  $M_{cp}$  и от  $v_0$  до  $v$ :

$$\int_{M_{cp,0}}^{M_{cp}} \partial \ln M_{cp} = k_4 \int_{v_0}^v \partial \ln v. \quad (13)$$

Математическое выражение зависимости  $M_{cp} = f(v)$ :

$$\ln \frac{M_{cp}}{M_{cp,0}} = k_4 \cdot \ln \frac{v}{v_0}. \quad (14)$$

В результате обработки экспериментальных данных по уравнению (14) получена математическая модель в таком виде:

$$\ln \frac{M_{cp}}{M_{cp,0}} = 0,53 \cdot \ln \frac{v}{v_0}. \quad (15)$$

Это уравнение позволяет по известной вязкости фракции газового конденсата рассчитать текущее значение  $M_{cp}$ . Это позволяет контролировать величины молекулярных масс, полученных для узких фракций по плотности.

**Связь между температурой застывания и плотностью дизельных фракций газовых конденсатов**

Вырабатываемые на малогабаритных установках дизельные топлива характеризуются

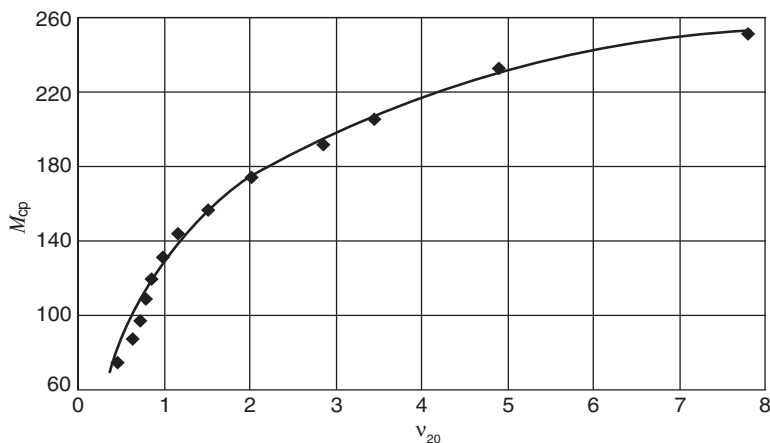


Рис. 4. Зависимость средней молекулярной массы узких фракций газового конденсата от их кинематической вязкости



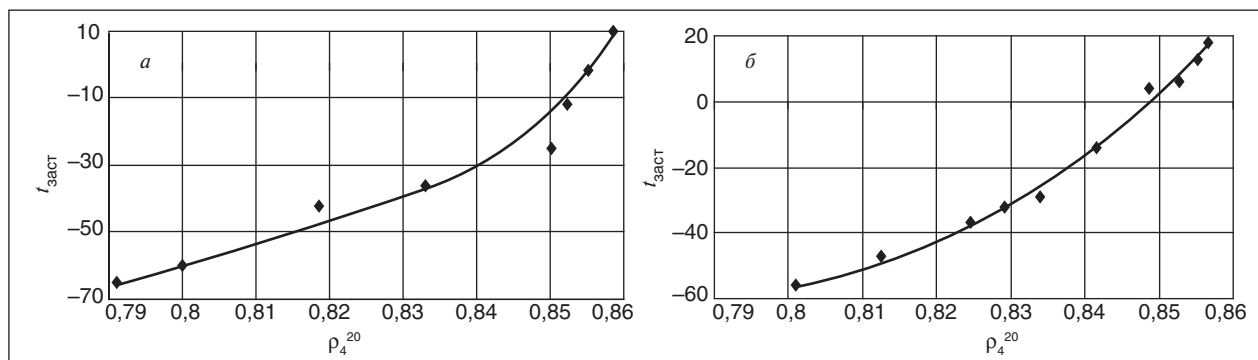


Рис. 5. Зависимость температуры застывания ДТ: а — валанжинской залежи; б — ачимовской залежи

основными эксплуатационными параметрами: цетановым числом, температурой застывания, концом кипения узких фракций, плотностью, температурой фильтруемости, химическим составом, средней температурой кипения. Эти параметры связаны между собой закономерностями, для которых также можно создать математические описания.

Температура застывания является одним из важных параметров, определяющим прокачиваемость дизельного топлива при низких температурах, а температура фильтруемости отражает способность топлива к «забивке» фильтров. Температура застывания является функцией от величины плотности дизельной фракции, что показано на рис. 5.

Форма полученных кривых позволяет представить дифференциальное уравнение в линейно-квадратичном виде:

$$\frac{dT_3}{T_3} = k_4 \rho^2 d\rho. \quad (16)$$

Интегрируем это уравнение в интервалах от  $t_0$  до  $t$  и от  $\rho_0$  до  $\rho$ :

$$\ln \frac{T_3}{T_{3,0}} = k_4 \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right). \quad (17)$$

Расчет константы  $k_4$  проводится по данным рис. 5 (приведен в табл. 2).

Математическое описание кривой на рис. 5, а, имеет вид

$$\ln \frac{T_3}{208} = 2,48 \left( \frac{1}{0,791} - \frac{1}{\rho} \right). \quad (18)$$

С помощью этого уравнения можно по плотности оценить температуру застывания  $T_3$  дизельного топлива. Для кривой на рис. 5, б, константа возрастает в 1,04 раза. Следовательно, константа  $k_4$  зависит от природы (химического состава) дизельной фракции, но эта зависимость очень слабая.

#### Связь цетанового числа с химическим составом дизельной фракции

Цетановое число (ЦЧ) является одним из основных эксплуатационных параметров дизельного топлива. Оно определяет воспламеняемость топливно-воздушных смесей (ТВС) в цилиндрах дизельного двигателя, необходимую степень сжатия этой смеси, конструктивные особенности двигателя. С повышением ЦЧ растет полнота сгорания дизельного топлива в ТВС, снижается выброс CO, несгоревших углеводородов, бенз( $\alpha$ )-пирена, сажевых частиц.

Табл. 2. Вспомогательная таблица для расчета константы  $k_4$

$T_{3,0}$	$T_3$	$\ln \frac{T_3}{T_{3,0}}$	$\rho$	$\frac{1}{\rho}$	$\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho}$	$k_{4,сп}$
			$\rho_0=0,791$	$\frac{1}{\rho_0} = 1,264$		
208	213	0,024	0,800	1,25	0,014	2,48
	231	0,104	0,817	1,22	0,042	
	237	0,130	0,833	1,20	0,044	
	248	0,175	0,850	1,176	0,088	
	261	0,223	0,852	1,173	0,091	
	271	0,264	0,855	1,168	0,096	
	283	0,307	0,858	1,165	0,99	

Табл. 3. Проверка уравнения для расчета ЦЧ на адекватность

ПрУВ	НфУВ	АрУВ	ЦЧ		ΔЦЧ
			опытное	расчетное	
73	16	15	55,2	54,54	0,66
69	13	19	48,3	48,98	0,68
66	12	22,5	45,0	44,95	0,05

Численные величины ЦЧ прямогонных дизельных фракций газовых конденсатов, нефтей и их смесей зависят от соотношения классов углеводородов. В прямогонных дизельных фракциях содержатся нормальные и изопарафиновые (*n*- и *i*-ПрУВ), нафтеновые (НфУВ) и ароматические (АрУВ) углеводороды. В дизельных топливах, полученных вторичной переработкой, могут содержаться также олефиновые (ОлУВ) углеводороды. В дизельном топливе *n*-ПрУВ и НфУВ повышают, а АрУВ и ОлУВ понижают цетановое число.

Создание математической модели для расчета ЦЧ для узкого интервала изменения хими-

ческого состава дизельной фракции является важной задачей. Уравнение должно отражать вклад классов углеводородов в изменение ЦЧ и позволять определять его с достаточной точностью.

Для расчета цетановых чисел дизельных фракций в интервале значений 50–55 единиц предлагается уравнение:

$$\text{ЦЧ} = 0,77\text{ПрУВ} + 0,28\text{НфУВ} - 0,41\text{АрУВ}. \quad (19)$$

Адекватность этого уравнения подтверждается данными, приведенными в табл. 3.

Из табл. 3 можно отметить, что уравнение адекватно описывает опытное изменение ЦЧ с изменением химического состава дизельного топлива. Представленные выше уравнения отражают научный подход к объяснению закономерностей изменения свойств широких фракций углеводородов. Они позволяют проводить интерполяцию и экстраполяцию свойств углеводородных фракций.

S. N. Ovcharov, S. I. Kolesnikov, I. M. Kolesnikov, A. S. Ovcharov, A. S. Ovcharova

### Parametric Equations for Gas Condensates and Fuels Properties Measuring

*Parametric equations are important scientific and practical mathematic instruments for determination of properties of feedstock and products of its primary processing. Parametric equations, based on parametric and mathematic incremental-integrated methods, were developed.*

**Key words:** density, pour point, cetane number, diesel fuel, gas condensate, chemical composition.

## 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.**

**А. М. Данилов**

### ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

## Квантово-химический расчет молекулы нефтяного асфальтена (восстановительный агент)

Е. В. Кочегина, И. А. Пустолайкина, К. Э. Жунусова,  
А. А. Мухтар, З. С. Халикова  
Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,  
г. Караганда, республика Казахстан

*Проведены исследования процесса обжига лисаковского гравитационно-магнитного концентрата в присутствии жидкого углеводорода (гудрон), который использовали в качестве восстановителя. Показано, что в процессе термической обработки происходит каталитическая деструкция органической массы гудрона с образованием активного оксида углерода и водорода. Источником активного водорода служат пары воды, а также различные радикалы ( $\text{CH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ), которые выполняют роль восстановителя при рекомбинации железного радикала.*

*Квантово-химические расчеты показали, что при термической обработке происходит рекомбинация радикала нефтяного асфальтена с железом. Также рассчитаны распределение зарядовой плотности нефтяного асфальтена с оптимизацией геометрии в полуэмпирическом приближении и место, где возможен отрыв атома водорода от молекулы нефтяного асфальтена.*

**Ключевые слова:** лисаковский гравитационно-магнитный концентрат, нефтяной асфальтен, восстановительный агент, деструкция.

С целью подтверждения теоретической концепции восстановления лисаковского гравитационно-магнитного концентрата (ЛГМК) в присутствии углеводородного восстановителя проведены квантово-химические расчеты. Сложность и разнообразие химического строения смолисто-асфальтеновых веществ затрудняют появление единых взглядов на строение структурных единиц, содержащихся в усредненном нефтяном продукте. Однако наглядность в представлении экспериментальных данных и необходимость теоретических выводов приводит к необходимости построения гипотетических моделей молекул смол и асфальтенов. Так, Сергиенко [1], Хиллмен и Барнетт [2], основываясь на молекулярной массе, элементном анализе и структурно-групповых характеристиках, предложили следующие модели молекул смол и асфальтенов (рис. 1).

Нефтяные асфальтены представляются плоскими структурными единицами, содержащими ароматические, алициклические кольца, имеющие заместители. Эти структурные единицы ассоциируют в частицы таким образом, что плоскости, образованные ароматическими атомами углерода, подходят друг к другу на расстояние 0,35–0,37 мкм, в то время как алифатические цепи отстоят друг от друга на 0,55–0,60 мкм. Такие частицы, имеющие, следовательно, в небольшой степени кристаллический характер, в свою очередь, ассоциируют, образуя коллоидную мицеллу [3].

В качестве исходной модели восстановительного агента мы использовали молекулу нефтяного асфальтена, которая составляет органическую основу тяжелой части гудрона. На рис. 2 показана структурная формула молекулы нефтяного асфальтена.

Для определения электронной структуры молекулы нефтяного асфальтена нами были выполнены квантово-химические расчеты с полной оптимизацией всех геометрических параметров частицы в рамках полуэмпирического приближения AM1 RHF, входящего в квантово-химический пакет Gaussian-2003. Выбор полуэмпирического метода AM1 обусловлен тем, что молекула нефтяного асфальтена состоит из 85 атомов, 43 из которых являются тяжелыми, и валентный базис для этой частицы включает 109 АО, то есть расчетная структура является достаточно большой по размеру и для ее расчета требуются значительные затраты машинного времени. Полуэмпирический метод AM1 является одним из наиболее точных полуэмпирических методов квантово-химического расчета, применяется для вычисления электронной структуры, оптимизации геометрии, расчета полной энергии и теплот образования органических молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы. В то же время данный метод позволяет сократить время расчета и получить достаточно корректные энергетические и геометрические параметры исследуемой структуры.

В табл. 1 представлено распределение зарядовой плотности в молекуле нефтяного

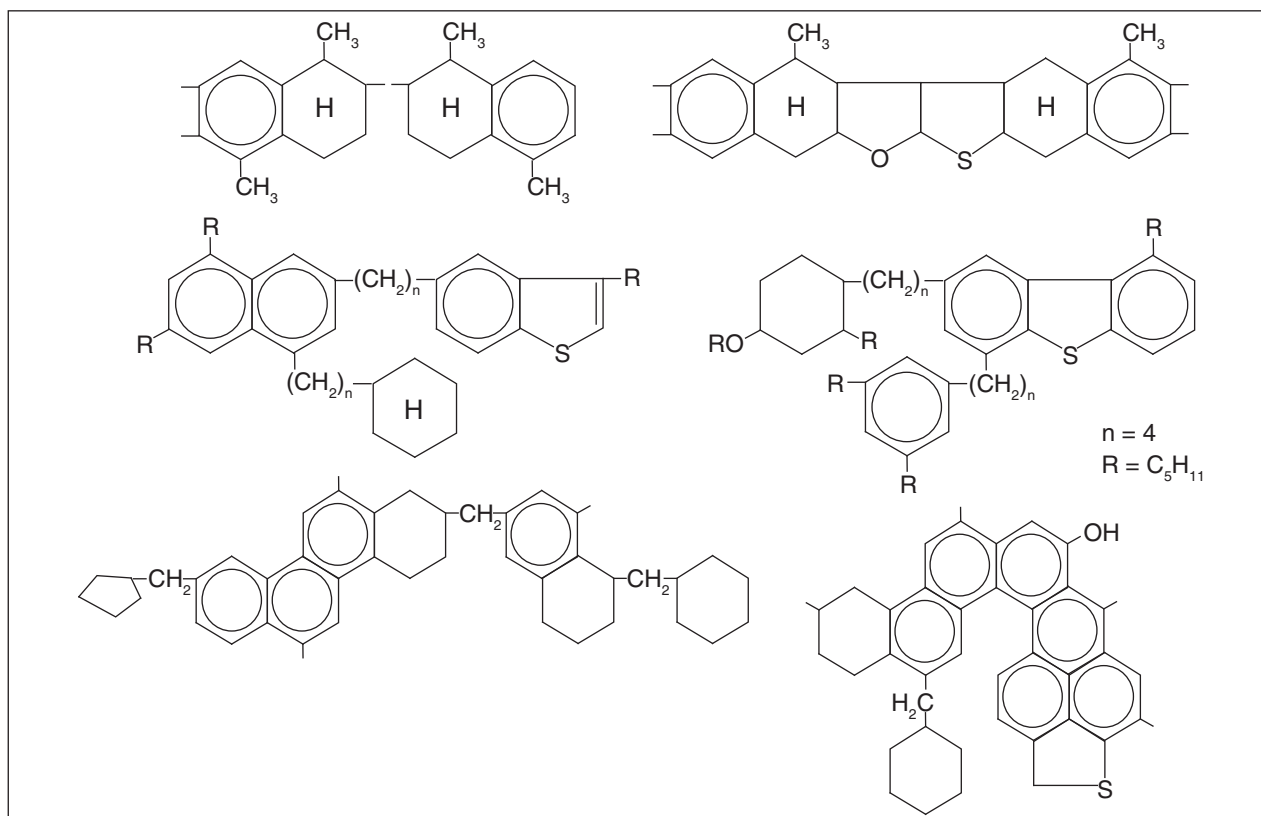


Рис. 1. Модели молекул смол и асфальтенов

асфальтена. Результаты расчетов показали распределение зарядовой плотности в свободном состоянии на атоме полиароматической части молекулы.

В результате оптимизации геометрии была получена структура молекулы нефтяного асфальтена, представленная на рис. 3. Нумерация атомов соответствует модели для полуэмпирических расчетов; для удобства обсуждения результатов расчетов циклы внутри молекулы нефтяного асфальтена пронумерованы от 1 до 9.

Пространственная конфигурация асфальтена включает полиароматические (1–5, 8), циклические (6–7) и гетероциклические (9) кольца. Циклы 1–5 представляют собой бензольные кольца, цикл 8 — не до конца ароматическую шестичленную структуру. Из рис. 3 видно, что расчетная структура не является плоской, правая и левая части молекулы скручены под углом ~45–50° относительно друг друга. Данный эффект, по-видимому, обусловлен пространственными затруднениями, вызываемыми кольцевыми атомами водорода H84 и H85, для размещения которых требуется разворачивание колец 1 и 5 в разных плоскостях. Свой вклад в скручивание молекулы нефтяного асфальтена, также вносят отстраненные в пространстве от

основной структуры неплоское объемное кольцо циклогексана 6, с одной стороны, и метильные заместители в кольцах 4 и 8 с другой стороны.

Обращает на себя внимание расположение атома H83 в плоскости, ортогональной плоскости гетероцикла 9. Такое расположение атома водорода обусловлено пространственными затруднениями, возникшими вследствие образования поликольцевой структуры, в результате чего атом водорода H83 был вытеснен из плоскости колец. Можно предположить, что неспецифическая ориентация атома водорода H83 создает

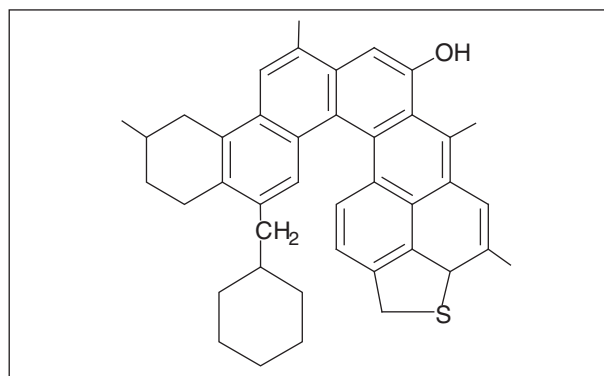


Рис. 2. Структурная формула молекулы нефтяного асфальтена

Табл. 1. Распределение зарядовой плотности в молекуле нефтяного асфальтена

№	Атом	Зарядовая плотность	№	Атом	Зарядовая плотность	№	Атом	Зарядовая плотность
1	C	-0,083240	30	H	0,091912	59	H	0,102187
2	C	0,004030	31	C	-0,124640	60	C	-0,213794
3	C	-0,038503	32	H	0,090531	61	H	0,117981
4	C	-0,099138	33	H	0,095490	62	H	0,125130
5	C	-0,120260	34	C	-0,152167	63	S	0,039450
6	C	-0,067068	35	H	0,081736	64	C	-0,099572
7	C	0,023058	36	H	0,091089	65	C	-0,158476
8	C	-0,123118	37	C	-0,105228	66	C	-0,153755
9	C	-0,017554	38	H	0,085764	67	H	0,093821
10	C	-0,041976	39	C	-0,208594	68	C	-0,153592
11	C	-0,039697	40	H	0,074138	69	H	0,080171
12	C	-0,051205	41	H	0,074939	70	H	0,090393
13	C	-0,057022	42	H	0,073244	71	C	-0,154575
14	C	-0,061451	43	C	-0,122632	72	H	0,080729
15	C	-0,045381	44	H	0,140571	73	H	0,075553
16	C	-0,008211	45	H	0,090933	74	C	-0,155422
17	C	-0,046432	46	C	-0,177699	75	H	0,075605
18	C	0,101910	47	H	0,084468	76	H	0,076483
19	C	-0,227208	48	H	0,086041	77	H	0,077932
20	C	0,010507	49	H	0,081758	78	H	0,077830
21	H	0,138266	50	O	-0,250811	79	H	0,077353
22	C	-0,109713	51	H	0,217671	80	H	0,079562
23	H	0,134750	52	C	-0,181464	81	H	0,088861
24	C	-0,069939	53	H	0,099708	82	H	0,135640
25	C	-0,121841	54	H	0,080549	83	H	0,133291
26	C	-0,121762	55	H	0,100593	84	H	0,152989
27	C	-0,073030	56	C	-0,185847	85	H	0,146186
28	C	-0,119496	57	H	0,083583			
29	H	0,089718	58	H	0,087810			

пространственные затруднения, что ведет к росту энергетических параметров системы и дестабилизации структуры. Вероятно, отщепление атома водорода Н83 в положении С26 будет энергетически выгодным процессом.

Кроме того, в электронной структуре молекулы асфальтена могут быть выделены атомы водорода Н82 и Н62, отщепление которых может привести к делокализации  $\pi$ -связи в соответствующем цикле и стабилизации образующегося радикала.

Для оценки возможности образования атомарного водорода в результате гомолитического разрыва химической связи нами были выполнены расчеты энергетических параметров радикалов асфальтена, образующихся при отщеплении атома водорода в различных положениях:

- радикал 1: отщепление водорода в положении С26;

- радикал 2: отщепление водорода в положении О50;

- радикал 3: отщепление водорода в положении С60;

- радикал 4: отщепление водорода в положении С4;

- радикал 5: отщепление водорода в положении С43.

Расчеты радикалов асфальтена выполнялись методом UHF AM1 в программе Gaussian-2003. Полученные в результате оптимизации геометрии полные энергии молекулы и радикалов нефтяного асфальтена представлены в табл. 2.

Как видно из представленных в табл. 2 данных, отщепление атома водорода в положении С26 вызывает стабилизацию энергии системы, которая для образующегося радикала даже ниже, чем для исходной молекулы нефтяного асфальтена. На рис. 3 представлена простран-



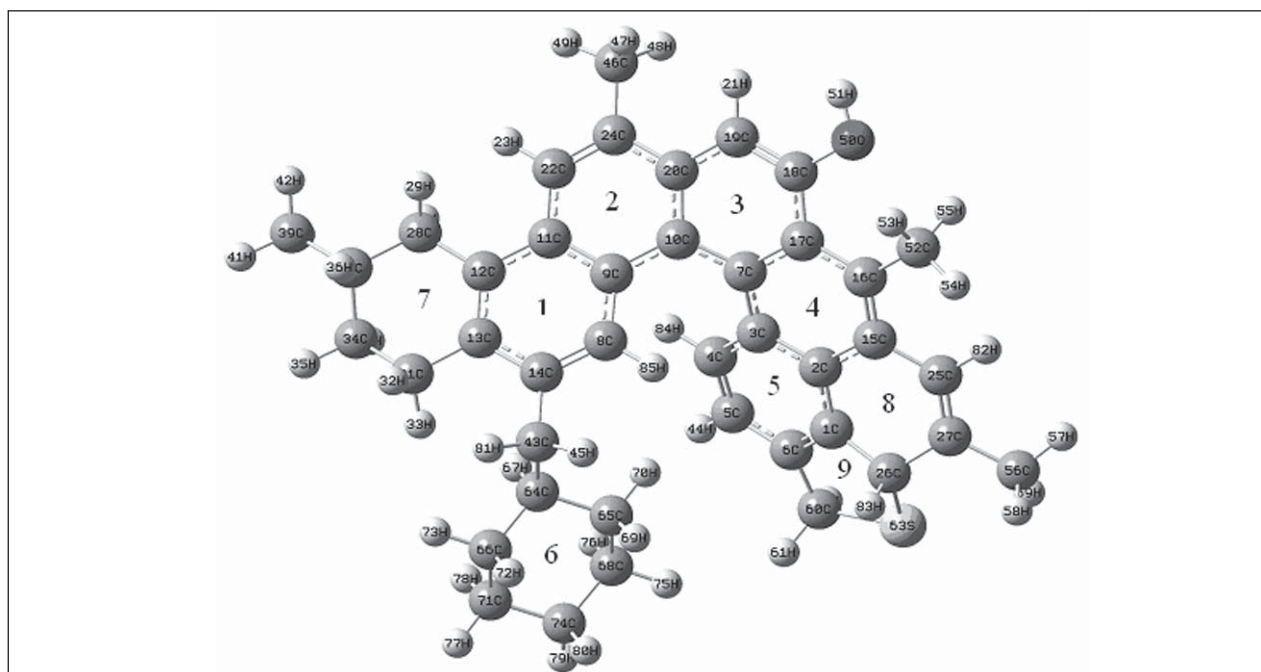


Рис. 3. Пространственная конфигурация молекулы нефтяного асфальтена

ственная конфигурация радикала 1 нефтяного асфальтена.

Анализ геометрии образующегося радикала 1 нефтяного асфальтена (рис. 4) показывает, что в результате отщепления атома водорода в положении С26 шестичленный цикл 8 становится ароматическим, что, по-видимому, и обуславливает сильную стабилизацию образующегося радикала. Следует отметить, что образование ароматической системы в радикале 1 подтверждается анализом граничных орбиталей (рис. 5) молекулы асфальтена и радикала 1.

Как видно из рис. 4, в молекуле асфальтена ВЗМО с внешними электронами является  $\pi$ -молекулярной орбиталью, локализованной области шестичленного цикла 8 и гетероцикла 9. В радикале 1 ВЗМО также имеет  $\pi$ -природу, однако ее локализация распространяется уже на всю ароматическую систему, включая бензольные кольца 1–5, 8 и гетероцикл 9.

В результате отрыва атома водорода от молекулы асфальтена в положении С60 (радикал 3) энергия системы практически не изменяется. На рис. 5 представлена пространственная конфигурация радикала 3 нефтяного асфальтена.

Анализ геометрии образующегося радикала 3 (рис. 6) и сравнение ВЗМО молекулы и радикала 3 нефтяного асфальтена (рис. 7) также показывает делокализацию  $\pi$ -связи по ароматической системе всей расчетной структуры. В случае радикала 3 можно отметить делокализацию неспаренных электронов атома серы в гетероцикле 9 по электронной системе пятичленного кольца. Данный эффект отсутствовал в случае радикала 1, в котором неспаренные электроны серы дислоцировались преимущественно в области гетероатома.

На основании анализа пространственной конфигурации и энергетических характеристик образующихся в результате процесса дегидрирования радикалов нефтяного асфальтена можно

Табл. 2. Полные энергии молекулы и радикалов нефтяного асфальтена

Частица	$E_{total}$ , а.у.	$E_{total}$ , ккал/моль	Метод расчета
Молекула	0,01337649	8,393873094	RHF AM1
Радикал 1	-0,01657916	-10,40357859	UHF AM1
Радикал 2	0,02275348	14,27802238	UHF AM1
Радикал 3	0,01382668	8,676371546	UHF AM1
Радикал 4	0,06899263	43,29352323	UHF AM1
Радикал 5	0,02678018	16,80481444	UHF AM1
Радикал 6	0,06616772	41,52086568	UHF AM1

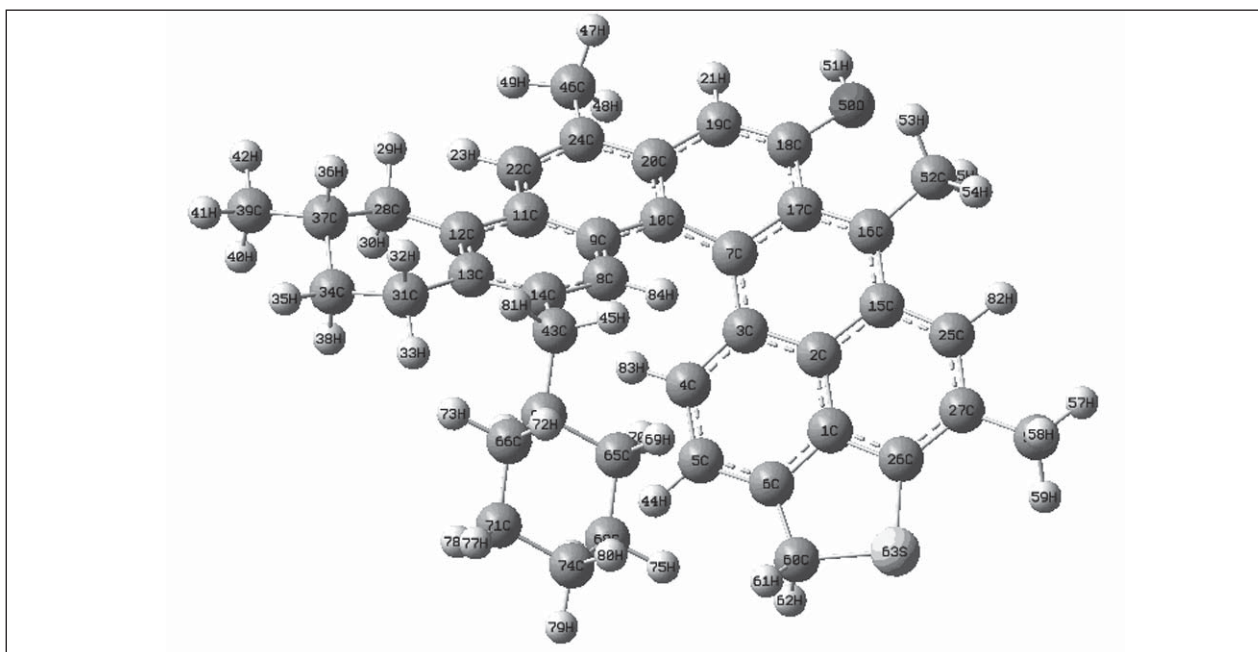


Рис. 4. Пространственная конфигурация радикала 1 нефтяного асфальтена

предположить, что образование атомарного водорода в расплаве нефтяного асфальтена происходит в результате разрыва связей с водородом в молекуле в таких положениях, в которых оставшийся неспаренный электрон сможет делокализоваться по соседним  $\pi$ -связям. Результатом данного процесса является образование ароматической системы в цикле, энергетически более стабильной и выгодной, и делокализация  $\pi$ -связи по ароматической системе всей расчетной структуры.

Представлялось интересным оценить возможность отщепления двух и более атомов водо-

рода от одной молекулы асфальтена в положениях, максимально способствующих образованию делокализованных  $\pi$ -систем. С этой целью нами были выполнены расчеты энергетических характеристик радикалов, образующихся в результате отщепления атомов водорода:

- от радикала 1:

- 1) радикал 1 — H· (в положении C60) → радикал 11;

- 2) радикал 11 — H· (в положении C25) → радикал 12;

- от радикала 3:

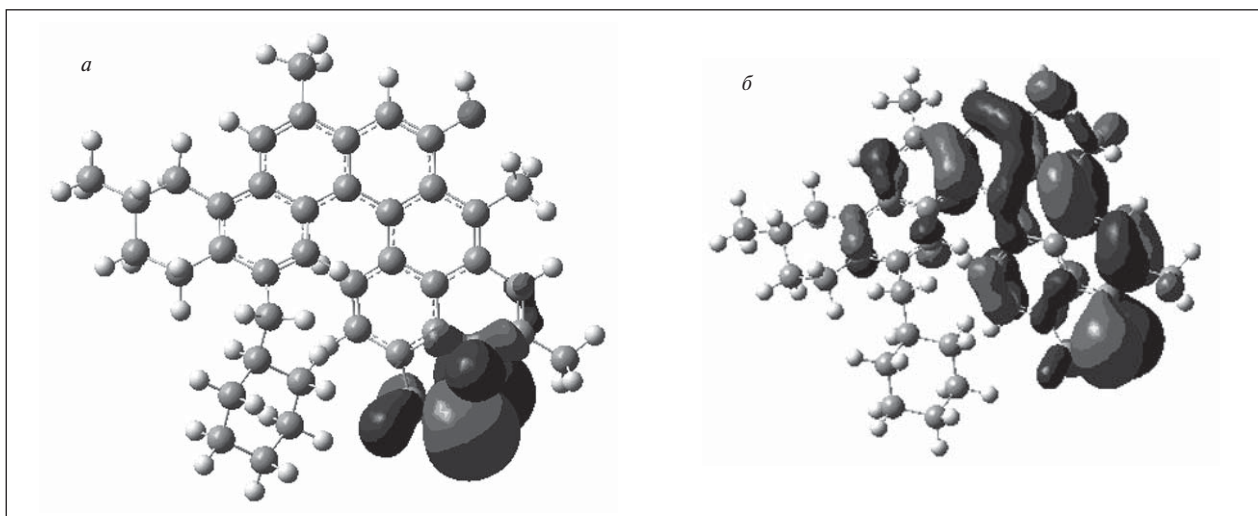


Рис. 5. Пиктограмма верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО): а — молекула асфальтена; б — радикал 1 асфальтена

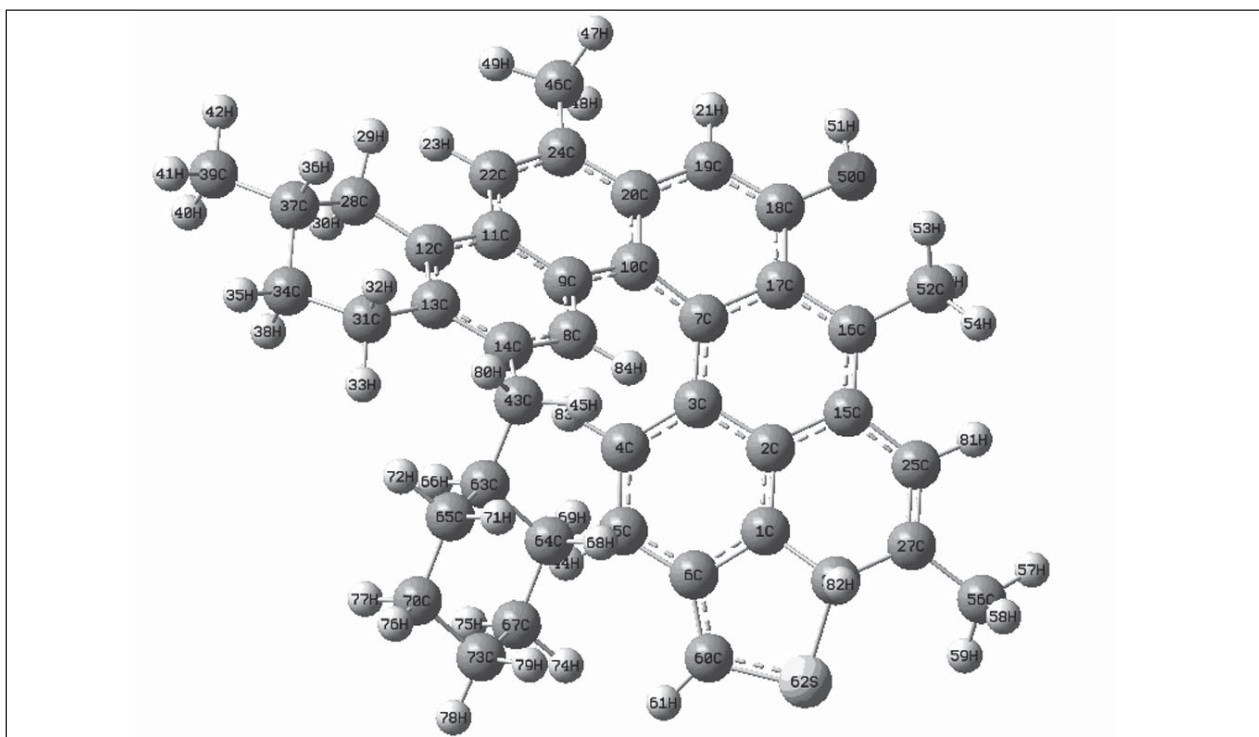


Рис. 6. Пространственная конфигурация радикала 3 нефтяного асфальтена

3) радикал 3 — Н· (в положении С26) → радикал 31;

4) радикал 31 — Н· (в положении С60) → радикал 32.

Полученные в результате оптимизации геометрии методом UHF AM1 в программе Gaussian-2003 полные энергии молекулы, радикалов 1, 11, 12, 3, 31 и 32 нефтяного асфальтена представлены в табл. 3. Радикалы 11 и 31, 12 и 32 имеют идентичную электронную структуру, этим объясняются их практически одинаковые энергетические характеристики.

Из табл. 3 видно, что отрыв второго атома водорода от радикалов 1 и 3 вызывает рост полной энергии системы до 19,41 ккал/моль, а отрыв третьего атома приводит к троекратному увеличению энергии до ~60 ккал/моль. Данные процессы являются энергетически невыгодными по сравнению с отрывом одного атома водорода от молекулы нефтяного асфальтена, поэтому, на наш взгляд, менее вероятными.

На основании проведенных квантово-химических расчетов можно сделать следующие выводы:

- молекула нефтяного асфальтена не является компланарной (плоской), правая и левая части молекулы скручены под углом ~45–50° относительно друг друга. В электронной структуре молекулы асфальтена могут быть выделены атомы водорода Н82 и Н62, отщепление которых

может привести к делокализации π-связи в соответствующем цикле и стабилизации образующегося радикала;

- отщепление одного атома водорода от молекулы асфальтена является достаточно вероятным процессом, особенно в положениях С26 и С60, так как ведет к делокализации π-связи по ароматической системе всей расчетной структуры и стабилизации образующегося радикала.

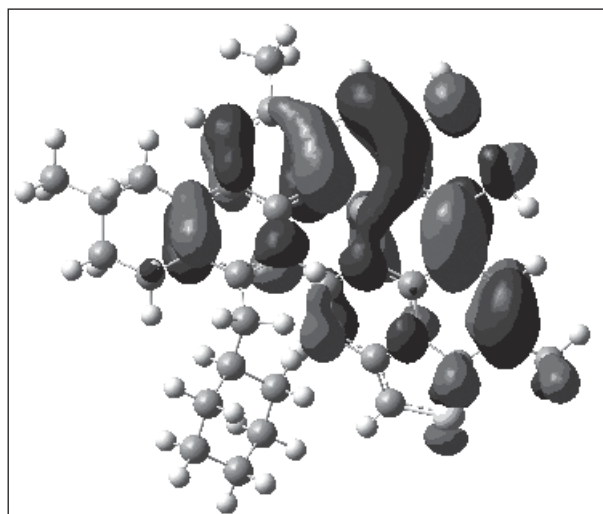


Рис.7. Пиктограмма верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) радикала 3

Табл. 3. Полные энергии молекулы и радикалов 1, 11, 12, 3, 31 и 32 нефтяного асфальтена

Частица	$E_{total}$ , а.у.	$E_{total}$ , ккал/моль	Метод расчета
Молекула	0,01337649	8,393873094	RHF AM1
Радикал 1	-0,01657916	-10,40357859	UHF AM1
Радикал 11	0,03093602	19,41264307	UHF AM1
Радикал 12	0,09424255	59,13808516	UHF AM1
Радикал 3	0,01382668	8,676371546	UHF AM1
Радикал 31	0,03093602	19,41264307	UHF AM1
Радикал 32	0,09424256	59,13809143	UHF AM1

Таким образом, квантово-химические расчеты показали, что при термической обработке происходит рекомбинация радикала асфальтена с железом; также рассчитаны распределение

зарядовой плотности нефтяного асфальтена с оптимизацией геометрии в полуэмпирическом приближении и место, где возможен отрыв атома водорода от молекулы нефтяного асфальтена.

#### Литература

1. Поконов Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. — 172 с.
2. Roothan, C. J. Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision A. 1, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.

E. V. Kochergina, I. A. Pustolaikina, K. E. Zhunusova, A. A. Mukhtar, and Z. S. Khalikova  
**Quantum-chemical Calculation of Oil Asphaltene Molecule (Reducing Agent)**

*The research results of thermal treatment process of Lisakovsk gravitational-magnetic concentrate in presence of short residue, which was used as reductive agent, are presented. It is demonstrated, that residue organic matter catalytic destruction takes place during thermal treatment, giving active carbon oxide and hydrogen. Steam and different radicals ( $CH_2-$ ,  $CH_3-$ ,  $C_2H_5-$ ,  $C_6H_5-$ ) are the source of active hydrogen. Radicals behave like reductive agent at iron radical recombination.*

*Quantum-chemical calculations have shown, that at thermal treatment recombination of oil asphaltene radical with iron occurs. Distribution of charge density of oil asphaltene is calculated with geometry optimization in semiempirical approximation. The position of possible hydrogen atom disengagement from oil asphaltene molecule is also calculated.*

**Key words:** Lisakovsk gravitational-magnetic concentrate, oil asphaltene, reductive agent, destruction.

## 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.**

## Классификация коллоидных систем на основе данных обращенной хроматографии

С. А. Леонтьева, В. К. Горбатенков, Е. И. Алаторцев, А. Н. Тимофеева  
ОАО «ВНИИ НП»

*Для оценки термодинамической стабильности коллоидной системы предлагается метод обращенной хроматографии. Показано, что характеристики удерживания и термодинамические параметры сорбции могут использоваться для определения поверхностной энергии (поверхностное натяжение, межфазная поверхность). На основе использования термодинамических параметров была разработана классификация коллоидных систем.*

**Ключевые слова:** обращенная хроматография, термодинамические параметры коллоидных систем, поверхностная энергия системы, поверхностное натяжение, классификация коллоидных систем.

В настоящей статье рассматриваются коллоидные системы, относящиеся к нефтям, нефтепродуктам, маслам с присадками, пластичным смазкам, кремнийорганическим жидкостям, свойства которых во многом зависят от их гетерогенности и дисперсности. Степень гетерогенности характеризуется величиной поверхностного натяжения на границе раздела фаз ( $\sigma$ ): чем больше поверхностное натяжение, тем более выражена гетерогенность фаз. Дисперсность определяется площадью раздела фаз, которая придает новые свойства не только отдельным элементам системы, но и всей системе в целом.

Дисперсность является количественным параметром системы, указывающим на величину межфазной поверхности и степень раздробленности системы. Гетерогенность в первую очередь определяет качественную характеристику объекта, во многом объясняя специфику его поведения. Произведение величины поверхностного натяжения на площадь поверхности раздела фаз представляет собой поверхностную энергию системы:

$$G = \sigma \cdot S, \quad (1)$$

где  $G$  — поверхностная энергия системы;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $S$  — поверхность раздела фаз.

Свойства коллоидных систем в значительной мере зависят от процессов и явлений, происходящих на границе раздела фаз и которые определяют степень взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды, а поверхностная энергия является мерой оценки этого взаимодействия.

Для определения поверхностной энергии системы предложено использовать метод обращенной хроматографии [1, 2], при котором

исследуемая система тонким слоем наносится на поверхность инертного носителя, и любые изменения в поверхностном слое будут проявляться в изменении объема удерживания стандартного вещества (адсорбата), в качестве которого выбран  $n$ -гексан.

В основу метода положено уравнение Гиббса [3], связывающее адсорбцию с изменением поверхностного натяжения:

$$\Gamma = - \left( \frac{d\sigma}{dc} \right) \cdot \frac{c}{RT}, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  — адсорбция;  $c$  — концентрация;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура;  $\sigma$  — поверхностное натяжение.

Мерой адсорбции, а следовательно мерой свободной поверхностной энергии может служить объем удерживания адсорбата, в данном случае  $n$ -гексана:

$$\Delta G_{\text{сорб}} = -RT \cdot \lg V_g, \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{сорб}} = -\beta \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (4)$$

где  $V_g$  — удельный объем удерживания стандарта ( $n$ -гексана);  $\beta$  — постоянная, равная  $\rho/RT$ ;  $\rho$  — плотность неподвижной фазы.

Таким образом, даже небольшие изменения поверхностного натяжения на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды, с учетом большой поверхности анализируемого объекта, будут отражаться на изменении объема удерживания адсорбата —  $n$ -гексана. По значению объема удерживания рассчитываются термодинамические параметры сорбции стандартного вещества на поверхности коллоидной системы:  $\Delta G$  сорбции,  $\Delta H$  сорбции и  $\Delta S$  сорбции:

$$\Delta G_{\text{сорб}} = -RT \cdot \lg V_g, \quad (5)$$



где  $RT$  — газовая постоянная;  $V_g$  — объем удерживания стандарта  $n$ -гексана на поверхности исследуемых объектов;  $\Delta G_{\text{сорб}}$  — свободная энергия сорбции;

$$\Delta H_{\text{сорб}} = -2,3 \cdot \frac{\lg V_{g(T_1)} - \lg V_{g(T_2)}}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (6)$$

где  $\Delta H_{\text{сорб}}$  — энтальпия сорбции;  $V_{g(T_1)}$  — объем удерживания при температуре  $T_1$ ;  $V_{g(T_2)}$  — объем удерживания при температуре  $T_2$ ;  $\Delta(1/T)$  — разность температур;

$$\Delta S_{\text{сорб}} = \frac{\Delta H_{\text{сорб}} - \Delta G_{\text{сорб}}}{T}, \quad (7)$$

где  $T$  — температура, К;  $\Delta S_{\text{сорб}}$  — энтропия сорбции стандарта.

По значениям сорбционных характеристик удерживания определяются термодинамические параметры системы: свободная энергия  $\Delta G_{\text{своб}}$ , свободная энтальпия  $\Delta H_{\text{своб}}$  и свободная энтропия  $\Delta S_{\text{своб}}$ . Для того чтобы определить эти параметры, необходимо определить соответствующие параметры сорбции на 100%-ных исходных компонентах и на их смесях, а затем определить как будут отличаться параметры сорбции на исходных компонентах и на самой смеси. Если в системе не будет происходить никакого взаимодействия, то параметры сорбции будут соответствовать гипотетической кривой, соединяющей параметры сорбции на 100%-ных компонентах смешения. В случае взаимодействия компонентов смешения, т. е. при изменении  $\sigma$  и  $S$  будут наблюдаться отклонения от гипотетической кривой. Таким образом, в основе метода определения термодинамических параметров системы лежит определение степени отклонения термодинамического состояния коллоидной системы при образовании

ее объемных фаз. В качестве примера (рис. 1) показано изменение энергии сорбции  $n$ -гексана для двух пластичных смазок, одна из которых является лиофильной, а другая — лиофобной.

Из графиков определяются отклонения  $\Delta G_{\text{сорб}}$  и  $\Delta H_{\text{сорб}}$  исследуемых смесей от гипотетической (механической) системы:

$$\Delta G_{\text{своб}} = \Delta G_{\text{сорб}} - \Delta G_{\text{мех}}, \quad (8)$$

где  $\Delta G_{\text{своб}}$  — свободная поверхностная энергия на границе раздела фаз;  $\Delta G_{\text{мех}}$  — свободная поверхностная энергия гипотетической системы, определяется графически;

$$\Delta H_{\text{своб}} = \Delta H_{\text{сорб}} - \Delta H_{\text{мех}}, \quad (9)$$

где  $\Delta H_{\text{своб}}$  — энтальпия смешения;  $\Delta H_{\text{мех}}$  — энтальпия смешения гипотетической системы.

Изменение  $\Delta S_{\text{своб}}$  определяется расчетным путем по формуле:

$$\Delta S_{\text{сорб}} = \frac{\Delta H_{\text{сорб}} - \Delta G_{\text{своб}}}{T}, \quad (10)$$

где  $\Delta S_{\text{своб}}$  — свободная энтропия системы.

С помощью метода обращенной хроматографии нами были определены термодинамические параметры различных коллоидных систем: пластичных смазок; масел с присадками; пакетов присадок; кремнийорганических жидкостей с присадками на основе металлов; смесей мазутов с добавками и т. д. Значения некоторых из них приведены в таблице.

На основе полученных данных была предложена классификация коллоидных систем в соответствии со значениями термодинамических параметров:  $\Delta G_{\text{своб}}$  — свободная поверхностная энергия;  $\Delta H_{\text{своб}}$  — свободная энтальпия системы и  $\Delta S_{\text{своб}}$  — свободная энтропия системы (рис. 2) [4].

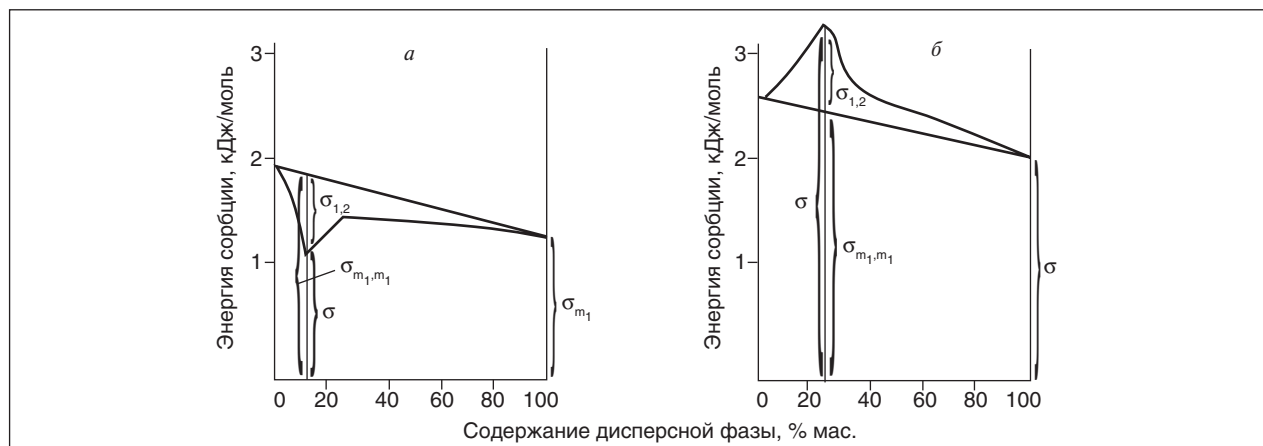


Рис. 1. Зависимость энергии сорбции  $n$ -гексана, пропорциональной поверхностному натяжению, от концентрации дисперсной фазы в модельных пластичных системах: 1 — лиофильная система; 2 — лиофобная система

Термодинамические параметры коллоидных систем			
Наименование образца	$\Delta G$ , Дж/моль	$\Delta H$ , Дж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·гр
Лиофильные структурированные			
Полисилоксановая жидкость + фталоцианин	-1398	-21995	-63,7
Полисилоксановая жидкость + силикагель (AM-2)	-1663	-2957	-4,0
Пентаэритровый эфир + оксистеарат лития	-382	-3637	-10,1
Изопарафиновое масло + стеарат лития	-2096	-4897	-8,7
Минеральное приборное масло + стеарат лития	-953	-1500	-1,7
Ароматизированное масло + дибутилфталат	-21	-206	-0,6
Ароматизированное масло + диизобутилдитиофосфат	-294	-353	-0,2
Ароматизированное масло + бис-2-этилгексилдитиофосфат	-164	-1130	-3,0
Лиофильные неструктурированные			
Мазут + ароматизированный экстракт (I)	-407	-85	+0,99
Мазут + газовый конденсат	-2984	-2533	+1,51
Лиофильные набухающие			
Дибутилфенилфосфат + полибутилметакрилат	-420	+1071	+4,6
Дибутилфенилфосфат + полиэфир 200	-269	+1000	+3,9
Ароматизированное масло + полимер	-193	+718	+2,8
Лиофобные структурированные			
Перфторполимер + политетрафторэтилен	+365	+143	-0,7
Лиофобные неструктурированные			
Перфторполиэфир + силикагель (AM-I-300)	+688	+2982	+7,1
Кремнийорганическая жидкость + присадка на основе металлов	+798	+1454	+2,17
Лиофобно-лиофилизированные структурированные			
Перфторполиэфир + силикагель (AM-2)	+3444	-1111	-14,1
Ароматизированное масло + силикагель (AM-2)	+328	-2016	-7,3
Ароматизированное масло + сажа ПМ-100	+995	-5032	-18,6

Рассмотрим принцип классификации на примере коллоидных дисперсий, например лиофильных коллоидов. Этот класс включает в себя структурированные, неструктурированные и набухающие системы. Структурированные системы определяются видом контактов, возникающих между частицами дисперсных фаз. Структурированные системы относятся к типу коагуляционных структур. Типичными представителями структурированных коллоидных систем коагуляционной структуры являются пластичные смазки, приготовленные на мыльных загустителях. Учитывая, что мыла имеют ярко выраженную кристаллическую структуру, можно предположить, что смазки, приготовленные на их основе, будут периодическими коллоидами с ближним порядком структурного каркаса. Расчеты показали, что все исследованные мыльные смазки имеют отрицательные значения  $\Delta G_{\text{своб}}$ . Энтродия мыльных смазок  $\Delta S_{\text{своб}}$  также имеет отрицательное значение. Это говорит о том, что при образовании системы ее структура становится более упорядоченной. Достаточно высокие значения  $\Delta H_{\text{своб}}$  позволяют сделать вывод, что степень взаимодействия дисперсной фазы

и дисперсионной среды велика, система сильно лиофилизирована и вследствие этого обладает высокой термодинамической устойчивостью.

К лиофильным структурированным системам, исходя из данных рис. 2, наряду с мыльными следует отнести также и некоторые пигментные силикагелевые смазки, такие как полисилоксановая жидкость + фталоцианин и полисилоксановая жидкость + силикагель (AM-2).

Ко второму классу исследованных нами лиофильных дисперсий относятся неструктурированные лиофильные системы. В таких системах степень взаимодействия велика ( $\Delta H < 0$ ), что приводит к самопроизвольному диспергированию и образованию термодинамически устойчивых систем. При этом увеличение свободной энергии коллоидных дисперсий за счет увеличения поверхности раздела фаз компенсируется энтропийной составляющей. К таким системам относятся мазуты с добавками, а также смеси мазута с газовым конденсатом.

К структурированным лиофобным системам относятся смазки, приготовленные на основе пентаэритритового эфира и политетрафторэтилена. Высокое содержание дисперсной фазы

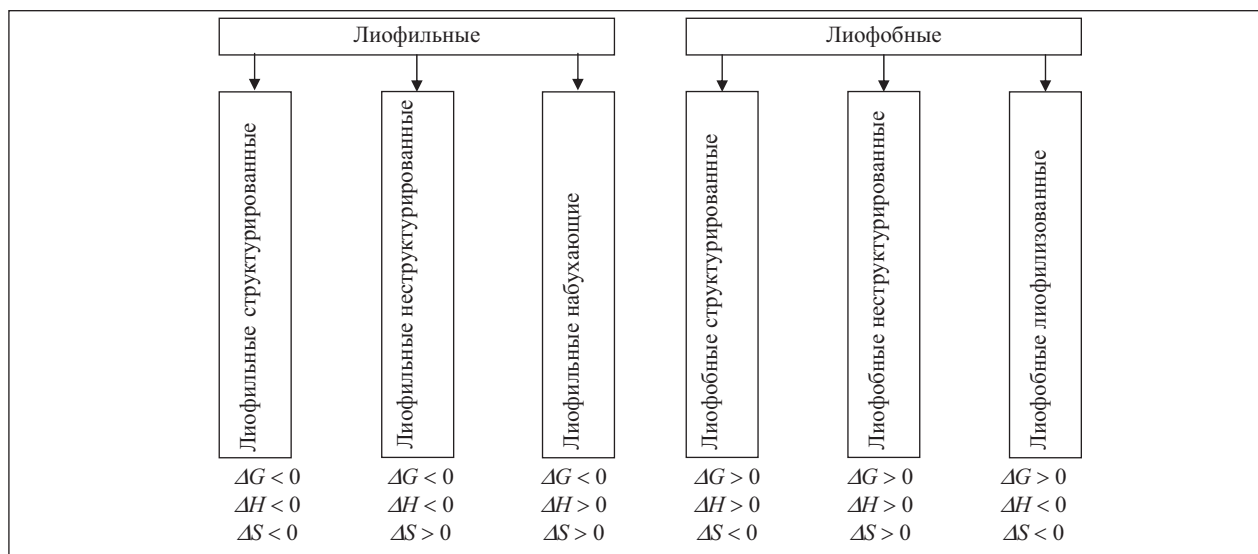


Рис. 2. Классификация коллоидных систем

говорит о том, что частицы политетрафторэтилена не образуют структурного каркаса, и для того чтобы смазка была агрегативно устойчива требуется высокая степень гомогенизации дисперсной фазы с тем, чтобы вступали в действие силы отталкивания за счет теплового броуновского движения. Расчеты термодинамических параметров лиофобных коллоидных дисперсий показали, что к лиофобным неструктурированным системам относятся некоторые смазки с силикагелями в качестве дисперсной фазы и перфторэфирами в качестве дисперсионной среды, а также кремнийорганические жидкости с присадками на основе металлов.

Таким образом, на основании термодинамических параметров систем предложена классификация коллоидных систем, позволяющая оценить их структурное состояние, что может

оказать существенную помощь как при отработке оптимальных технологических параметров получения коллоидных дисперсий, так и при выборе области их применения.

### Выводы

1. Методом обращенной хроматографии проведена оценка термодинамического состояния коллоидных систем различных классов.

2. Показано, что характеристики удерживания и термодинамические параметры коллоидной системы могут быть использованы для оценки свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения, межфазной поверхности).

3. На основании термодинамических параметров исследованных коллоидных систем предложена классификация коллоидных систем, позволяющая оценить их структурное состояние.

### Литература

1. Leontyeva S. A. and Timofeeva A. N. // Journal of Chromatography. — 1986. — N 365. — P. 391–397.
2. А. С. 1336731 СССР. Способ хроматографического анализа пластичных систем.
3. Gibbs D. B. Thermodynamic Studies. — Gostekhizdat, 1950. — P. 492.
4. Леонтьева С. А. Научные основы и методология хроматографического определения физико-химических и эксплуатационных свойств топлив и смазочных материалов. Дис. на соиск. уч. степ. д-ра хим. наук. — Москва, 1988. — С. 316.

S. A. Leont'eva, V. K. Gorbatenkov, E. I. Alatorsev, and A. N. Timofeeva

### Colloid Systems Classification on the Basis of Reversed-phase Chromatography Data

*A method of reversed-phase chromatography is proposed for assessing thermodynamic stability of colloid system. It is shown that the retention characteristics and thermodynamic parameters of sorption can be used to determine the surface energy components (surface tension, interphase). The classification of colloid systems, based on thermodynamic parameters, was developed.*

**Key words:** *reversed-phase chromatography, thermodynamic parameters of colloid systems, system surface energy, surface tension, colloid systems classification.*

## Способ определения источника загрязнения атмосферы

А. В. Клейменов  
ООО «ВолгоУралНИПИгаз»

*Описан способ определения источника несанкционированного загрязнения атмосферы по характерному соотношению компонентов смеси, обращающейся на производственном объекте.*

**Ключевые слова:** способ, источник загрязнения атмосферы, выброс, соотношение загрязняющих веществ.

Объективные экономические условия, сложившиеся в настоящее время в Российской Федерации, увеличение спроса на углеводородное сырье и рост цен на него, побуждают нефтегазовые компании к поиску возможностей разрабатывать нефтегазовые месторождения, зачастую находящиеся на территориях, насыщенных другими производствами.

Следствием этого является повышенное внимание населения, органов государственного и муниципального управления к последствиям разработки таких месторождений, в особенности к загрязнению атмосферы. При этом возникают некоторые проблемы, связанные с тем, что как правило, все индустриальные и большая часть сельскохозяйственных объектов являются потенциальными источниками химически опасных выбросов в атмосферу. Поэтому выявление действительных «виновников» загрязнений атмосферы при залповых выбросах весьма затруднено.

Причинами таких выбросов могут быть аварии, нарушение технологии и несанкционированные вмешательства в производственный процесс.

Наиболее опасными являются несанкционированные врезки в продуктопроводы, транспортирующие промысловую нестабильную смесь, что чревато попаданием в атмосферу сероводорода, предельных и ароматических углеводородов, смеси природных меркаптанов.

Сложность обнаружения виновников несанкционированных выбросов загрязняющих веществ в хорошо освоенных нефтегазовых регионах усугубляется тем, что объекты по добыче, транспорту и переработке углеводородного сырья, принадлежащие различным компаниям, как правило, находятся в непосредственной близости друг от друга.

Одним из способов выявления источников несанкционированных выбросов является однозначная идентификация и регистрация всех рас-

положенных на территории производственных объектов по составу газообразных смесей на них обращающихся, которые при определенных условиях могут быть выброшены в атмосферу. В основе предлагаемого способа лежит теория атмосферной диффузии в слое воздуха толщиной в несколько сотен метров и следующие закономерности, подтвержденные работами Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова [1]:

- коэффициент турбулентной диффузии в атмосфере на несколько порядков превышает коэффициент молекулярной диффузии, перенос примесей в условиях тропосферы осуществляется главным образом посредством турбулентного перемешивания [2];

- в нижнем слое атмосферы процесс седиментации практически отсутствует, скорость упорядоченного оседания газообразных вредных веществ и мелкодисперсных аэрозолей в атмосферном воздухе равна нулю;

- расслоение по компонентам в движущемся облаке выброса в поле гравитационных сил будет незначительно, и реализуется только разбавление выброса атмосферным воздухом.

Используя данные закономерности, для определения месторасположения вероятного источника загрязнения атмосферного воздуха необходимо иметь информацию о соотношении загрязняющих веществ, содержащихся в выбросах и характерных для конкретного предприятия. При несанкционированном выбросе углеводородной смеси в атмосферу без сжигания достаточно определить соотношение между двумя загрязняющими веществами в облаке выброса. В случае несанкционированного выброса в атмосферу углеводородной смеси с возгоранием, кроме сероводорода и сумм углеводородов, образующихся в результате не дожого, для определения соотношения загрязняющих веществ необходимо ввести еще один компонент, характерный для процесса горения, например диоксид серы.

Для экспериментальной проверки реализуемости данного способа идентификации выбрасываемой смеси были использованы поверочные газовые смеси, что повышало достоверность состава моделируемого выброса. При этом выбирались соответствующие метеоусловия, при которых процессы рассеивания относительно стабильны (скорость ветра менее 0,5 м/с, состояние атмосферы — близкое к изотермии).

В экспериментах использовались поверочные газовые смеси диоксид серы — азот, метан — гелий, этан — гелий с разными соотношениями компонентов. Смесь из баллона через редуктор подавалась в атмосферу на специализированной площадке, измерялось содержание компонентов в выбросе на различных расстояниях от источника.

Полученные результаты показали, что разбавление смеси воздухом, снижение концентраций веществ, в зависимости от расстояния происходит по степенному закону, при этом соотношение контролируемых веществ не меняется, погрешность составляет около 5%.

Реализация предложенного способа предполагает наличие систематизированных сведений о производственных объектах — вероятных источниках несанкционированных выбросов загрязняющих веществ, а именно: координаты объектов (скважин, трубопроводов, установок промышленной подготовки, объектов перевалки углеводородов), перечень, состав и соотношение основных компонентов смесей, обращающихся на них.

При обнаружении признаков загрязнения атмосферы устанавливается сектор возможного расположения источника несанкционированного загрязнения на основе информационной базы данных о производственных объектах и результатах оперативных инструментальных измерений компонентного состава выброшенной смеси и метеопараметров. Замеры метеопараметров и концентраций вредных веществ в атмосферном воздухе в момент загрязнения осуществляются с использованием общедоступных методик и

оборудования, в том числе стационарных автоматических или передвижных экологических постов контроля.

Сектор возможного расположения источника несанкционированного выброса определяется расчетным путем с использованием унифицированной программы расчета загрязнения атмосферы (УПРЗА) «ЭКОЛОГ», версия 3 [3]. По результатам замеренных концентраций выброшенных загрязняющих веществ определяется их характерное соотношение, которое сравнивается с соотношением компонентов смеси в обращающихся углеводородных потоках предприятий, расположенных в данном секторе. Выявляются наиболее близкие значения соотношений загрязняющих веществ, определенных прямыми измерениями и обращающихся на объектах. Таким образом устанавливается принадлежность источника несанкционированного выброса к тому или иному объекту (предприятию), расположенному на территории сектора, определенного расчетами рассеивания.

Апробация предложенного способа в производственных условиях была осуществлена при поиске возможного местоположения источника выброса загрязняющих веществ, зафиксированного в августе 2007 года в г. Оренбурге и с. Черноречье.

В таблице представлены результаты замеров концентраций загрязняющих веществ в атмосфере и соотношения зафиксированных концентраций.

Соотношение концентраций основных загрязняющих веществ находится в пределах 0,0038–0,0087. С использованием информационной базы данных было установлено, что из всех объектов по добыче, транспорту и переработке углеводородного сырья, расположенных в районе предполагаемого выброса, при практически штилевых условиях, представленное в таблице соотношение концентраций основных загрязняющих веществ возможно в газовой составляющей нефти, транспортируемой по трубопроводу «Установка комплексной подготовки газа

**Результаты замеров концентраций загрязняющих веществ в атмосфере\***

Место отбора проб воздуха	H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>	Сумма углеводородов, мг/м <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> S / сумма углеводородов
Перекресток улиц в центре города	0,033	5,12	0,0064
Улица на западной окраине города	0,018	4,64	0,0039
Перекресток улиц на западной окраине города	0,017	4,46	0,0038
Фабрика, расположенная на западной окраине города	0,038	4,34	0,0087
Среднее значение			0,0057

\* Сбор и обработка результатов измерений выполнены зав.сектором нормирования выбросов ООО «ВолгоУралНИПИГаз» Е. В. Сосновцевой.



№ 10 — Оренбургский газоперерабатывающий завод». Позднее на одном из участков этого трубопровода в исследуемом районе была обнаружена криминальная врезка, которая привела к разгерметизации трубопровода и выбросу в окружающее пространство значительного количества нефти, при разгазировании которого и было реализовано зафиксированное загрязнение атмосферы.

Необходимо отметить, что при таких криминальных врезках, даже если они не приводят к аварийному разрушению трубопровода, загрязнение атмосферы неизбежно. Изъятая из трубопровода нестабильная смесь «разгазирется» в нормальных условиях при наполнении ею автоцистерны, в этом случае выполняющей роль своеобразного сепаратора, из которого

газовая фаза (метан, сероводород, меркаптаны и т. п.) беспрепятственно поступает в атмосферу.

Таким образом, можно обоснованно утверждать, что представленный способ позволяет оперативно определить сектор расположения источника несанкционированного выброса и идентифицировать объект (предприятие), на котором выброс осуществлен, тем самым повысить эффективность организационных решений и мероприятий по ликвидации последствий.

Способ определения источника загрязнения атмосферы не требует сложного аппаратного оформления и применим для объектов различного производственного профиля, потенциально способных к залповому загрязнению атмосферы.

#### Литература

1. Берлянд М. Е. Прогноз и регулирование загрязнения атмосферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 272 с.
2. Матвеев Л. Т. Основы общей метеорологии. Физика атмосферы. — СПб: Гидрометеиздат, 2000. — 751 с.
3. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий. ОНД-86. — Л.: Гидрометеиздат, 1987. — 92 с.

A. V. Kleimenov

#### A Method for Air Pollution Source Determination

*The method for determination of source of unsanctioned pollutants emission into the atmosphere, based on characteristic ratio of mixture components, located at industrial object, is described.*

**Key words:** *method, source of air pollution, emission, ratio of polluting compounds.*

### Вниманию специалистов!

**В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов**

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

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

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

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

## Улучшение параметров продуктивного пласта за счет метасоматической доломитизации коллекторов

Н. П. Запывалов

Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, г. Новосибирск

*Предлагается инициировать ускоренный техногенный процесс метасоматической доломитизации и создавать высокопродуктивные очаги на месторождениях. В результате увеличится удельная поверхность пустотного пространства. В пластовой системе активизируются многие процессы: образование трещиноватости, переток флюидной массы из блочной матрицы в трещины и даже новообразование углеводородных масс. В значительной степени усилятся перколяционные процессы, возрастет продуктивность скважин и нефтеотдача. В отдельных случаях процесс принудительной и ускоренной доломитизации (метасоматоза) можно сопровождать волновым и тепловым воздействием. Успешное использование предлагаемой нанотехнологии может оказать существенное влияние на длительность разработки месторождений и конечную нефтеотдачу.*

**Ключевые слова:** доломитизация, метасоматоз, наноструктуры, нефтеотдача.

### Нефть в доломитах

Нефть и газ содержатся в разнообразных природных резервуарах, в том числе в известняках и доломитах. Такие породы содержат 40% мировых запасов нефти. В Северной Америке большое количество залежей нефти и газа приурочены именно к доломитовым коллекторам. Они характеризуются большими дебитами, главным образом благодаря их высокой пористости.

Доломитизация приводит к увеличению объема пор в плотных известняках за счет изменения архитектуры пустотного пространства. Увеличивается не только пористость, но и проницаемость. Например, в Канаде в известняковых коллекторах проницаемость равна  $6 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>, а в доломитовых —  $8 \cdot 10^{-1}$  мкм<sup>2</sup>.

Доломиты бывают первичные — седиментационные и вторичные — эпигенетические.

Вторичная доломитизация всегда сопровождается трещинообразованием, которое может обеспечить высокую проницаемость пород. Чем новее трещины, тем они шире и выше их проницаемость. Изменяются капиллярные силы и уменьшается возможность создания целиков (зон запираения). В целом усиливаются перколяционные процессы. Самые лучшие трещиноватые коллекторы представлены доломитизированными известняками Асмари в Иране.

Химическая формула доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . В его кристаллической решетке катионы  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$  попеременно чередуются вдоль тройной оси. Цвет доломита серовато-белый, иногда с желтоватым, буроватым или зеленоватым оттенком. Твердость 3,5–4,0, плотность 2,8–2,9 г/см<sup>3</sup>. По растворимости в HCl он занимает

промежуточное положение между кальцитом и магнезитом.

Доказано, что молекулярное замещение известняка доломитом приводит к уменьшению объема твердой породы на 12–13%. Химическое уравнение этого замещения выглядит следующим образом:  $2\text{CaCO}_3 + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaCl}_2$  или в морской воде:  $2\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы в известняках обладают четко выраженной тенденцией ориентировать свои оси параллельно плоскостям напластования. В доломитах же кристаллы ориентированы совершенно беспорядочно. Отличаясь от известняков значительно большим объемом межкристаллического порового пространства, доломиты обладают соответственно большей поверхностью взаимодействия минеральной части с циркулирующими в них флюидами.

### Концепции и факты

Вторичные эпигенетические процессы характеризуются огромным разнообразием и быстрой динамикой их проявления. Это зависит от многих геофлюидодинамических факторов, которые определяют существенные превращения даже в процессе разработки нефтяных месторождений. В практическом плане важно проследить динамику современного состояния флюидонасыщенной системы. Наиболее важными параметрами этого состояния является пустотное пространство коллектора, его проницаемость и перколяционная эксергия. Под последней понимается работоспособность пласта (очага). В большой степени этому способствуют активные современные метасоматические процессы в породах. Некоторые исследователи с

этим же процессами связывают генерацию углеводородов [1, 2].

Например, в основе концепции образования гигантского Куюмбо-Юрубчено-Тайгинского нефтегазового месторождения в Восточной Сибири лежат представления о метасоматозе осадочных карбонатных пород в эпигенезе под действием вначале кислотных, а затем щелочных термальных вод [1]. Указанные авторы считают, что «... доломитизация известняка и замещение карбоната сульфатом под действием сульфидных гидротерм в эпигенезе является необходимым и достаточным условием синтеза углеводородов и формирования их залежей в доломитовом коллекторе» (ДАН, 1999, том 364, №3, с.368).

Следует признать очаговый (зональный) характер нефтегазообразования и насыщения углеводородами отдельных стратиграфических интервалов. В связи с этим отмечается и «очаговая» высокая продуктивность на разрабатываемых месторождениях [3, 4].

Можно назвать большое число залежей нефти и газа, связанных с доломитами и доломитизированными известняками. Так, например, к доломитам приурочены залежи нефти в органогенных рифах Западной Канады.

На месторождении Лима-Индиана в штате Огайо нефть содержится в пористых доломитизированных зонах известняков Трентон (ордовик). Со времени открытия этого месторождения в 1884 г. из него было добыто свыше 500 млн баррелей нефти.

Доломитизированные известняки Тамабра (мел) служат коллекторами на нефтяном месторождении Поса-Рика в Мексике.

#### Вторичная доломитизация в палеозойских породах Западной Сибири

В Западной Сибири во многих палеозойских резервуарах Нюрольской впадины (в основном девонских) залежи нефти обнаружены именно в доломитизированных известняках. К таким относятся Малоичское, Урманское, Арчинское,

Северо-Останинское, Южно-Табаганское, Южно-Тамбаевское, Солоновское, Калиновое, Селимхановское и другие нефтегазовые скопления [5].

Как правило, доломиты замещения образуют трещинно-кавернозные коллекторы, которые характеризуются вновь образованной вторичной пористостью и кавернозностью (рис. 1).

Наиболее изученным является Малоичское месторождение (Новосибирская область), которое было открыто в 1974 году. Основной продуктивный горизонт залегает на глубинах 2794–2850 м, сложен карбонатными породами: известняками и доломитами. Известняки буровато-серые, органогенно-детритовые, неравномерно доломитизированные, местами переходящие в доломиты, трещиноватые и кавернозные. В наибольшей степени процессы вторичной доломитизации имеют место в западной части месторождения. На этом месторождении пробурена самая глубокая параметрическая скважина (Малоичская №4) глубиной 4600 м с проходкой по карбонатному палеозою 1800 м. Притоки нефти получены из многих интервалов вскрытого палеозойского разреза, представленных доломитизированными органогенными известняками почти с равным содержанием СаО и MgO [5, 6]. В этом разрезе выделены рифогенные тела [15].

Особый интерес представляет призабойная зона в интервале 4538–4600 м., представленная пачками метасоматических доломитов крупно- и среднезернистых, часто трещиноватых и раздробленных. Содержание MgO здесь увеличивается до 22%, а SiO<sub>2</sub> всего лишь 0,31%. Пластовая температура в этой части разреза достигает 160°C.

Из всех пробуренных 20 скважин на Малоичском месторождении наиболее продуктивной является скважина №9, которая почти 10 лет фонтанировала нефтью дебитом 120 м<sup>3</sup>/сут. Нефтенасыщенный горизонт залегает в интервале 2832–2834 м и представлен доломитом известко-

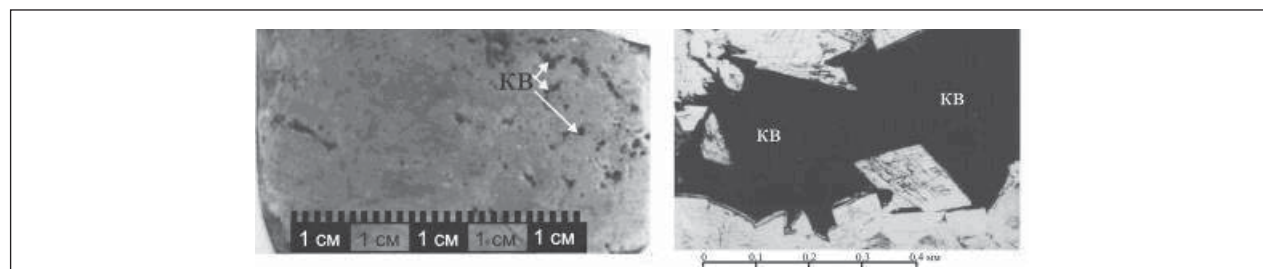


Рис. 1. Доломиты замещения с кавернами (А. В. Ежова, 2005): а — скв. Урманская 7, глубина 3120 м; б — скв. Северо-Останинская 7, глубина 2812 м

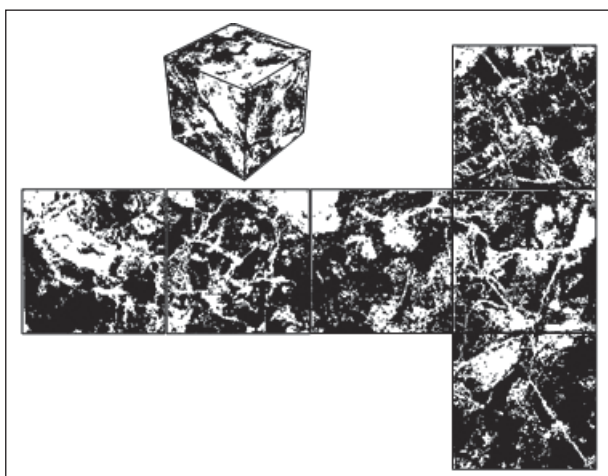


Рис. 2. Малоичское месторождение (скв. 9), трещинно-кавернозные (белое) девонские органогенные доломиты (Н. П. Запивалов, И. П. Попов, 2003)

вистым с реликтовой биогермной текстурой. Под микроскопом видно, что порода сильно изменена процессами перекристаллизации, доломитизации и кальцитизации, проходившими в несколько стадий, благодаря чему образовались резкая разнотекстурность и пятнистость, двух- и трехслойные каемки инкрустации и микротрещиноватость. Здесь установлена вторичная пористость, типа выщелачивания по первичной органогенной породе, с извилистыми микротрещинами. Часть полостей и пор выполнена полностью новообразованными кристаллами доломита. По макро- и микроскопическим данным порода является коллектором трещиноватого типа. Объемный вес породы 2,65 г/см<sup>3</sup>, пористость 4,7%. Определена проницаемость по трем направлениям 2,5; 1,2; 0,9 мД. Поверхностная плотность трещин по 6 граням кубика видна на рис. 2.

В 2009 году на Малоичском месторождении была пробурена скважина №117, в которой из девонских доломитизированных известняков получен фонтанный приток нефти дебитом 280 т/сут. На этом месторождении четко обозначается очаговая доломитизация, что в конечном счете определяет продуктивность скважин. Такие очаги в западной и юго-западной части месторождения (скв. 9, 6, 117, 2) характеризуются активной вторичной доломитизацией по среднедевонскому рифу [6]. Участки с высокопродуктивными скважинами четко приурочены к западной фациально-тектонической зоне (рис. 3).

На карте видна резкая изменчивость рельефа палеозойских карбонатных пород. На близких расстояниях перепад составляет 180 м (2640–2820). Синдром кажущейся блоковости

объясняется неравномерной глубокой вторичной переработкой карбонатного субстрата (доломитизация и другие процессы). Резкие изменения литолого-минералогического состава пород ведут к хаотической картине сейсмических волн и в конечном счете к искаженным построениям. Фактически в таких условиях структурная сейсморазведка является неэффективной.

Интересно, что изменение коллекторских свойств карбонатных пород находит отражение в изменении изотопного состава углерода собственно карбонатных пород и особенно CO<sub>2</sub>, что позволяет использовать их в качестве дополнительных критериев для прогнозной оценки коллекторов [7]. На основе детальных изотопных исследований нами установлено, что в Западной Сибири основным источником CO<sub>2</sub> являются карбонатные породы палеозоя, хотя некоторые исследователи считают его глубинным.

Концентрация CO<sub>2</sub> в свободных, попутных и воднорастворенных газах в палеозойских и низах мезозойских толщ юго-восточной части Западно-Сибирской плиты достигает десятков процентов. Рядом с Малоичским месторождением, на Межовской и Веселовской площадях в юрских и доюрских породах обнаружены залежи CO<sub>2</sub>; первичные дебиты в скважинах достигали 150–250 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Подземные воды с углекислым составом растворенных газов встречаются на Восточно-Межовской площади. Отмечено повышенное содержание CO<sub>2</sub> в водах на Малоичской и ряде других площадей.

Изучение вещественного состава и коллекторских свойств карбонатных пород палеозоя Малоичской площади позволило выделить в ее пределах отдельные зоны, каждой из которых присущ определенный изотопный состав углерода CO<sub>2</sub> и карбонатов. Выделенные зоны различаются по значениям δ<sup>13</sup>C карбонатных пород, которые в одной зоне составляют 0,5–0,8‰, а в другой 1,3–3,7‰. Эти различия по изотопному составу углерода карбонатных пород в разных зонах рассматриваемой площади, вероятнее всего, отражают степень их постседиментационной преобразованности. Возможно, эти процессы являлись результатом миграции CO<sub>2</sub> в составе гидротермальных растворов [7].

#### **Флюидодинамический метасоматоз — основа вторичной доломитизации пород**

Как мы видим, наибольшее значение в рассматриваемых процессах имеет вторичная доломитизация. По существу это метасоматоз, который происходит путем замещения иона кальция ионом магния.



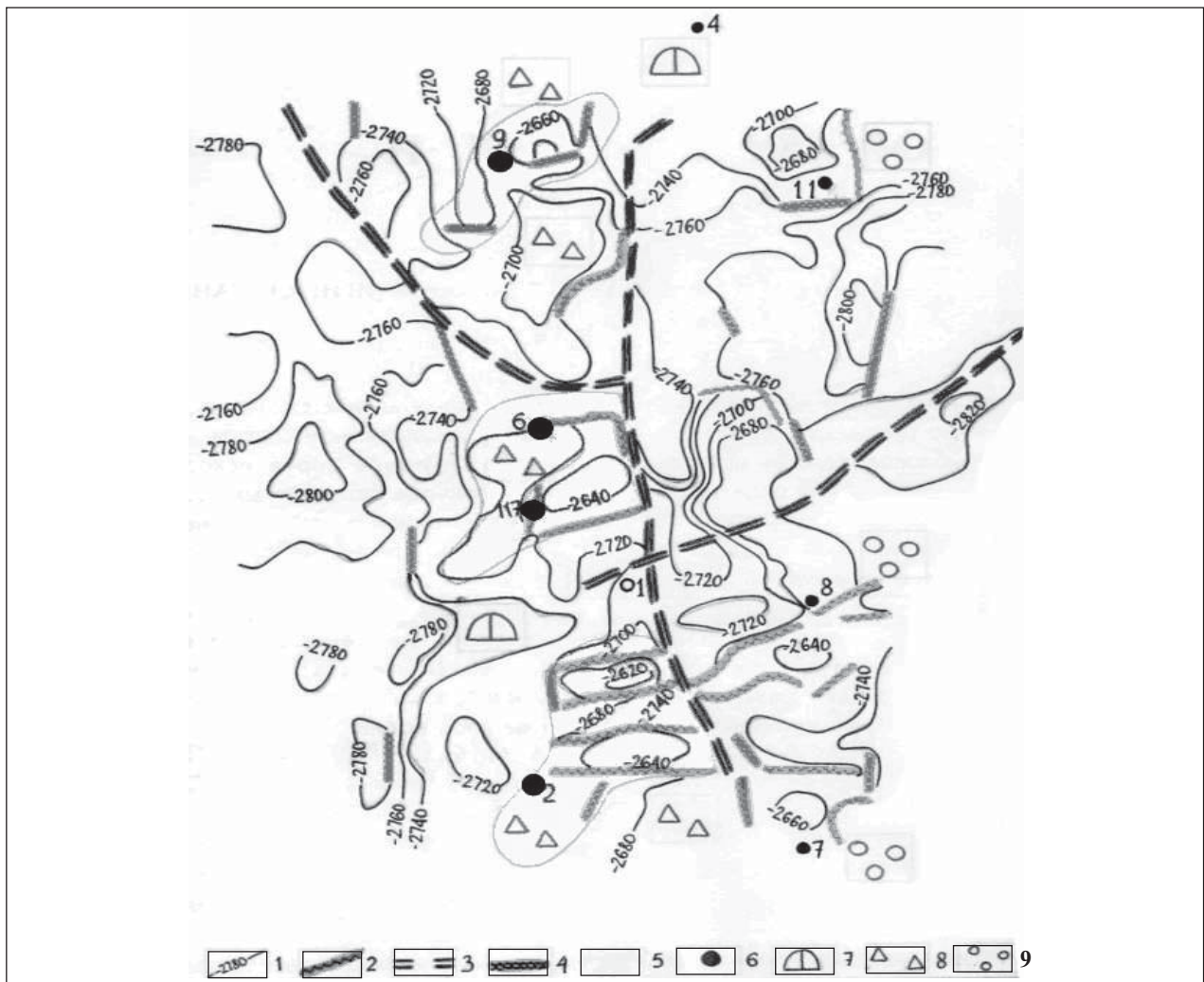


Рис. 3. Обзорная карта Малоичского месторождения, Новосибирская область (с учетом результатов трехмерной сейсморазведки): 1 — изогипсы поверхности карбонатных палеозойских пород, м; 2 — субвертикальные зоны эрозионно-тектонических выступов; 3 — предполагаемые глубинные разломы; 4 — тектонические нарушения; 5 — очаги вторичной доломитизации; 6 — скважины, давшие приток нефти; Литофации: 7 — органогенных рифов; 8 — передового шлейфа; 9 — зарифовых лагуны

Метасоматоз (наложенный эпигенез) - это реакция приспособления горной породы к изменению физико-химических условий ее состояния. Как правило, метасоматические процессы протекают в режиме реакций между твердой (горная порода) и жидкой или газообразной (флюид) фазами при постоянном сохранении горной породой твердого состояния. Они ведут к изменению химического состава породы путем замещения одних минералов другими под действием подвижного, химически активного теплоносителя в градиентном термодинамическом поле. Эти процессы по существу являются неравновесными [8–12].

Есть ряд условий, способствующих активным метасоматическим процессам. Особенно

важной является подпитка  $CO_2$ . Это природное явление распространено достаточно широко.

Известно, что в осадочных и магматических комплексах наблюдается широкое развитие метасоматических процессов, в той или иной мере преобразующих первичные породы и оказывающих существенное влияние на их минеральную специализацию.

Метасоматоз зависит от ряда переменных регулирующих параметров: градиентов pH-, Eh- и PT-среды и флюида. Степень неравновесности системы определяет вероятность появления в ней флуктуации и, таким образом, проблема нефтегазонасыщенности метасоматитов сводится в общем случае к проблеме градиентности в открытых неравновесных флюидонасыщенных системах.



Важной и очевидной, но не всегда учитываемой является реагентоспособность среды, зависящая от свободной энергии. Свободная энергия поверхности пропорциональна внутренней энергии системы, отнесенной к единице площади. Скорость химических реакций, в том числе и метасоматических, определяется свободной энергией поверхности зерен  $\sigma$ , пропорциональной их внутренней энергии  $\sum \Delta E$ , относимой к единице поверхности  $ds$ , то есть  $\sigma = \sum \Delta E / (ds)$ . Пожалуй, именно нанодисперсность определяет такие механо-химические процессы [13, 14].

Следует отметить, что метасоматические очаги не имеют четкой стратиграфической привязки и их морфология обычно не может рассматриваться с позиции анализа складчатых форм и закона суперпозиции.

Метасоматические породы, в связи с их существенным отличием от субстрата по химическому составу, отличаются от него также по физическим свойствам и хорошо выделяются в геофизических полях.

Участки развития метасоматитов часто выделяются на картах аномалий теплового поля, так как приуроченность их к зонам повышенной проницаемости определяет вероятность увеличения в них эндогенного теплового потока, обусловленного повышенной фильтрацией термальных подземных вод.

В нефтегазонасыщенных системах постоянно и достаточно быстро протекают разнообразные вторичные процессы вследствие изменения температуры, давления, химического потенциала и различных физических полей (физико-химических, механо-химических и других градиентов).

Доказано, что преобразование массивных кристаллических пород, характеризующихся очень низкой проницаемостью, происходит главным образом путем диффузионного метасоматоза, в то время как в зонах повышенной трещиноватости осадочных пород, обладающих проницаемостью, на несколько порядков превышающей величины коэффициента диффузии, решающую роль приобретает инфильтрационный метасоматоз [16].

Метасоматическая доломитизация зависит от многих физико-химических и геофлюидодинамических параметров. Следует иметь в виду, что радиус иона (катиона) кальция ( $\text{Ca}^{++}$ ) равняется 0,99 Å, или 0,099 нм, а ион (катион) магния ( $\text{Mg}^{++}$ ) составляет 0,66 Å, или 0,066 нм. В процессе замещения кальция магнием образуется дополнительное пустотное простран-

ство (трещины, каверны и т.д.). Таким образом, природные наноразмерные метасоматические процессы способствуют образованию хороших и часто высокодебитных коллекторов, особенно в карбонатных породах фанерозоя, включая палеозой Западной Сибири.

### Заключение

Встает вопрос — можно ли инициировать ускоренный техногенный процесс метасоматической доломитизации и создавать высокопродуктивные очаги на месторождении. Фактически, это позволит управлять процессом разработки месторождений и увеличить нефтеотдачу. Для этого требуется определить состав карбонатного материала и пластовой воды. Технология закачки в пласт магнийсодержащего флюида или гранулярного магния в размере наночастиц, вероятно, не представит особой трудности. В результате увеличится удельная поверхность пустотного пространства, активизируется переток флюидной массы из блочной матрицы в трещины и даже новообразование углеводородных масс. В значительной степени стимулируются перколяционные процессы, возрастут продуктивность скважин и текущий коэффициент нефтеизвлечения. В отдельных случаях процесс принудительной и ускоренной доломитизации (метасоматоза) можно сопровождать волновым и тепловым воздействием.

Успешное использование предлагаемой нанотехнологии может оказать существенное влияние на длительность разработки месторождений и конечную нефтеотдачу.

Необходимой предпосылкой является проведение целевых лабораторных экспериментов.

Промышленную отработку этой технологии предлагается осуществить в пределах натурального полигона на Малоичском нефтяном месторождении (Новосибирская область), где установлена промышленная нефтеносность в доломитизированных известняках среднего девона за счет погребенных рифогенных массивов. В случае удачных экспериментов такая нанотехнология откроет путь к интенсивному освоению палеозоя Западной Сибири и древних карбонатных массивов Восточной Сибири.

Одновременно она может быть использована и для терригенных пород с большим содержанием карбонатного цемента в породах. Повышенная карбонатность и высокое содержание  $\text{CO}_2$  отмечается часто в юрских и меловых породах Западной Сибири. Доломи-

тизации часто подвергаются микрозернистый и пелитоморфный кальцитовый цемент, раковины фораминифер, водорослевые остатки и различный органогенный детрит. В метасоматических доломитах часто образуются поры

размером 0,2-0,8 мм и каверны размером более 1 мм.

Это один из ключевых моментов, который может увеличить нефтегазовый потенциал Сибири, а также других регионов.

### Литература

1. Трофимук А. А., Молчанов В. И., Параев В. В. Модель формирования нефтегазоносных карбонатов (на примере Куюмбо-Юрубчено-Тайгинского супергиганта) // ДАН СССР. — 1999. — Т. 364. — №3. — С. 366–368.
2. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царёв В. П. и др. Новые данные по экспериментальному изучению преобразования ископаемого органического вещества с использованием механических полей // ДАН СССР. — 1981. — Т. 257. — №1. — С. 207–211.
3. Запывалов Н. П., Смирнов Г. И., Харитонов В. И. Фракталы и наноструктуры в нефтегазовой геологии и геофизике. — Новосибирск: Изд-во СО РАН «ГЕО», 2009. — С. 130.
4. Запывалов Н. П., Попов И. П. Флюидодинамические модели залежей нефти и газа. — Новосибирск: Изд-во СО РАН «ГЕО», 2003. — С. 196.
5. Zapivalov N.P., Trofimuk A. A. // Distribution of Oil and Gas in Devonian Rocks of West Siberia. Devonian of the World, Calgary. — 1988. — Vol. I. — P. 553–556.
6. Запывалов Н. П., Пехтерева И. А., Сердюк З. Я. и др. Выделение и картирование палеозойских рифовых массивов в Западной Сибири // Геология нефти и газа. — 1980. — №9. — С. 8–13.
7. Запывалов Н. П., Гуриева С. М., Дахнова М. В. и др. Связь изотопного состава углерода CO<sub>2</sub> и карбонатов с коллекторскими свойствами карбонатных пород // ДАН СССР. — 1982. — Т. 262. — №2. — С. 396–399.
8. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. — М: Наука, 1969. — С. 109.
9. Жариков В. А. Метасоматизм и метасоматические породы. — М: Научный мир, 1998. — С. 490.
10. Поспелов Г. Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. — Новосибирск: Наука, 1973. — С. 353.
11. Царев Д. И. Метасоматизм. — Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2002. — С. 319.
12. Казицин Ю. В. Метасоматизм в земной коре. — Л.: Недра, 1979. — С. 208.
13. Молчанов В. И., Параев В. В., Еганов Э. А. Нанодисперсность – обязательное условие преобразования геосфер (как переходная форма в эволюции земного вещества) // Журнал проблем эволюции открытых систем. — Алматы: «Print-S», 2007. — Вып. 9. — Т. 1. — С. 64–77.
14. Молчанов В. И. Опыты по синтезу углеводородов при тонком измельчении минеральных веществ в воде // ДАН СССР. — 1967. — Т. 147. — №5. — С. 1185–1187.
15. Запывалов Н. П., Соколов Б. С. Стратиграфическое расчленение нефтеперспективного палеозойского разреза Западной Сибири // ДАН СССР. — 1977. — Т. 237. — №1.
16. Пеньковский В. И., Щербань Е. В., Щербань И. П. Расчет двухчленных инфильтрационно-диффузионных метасоматических колонок // ДАН СССР. — 1975. — Т. 225. — №6.

N. P. Zapivalov

### Formation Parameters Improvement through Metasomatic Dolomitization of Reservoirs

*It is offered to initiate the accelerated technogenic process of metasomatic dolomitization and to create the highly productive centers at hydrocarbon fields. As a result the specific surface of hollow space will increase. In bed system many processes will proceed more active: formation of jointing, an overflow of fluid from a block matrix in cracks, and even neogenesis of hydrocarbons. Percolation processes will substantially amplify, wells efficiency and oil recovery will increase. In some cases the process of compulsory and accelerated dolomitization (metasomatosis) can be accompanied with wave and thermal influence.*

*Successful usage of the offered nanotechnology can affect profoundly on duration of working out of deposits and final oil recovery.*

**Key words:** *dolomitization, metasomatosis, nanostructures, oil recovery.*

## Связь вариаций силы тяжести с изменением давления при разработке нефтяных месторождений в водонапорном режиме

И. И. Полин, В. В. Черепанов  
ЗАО «Гравиразведка», ОАО «Газпром»

*Установлены зависимости вариаций силы тяжести с изменениями значений пластового давления в случае водонапорного режима разработки нефтяных месторождений.*

*Получены и проанализированы аналитические выражения, определяющие эти зависимости.*

*Показано, как можно перейти от них к спектрам аномалий.*

**Ключевые слова:** гравитационное поле, вариации силы тяжести, мониторинг разработки нефтегазовых месторождений, спектры аномалий.

В последние годы разработки нефтегазовых месторождений проводятся с обязательным применением мониторинга по результатам повторных гравиметрических наблюдений. Это связано с явными преимуществами гравиметрического метода перед всеми другими существующими методами контроля — во-первых, он является самым малозатратным, во-вторых, мониторинг можно проводить на дневной поверхности, не останавливая работу скважин, в-третьих, решает почти все задачи, необходимые для разработки месторождений, и в первую очередь задачи прогнозирования зон обводнения пластов в процессе эксплуатации месторождений и определения границы газоводяного контакта (ГВК) в пластах. Кроме того, можно определить масштабы, направление и скорость продвижения вод в пластах, тип воды; можно определить изменения пластового давления в межскважинном пространстве, участки проседания нефтегазовых пластов и т. д.

В данной работе рассматривается зависимость вариаций силы тяжести от изменения давления, связанного с разработкой нефтяных месторождений в водонапорном режиме эксплуатации скважин.

Водонапорный режим — это режим залежи, при котором нефть или газ перемещаются в пласте к забоям скважин под воздействием гидростатического напора воды в условиях активного восполнения отбора жидкости природной (природный режим) или нагнетаемой (искусственный режим) в пласт водой.

Основным источником пластовой энергии, обеспечивающей продвижение нефти из пласта к забоям скважин, является напор краевых или подошвенных вод. Пластовые воды внедряются в залежь и замещают объем отобранной из нее нефти.

Предположим, что вытеснение нефти водой в пласте происходит в условиях плоскорадиального движения по закону Дарси. Граница раздела жидкостей в плане имеет форму окружности, и нефть движется к одиночной скважине, расположенной в центре контура. Начало координат совмещено с центром скважины.

Обозначим значения давлений на контуре питания радиуса  $R_k$  и на забое скважины соответственно через  $P_k$  и  $P_s$ . Текущие положения контура нефтеносности обозначим через  $r_n$ , толщину пласта и его проницаемость через  $\Delta h$  и  $k$ . Примем, что на контуре питания и на забое скважины поддерживается постоянное давление и что величины  $\Delta h$  и  $k$  также являются постоянными. Радиус скважины обозначим через  $r_c$ , а значения вязкости нефти и воды — соответственно через  $\mu_b$  и  $\mu_n$ .

При этих обозначениях в рассматриваемом случае плоскорадиального вытеснения нефти водой объемный дебит скважины определяется формулой

$$Q = \frac{2\pi k \Delta h (P_k - P_s)}{\mu_b \ln \frac{R_k}{r_n} + \mu_n \ln \frac{r_n}{r_c}} \quad (1)$$

Тогда изменение масс в пласте можно определить как массу извлеченной из залежи нефти из выражения

$$M = Q t \rho_n \quad (2)$$

где  $t$  — время мониторинга месторождения;  $\rho_n$  — плотность нефти.

Гравитационное влияние от рассматриваемого кругового пласта можно определить по формуле, соответствующей круговому вертикальному цилиндру [2]:

$$\Delta V_z = 2\pi G \Delta \sigma (h_2 - h_1 - \sqrt{h_2^2 + r_n^2} + \sqrt{h_1^2 + r_n^2}), \quad (3)$$

где  $G$  — гравитационная постоянная;  $h_1$  и  $h_2$  — глубины залегания верхнего и нижнего оснований цилиндра;  $\Delta\sigma$  — величина избыточной плотности.

Это выражение определяет максимальное значение поля в центре цилиндра в точках его вертикальной оси.

Изменение плотности в этой формуле

$$\Delta\sigma = \frac{M}{\pi R_k^2 \Delta h}, \quad (4)$$

где  $\Delta h = h_2 - h_1$  — мощность пласта. В знаменателе выражения находится объем цилиндра. Поэтому эта формула определяет массу извлеченной из месторождения нефти, отнесенную к единице объема источника поля, т. е. плотность цилиндра.

Подставляя  $\Delta\sigma$  в формулу (3), найдем

$$\Delta V_z = 2G \frac{2M}{r_H^2} B(r_H), \quad (5)$$

где

$$B(r_H) = 1 - \frac{1}{\Delta h} \left( \sqrt{h_2^2 + r_H^2} - \sqrt{h_1^2 + r_H^2} \right). \quad (6)$$

В рассматриваемом случае водонапорного режима разработки месторождения нефти определяемые значения вариаций силы тяжести состоят из двух частей — из влияния отбираемой из залежи массы нефти и влияния внедрившейся в освободившееся от нефти поровое пространство воды. Суммарный эффект этих двух факторов будет пропорционален разности плотностей воды и нефти, следовательно, пропорционален и разности масс внедрившейся в пласт воды (вызывающий положительный гравитационный эффект) и извлеченной из залежи нефти (отрицательный эффект).

Для этой разности масс получим

$$\Delta M = M_B - M_H = qt \rho_B - Qt \rho_H = (\rho_B - \rho_H) Qt, \quad (7)$$

где индексы «в» и «н» указывают на случаи воды и нефти.

С учетом выражения (1) найдем

$$\Delta M = \frac{2\pi k \Delta h (P_K - P_3) (\rho_B - \rho_H) t}{\mu_B \ln \frac{R_K}{r_H} + \mu_H \ln \frac{r_H}{r_C}}. \quad (8)$$

Гравитационное влияние от этой массы получим по формуле (5) при замене в ней  $M$  на  $\Delta M$ :

$$\Delta V_z = 2G \frac{2\pi k \Delta h (P_K - P_3) (\rho_B - \rho_H) t}{\mu_B \ln \frac{R_K}{r_H} + \mu_H \ln \frac{r_H}{r_C}} \cdot \frac{B(r_H)}{r_H^2}, \quad (9)$$

В этом выражении коэффициент проницаемости  $k$  может равняться  $10^{-12} \dots 10^{-13} \text{ м}^2$  для крупнозернистых песчаников,  $10^{-14} \text{ м}^2$  — для плотных песчаников. Вязкость может равняться для нефти  $(1,5-2,0) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , для воды  $(0,5-2,0) \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Для определения численных значений вариаций силы тяжести примем:  $k = 10^{-12} \text{ м}^2$ ,  $\mu_H = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $\mu_B = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $r_C = 0,05 \text{ м}$ ,  $R_K = 5 \text{ км}$ ,  $\Delta h = 100 \text{ м}$ ,  $\rho_B = 1,1 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_H = 0,8 \text{ г/см}^3$ .

При этих значениях постоянных получим

$$\Delta V_z = \frac{26,39(P_K - P_3)}{15,42 + \ln r_H} \cdot \frac{B(r_H)}{r_H^2} t. \quad (10)$$

Перепишем это выражение в более удобном виде

$$\Delta V_z = \beta (P_K - P_3) t, \quad (11)$$

где

$$\beta = \frac{26,39}{15,42 + \ln r_H} \cdot \frac{B(r_H)}{r_H^2}. \quad (12)$$

Значения коэффициента  $\beta_1$  при разных величинах  $r_H$  и  $t = 1 \text{ г}$  приведены ниже в таблице.

При  $t = 1$  году и  $r_H = 3 \text{ км}$  из формулы (12) получим

$$\beta = 0,118 (P_K - P_3). \quad (13)$$

От полученных выражений можно перейти к спектрам аномалий. В рассматриваемом трехмерном варианте кругового пласта спектр аномалий определяется по формуле [2]

$$S(\rho) = \int_0^\infty r V_z(r) J_0(\rho r) dr, \quad (14)$$

где  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ ,  $\rho = \sqrt{u^2 + v^2}$ ;  $u, v, \text{ и } \rho$  — пространственные частоты или волновые числа.

При  $\rho = 0$  из равенства (1) получим

$$S(0) = \int_0^\infty r V_z(r) dr. \quad (15)$$

Значения коэффициента  $\beta$

$r_H, \text{ км}$	$\beta$
0,5	0,695
1	0,472
2	0,219
3	0,118
4	0,074
5	0,049

Подставляя сюда выражение  $V_z(r)$  для взятого источника гравитационного поля [2], найдем

$$S(0) = G \Delta M. \quad (16)$$

Сравнивая равенства (16) и (2) видим, что легко можно перейти от полученных выше вы-

ражений, определяющих вариации силы тяжести через давление, к спектрам аномалий.

Найденные зависимости значений гравитационного поля с изменениями пластового давления можно использовать при решении различных задач при мониторинге разработки нефтяных месторождений.

#### Литература

1. Басниев К. С., Дмитриев Н. М., Розенберг Г. Д. Нефтегазовая гидромеханика. — Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005. — 554 с.
2. Серкеров С. А. Гравиразведка и магниторазведка в нефтегазовом деле. — М: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2006. — 512 с.

I. I. Polyn, V. V. Cherepanov

#### Relationship of Gravity Variations with Pressure Deviation at Oil Fields Development in Water Drive

*Relationships of gravity variations with reservoir pressure deviation in case of water drive oil field development are established.*

*Analytic expressions for such relationships are derived and analyzed. The transfer from the relationships to anomaly spectra is demonstrated.*

**Key words:** *field of gravity, gravity variations, oil field development monitoring, anomaly spectra.*

### 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.**



## Оценка ресурсов и возможностей добычи метана из угольных бассейнов Европейского Северо-Востока

З. А. Васильева  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*В работе дается оценка ресурсов метана Печорского угольного бассейна, показана возможность формирования залежей газов генерации углей под куполом многолетнемерзлых пород в кайнозойских, мезозойских и пермских отложениях. Для дегазации угольных пластов предлагается использовать горизонтальные скважины с большой протяженностью горизонтального участка, ориентированного на пересечение трещин и дизъюнктивные нарушения, и с осуществлением глубокого гидроразрыва.*

**Ключевые слова:** генерация углей, дегазация, многолетнемерзлые породы, дизъюнктивные нарушения, горизонтальные скважины, гидроразрыв.

Благодаря работам Б. М. Зимакова, Ю. И. Калимова, А. Я. Кремса и многих других известна газоносность угольных месторождений Печорского бассейна, а также известны примеры практического применения газа при деметанизации шахтных полей и шахт.

В работах А. Я. Кремса и других авторов показано, что потенциальная генерация метанового газа при метаморфизации углей (из расчета на геологические запасы до глубины 1800 м) составляет 44 трлн м<sup>3</sup>, из них около 36 трлн м<sup>3</sup> могли мигрировать выше за пределы угольной толщи во вмещающие породы.

Уникальность газонакопления Печорского бассейна характеризуется наличием покровных, представленных многолетнемерзлыми малопроницаемыми породами, малой глубиной и соответственно низкими потерями генерированного газа.

Можно предположить о возможном формировании залежей газов генерации углей под куполом слабопроницаемых многолетнемерзлых пород в кайнозойских, мезозойских и пермских отложениях, имеющих хорошие фильтрационно-емкостные свойства, представленных суглинками, песками, гравием, валунами, конгломератами, песчаниками, а также предполагать об аккумуляции газа генерации в трещинах от угольных пластов до подмерзлотных образований. Доказательством гипотезы являются сведения о том, что из разведочных скважин глубиной до 500 м зафиксированы выбросы газов, а также наличие зон свободного газовыделения из кайнозойских отложений (рисунок).

В Российской Федерации 77% общего числа шахт отнесены к опасным по метану. Дегазационными системами шахт извлекается 560–580 м<sup>3</sup> метана в минуту, что составляет 23–25% выделяющегося метана в шахтах РФ или третью часть в шахтах с дегазацией.

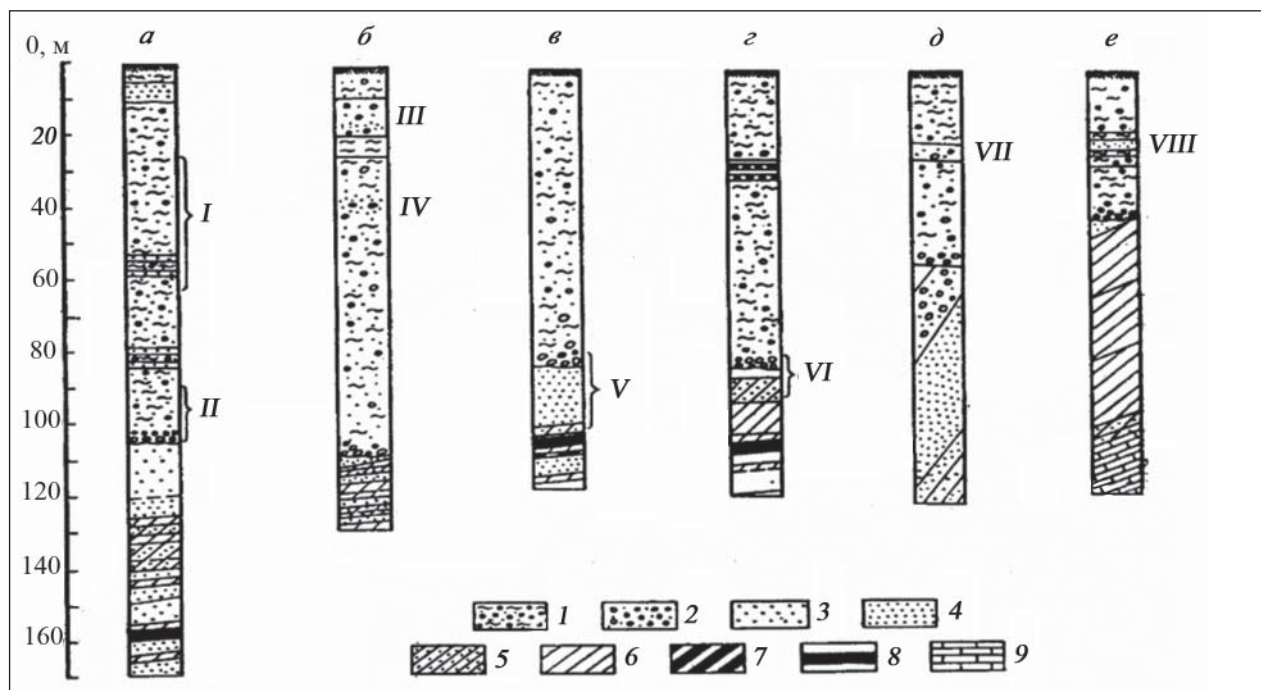
В Воркуте этот показатель значительно выше и достигает 39–43% по объединению ОАО «Воркутауголь».

Извлечение больших количеств метана средствами дегазации способствует росту угледобычи, поскольку ограничивается отрицательное влияние газового фактора на производительность угольных комбайнов, снижается себестоимость добытого угля, растет прибыль, снижается вероятность взрывов метана, обеспечивается ритмичность работы метанообильных шахт.

Так, опыт работы газообильных шахт свидетельствует о том, что производительность очистных участков, работающих с дегазацией, возрастает в среднем на 25–30% в лавах с добычей 1000–1700 т угля в сутки. Себестоимость добытого угля при этом снижается на 8–10% в зависимости от горно-технических условий, применяемых способов дегазации источников метановыделения и производительности очистного забоя.

Основные месторождения угля и метана приурочены к Усинскому (300x150 км) и Каротаинхинскому (200x90 км) синклиниям. К первому относятся Воркутское, Юньягинское, Воргашовское, Усинское, Сейдинское, Интинское месторождения, ко второму — Хальмерюское, Сырьягинское, Паэмбойское месторождения с общими запасами угля до 250 млрд т.

В связи с завершающей стадией разработки Вуктыльского газоконденсатного месторождения добыча газа из других месторождений, например из Западно-Соплесского, Югидского, Печорогородского, не может восполнить необходимые для республики Коми объемы потребления. Возможность воспроизводства добычи газа за счет Нарьян-Марской группы ГКМ ввиду удаленности от газотранспортной и энергетической систем в ближайшие годы проблематично.



Стратиграфические колонки с зонами свободного газовыделения из кайнозойских отложений Воргашорского месторождения: 1 — кайнозойские суглинки, пески, валунные суглинки, гравий; 2 — конгломераты; песчаники: 3 — среднезернистые, 4 — мелкозернистые; 6 — аргиллиты; 7 — углистые аргиллиты; 8 — угольные пласты и их индексы; 9 — известняки карбона. *а* — скв. ВК-1633: I — выброс газом бурового снаряжения, II — сильное газовыделение; *б* — скв. ВК-1690: III — сильный выброс газа со взрывом, IV — слабое газовыделение; *в* — скв. ВК-1656: V — слабое газовыделение при фонтанировании скважины; *г* — скв. ВК-1655: VI — газовыделение при фонтанировании скважины; *д* — скв. ВК-1149: VII — свободное газовыделение; *е* — скв. ВК-1141: VIII — свободное газовыделение

Генерированный в угольных пластах газ имеет высокое содержание метана — 70–90%, его гомологов ( $C_nH_{2n+2}$ ) до 15%, а также водород, азот и углекислый газ, то есть по химическому составу сопоставим с природным газом. Другой характерной особенностью является высокая газонасыщенность углей и вмещающих пород, наличие в пермских отложениях до 269 угольных пластов суммарной мощностью 120–140 м, включающей воркутинскую и печорскую серии с наиболее насыщенной рудницкой подсвитой. Пористость и проницаемость газонасыщенных пород уменьшается сверху вниз соответственно с 25 до 5–7% и от 3,2 до 0,001 мД. Главными каналами дегазации и миграции газа являются разрывные нарушения и трещины, ориентированные относительно осей складкообразования с расстояниями между трещинами 10–30 см в аргиллитах и алевролитах, 50 см в песчаниках и 1–7 мм в углях.

В таблице дано сравнение приближенных запасов газа по рудницкой подсвите геологических запасов АВС<sub>1</sub> и природного газа основных нефтегазоконденсатных месторождений Тимано-Печорской провинции [3]. Как видно из табли-

цы, только по Вуктыльскому месторождению удельная плотность запасовкратно больше, а по остальным сопоставима с угольными, причем глубина залегания залежей газа ГКМ в 2–4 раза больше, чем в угольных. Удельная плотность запасов угольных месторождений газа фактически может быть в 4–8 раз больше из-за следующих предположений: во-первых, мощность рудницкой подсвиты в 2–4 раза меньше суммарной мощности углей, во-вторых, 50% общей массы метана может быть генерировано углистыми вмещающими породами, например аргиллитами и алевролитами, в-третьих, согласно работам Кремса и др. [2], около 82% генерированного газа мигрировало из угольных в вышезалегающие породы.

В Ухтинском государственном техническом университете для промышленной разработки газосодержащих угольных пластов была предложена технология бурения горизонтальных скважин. Существование газа в свободном состоянии в микро- и макротрещинах во вмещающих угольные пласты породах позволило рассмотреть задачу притока к горизонтальной скважине газа, находящегося в угольных пластах

**Сравнение приближенных запасов газа нефтегазоконденсатных месторождений  
Тимано-Печорской провинции**

Месторождение, залежь	Глубина залегания, м	Площадь залежи, км <sup>2</sup>	Начальные балансовые запасы, млрд м <sup>3</sup>	Удельная плотность запасов, млн м <sup>3</sup> / км <sup>2</sup>
Воркутское УМ, рудницкая подсвита	500–1000	140	100–130	700–900 2800–3600
Воргашорское УМ, рудницкая подсвита	500–1000	–	200–300	250–300 1000–1200
Усинско-Сейдинское, рудницкая подсвита	2100–3500	–	1300–1700	до 1000 до 4000
Вуктыльское НГКМ	3100–3400	140	372	2658
Печорогородское ГКМ	3900–4200	19,2	3	164
Печорожвинское ГКМ	2660–2900	8,5	5	543
Западно-Соплесское ГКМ	2225–2405	35,9	25	705
Югидское НГКМ	2660–2900	10,5	10	940
Лаявожское НГКМ	2225–2405	362,5	129	355
Василковское ГКМ	2250–2410	80,41	81	1003

в свободном состоянии. Результаты расчетов показали, что в течение 1–2 месяцев происходит резкое падение дебитов горизонтальной скважины от 200 до 20 тыс. м<sup>3</sup>. В дальнейшем падение дебита замедляется.

Для дегазации угольных пластов предлагалось использовать горизонтальные скважины с большой протяженностью горизонтального участка и с осуществлением глубокого гидроразрыва.

Была выполнена технико-экономическая оценка разработки опытно-промышленного участка шахты Комсомольская Воркутского угольного месторождения в соответствии с [1]. На основании выполненных расчетов вариант проекта, предусматривающий бурение 11 горизонтальных скважин с протяженностью гори-

зонтального участка 2500 м и обеспечивающих добычу 1200 млн м<sup>3</sup> газа за 20 лет расчетного периода, был рекомендован в работе [4].

Таким образом, наиболее перспективным способом освоения угольных пластов Печорского бассейна является:

- использование горизонтальных скважин с протяженностью горизонтального участка 2500 м и более;
- ориентирование ствола на пересечение трещин и дизъюнктивных нарушений;
- осуществление глубокого гидроразрыва угольных пластов;
- использование технологии циклического газлифта для добычи газа из низкодебитных скважин.

*Литература*

1. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов. М-во экон. РФ, М-во финн. РФ, ГК по строительству.
2. Кремс А. Я., Енцова Ф. И., Овчинников Э. Н. Отчет по теме №62/63 «Изучение технологических условий образования и методика поиска зон газоаккумуляции в Печорском угольном бассейне и прилегающих районах. — Ухта, Коми филиал ВНИИгаза, 1969. — С. 234.
3. Цхадая Н. Д., Юдин В. М. и др. Оценка ресурсов газосодержащих угольных залежей Печорского бассейна // СНТ №4. — Ухта: УГТУ, 2000. — С. 136–140.
4. Буслаев И. Ф., Павловская А. В. Оценка коммерческой эффективности промышленной разработки газосодержащих угольных пластов. // Мат. Всероссийской конф. — Ухта: УГТУ, 2003. — С. 37–42.

Z. A. Vasil'eva

**Assessment of Deposits and Possibility of Methane Production  
from Coal Basins of European North-East**

*The assessment of methane deposits in Pechora coal basin is presented. The possibility of gas from coal generation deposits formation under cupola of permafrost formation in Cenozoic, Mesozoic and Permian deposits is demonstrated. Horizontal wells with high length of horizontal section, oriented on crossing of cracks and fissures, combined with deep hydraulic fracturing, are offered for coal beds degassing.*

**Key words:** coal generation, degassing, permafrost formations, fissures, horizontal wells, hydraulic fracturing.

## Оценка эффективности применения закачки воды и газа с применением гидроразрыва пласта и горизонтальных скважин в нефтенасыщенных сланцах Западной Сибири

И. А. Синцов, А. А. Александров  
Тюменский государственный нефтегазовый университет

*Рассмотрены различные методы, позволяющие увеличить нефтеотдачу нефтенасыщенных сланцев Западной Сибири. Полученные расчеты на фильтрационной модели показали эффективность применения закачки воды и газа, а также позволили оценить применимость горизонтальных и наклонно-направленных скважин, в том числе и с гидроразрывом пласта.*

**Ключевые слова:** нефтенасыщенные сланцы, горизонтальные скважины, гидроразрыв пласта, диоксид углерода, газовое воздействие, увеличение нефтеотдачи.

На сегодняшний день все более остро встает вопрос о разработке трудноизвлекаемых запасов, содержащихся в низкопроницаемых коллекторах с такими геологическими особенностями, как аномально высокое пластовое давление, отсутствие подошвенных вод и неоднородность. Все это характерно для нефтенасыщенных сланцев, широко распространенных на территории Западной Сибири. В данной статье рассмотрена модель низкопроницаемого коллектора с отсутствием подошвенных вод. Для данной модели использован стохастический подход построения, в основе которого лежит алгоритм биномиального закона для распределения дискретной случайной величины (рис. 1). Геологический объект по вертикали разбивался на множество элементарных слоев. Разбиение сетки по вертикали производилось в соответствии с данными ГИС на 0,5 м. При этом в каждом интервале определен литологический тип пород. Общее количество ячеек модели — 125200. Цифровая фильтрационная модель построена на основе варианта стохастической геологической модели. Геологическое моделирование было осуществлено в программном комплексе «Igar RMS». Гидродинамические расчеты выполнялись в программном комплексе «Tempest More». В основе расчетов использовалась трехмерная трехфазная изотермическая гидродинамическая модель фильтрации нефти, газа и воды в пористой среде (Black Oil), которая является наиболее распространенной и успешно применяется в практике разработки нефтяных месторождений.

Нефтенасыщенные сланцы характеризуются невысокой пористостью (10–15%) и довольно низкой проницаемостью (1–20 мД). В условиях пласта нефть легкая (в среднем 820 кг/м<sup>3</sup>), маловязкая (1,1 мПа·с), с давлением насыщения

нефти газом около 10 МПа, что значительно ниже пластового давления.

На рис. 2 представлен график относительных фазовых проницаемостей по нефти и воде. Как видно, значение остаточной нефтенасыщенности составляет 0,6 долей единиц, что усложняет задачу по извлечению углеводородов. Объектом моделирования была выбрана часть пласта размерами 1500 на 1500 м с расположенной в центре добывающей скважиной. Для моделей с системой поддержания пластового давления были добавлены четыре нагнетательные скважины по пятиточечной схеме с равным удалением от центральной скважины, плотность сетки составляет 25 га/скв. Проектный период эксплуатации скважин составил 30 лет. Условия отключения скважин: превышение обводненности 98% и снижение дебита нефти менее 1 т/сут. На рассматриваемом

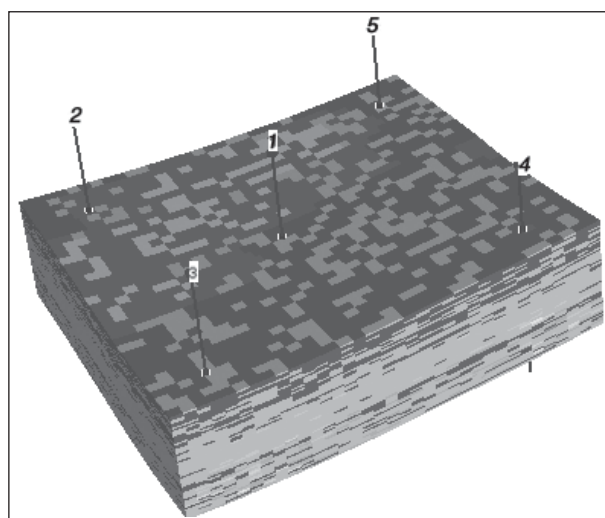


Рис. 1. Выкопировка из стохастической геологической модели нефтенасыщенных сланцев



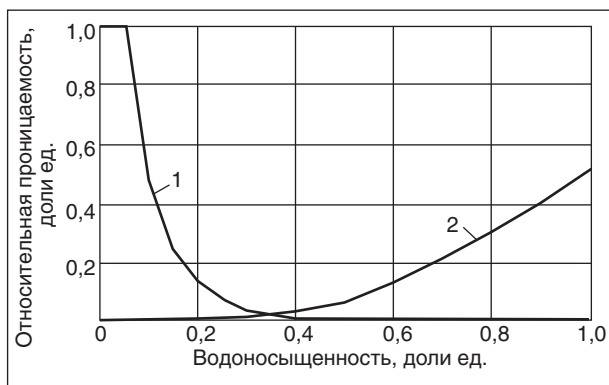


Рис. 2. Относительные фазовые проницаемости в системе «нефть – вода»: 1 и 2 — коэффициенты нефте- и водонасыщенности, соответственно

мой модели отсутствует АВПД, средняя глубина кровли коллектора составляет 3000 м. Залежь является литологически экранированной. Стоит отметить, что исходные данные были приняты по аналогии с одним из реально существующих месторождений Западной Сибири.

В настоящее время идет обсуждение целесообразности применения тех или иных технологий, позволяющих более эффективно осуществлять выработку запасов нефтенасыщенных сланцев Западной Сибири. Среди предлагаемых технологий, позволяющих увеличить нефтеотдачу, можно отметить такие, как создание системы поддержания пластового давления, в том числе с закачкой воды или газа, применение гидроразрыва пласта и горизонтальных скважин. Применение тех или иных методов на практике имеет опытный характер и до сих пор не найдено универсальных способов разработки пластов данного типа. С целью оценки эффективности данных технологий и сравнения их между собой как в отдельности, так и комплексно были рассмотрены несколько вариантов разработки:

- 1) на естественном режиме;
- 2) с поддержанием пластового давления за счет закачки воды;
- 3) с поддержанием пластового давления за счет закачки газа.

В качестве вытесняющего агента при закачке газа был выбран диоксид углерода (CO<sub>2</sub>). Данный газ лучше всего подходит для вытеснения нефти, даже в сравнении с попутным газом. На данный момент идет подготовка к промышленному внедрению закачки CO<sub>2</sub> на отдельных месторождениях Западной Сибири.

В каждом из вариантов были рассмотрены несколько подвариантов видов скважин с различным расположением в пласте:

- 1) скважина с вертикальным вскрытием пласта (в дальнейшем ННС);
- 2) скважина с вертикальным вскрытием пласта и проведением гидроразрыва (в дальнейшем ННС с ГРП);
- 3) скважина с горизонтальным вскрытием пласта в кровельной части длиной 300 м (в дальнейшем ГС в кровле);
- 4) скважина с горизонтальным вскрытием пласта в подошвенной части длиной 300 м (в дальнейшем ГС в подошве);
- 5) скважина с горизонтальным вскрытием пласта в центральной части длиной 300 м (в дальнейшем ГС в центре).

При разработке залежи на естественном режиме были получены невысокие показатели накопленной добычи нефти (рис. 3). В ходе эксплуатации по всем видам скважин отмечается резкое падение дебитов. Через три-четыре года во всех случаях дебиты нефти снижаются до значений менее 1 т/сут. Это объясняется тем, что рассматриваемая нами залежь имеет линзовидное строение, и ввиду отсутствия подошвенных вод энергетическая характеристика объекта быстро ухудшается. Наиболее продолжительным периодом эксплуатации характеризуется ННС, однако за счет ННС с ГРП достигается максимальная накопленная добыча нефти — 29 тыс. т, что на 20% выше ННС без ГРП. При горизонтальном бурении лучшими показателями характеризуется скважина с расположением ствола в подошве пласта. Однако стоит признать, что рассматриваемые технологии характеризуются относительно невысокой эффективностью.

Применение системы поддержания пластового давления с закачкой воды во всех случаях позволяет существенно увеличить отборы нефти. Накопленная добыча нефти по сравнению с естественным режимом увеличивается, как минимум, в

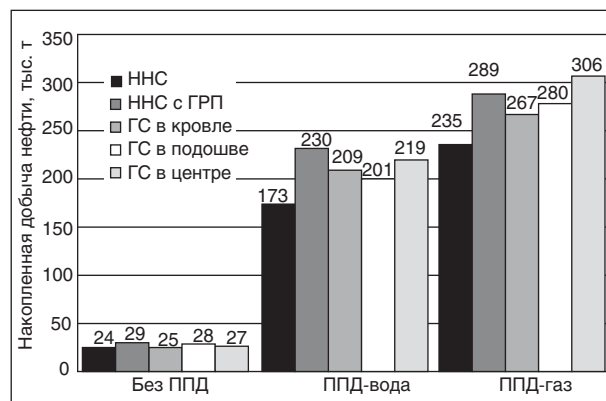


Рис. 3. Результаты гидродинамического моделирования



7 раз. Применение ГРП в ННС позволяет увеличить добычу нефти на 33% и является более эффективным методом по сравнению с горизонтальным бурением, позволяя получить накопленную добычу нефти на уровне 230 тыс. т. Из рассмотренных горизонтальных скважин наименее эффективной является та, что расположена в подошве пласта, поскольку при заводнении прорыв воды к ней происходит быстрее, чем к скважинам, расположенным в центре и кровле. С другой стороны, при эксплуатации горизонтальной скважины в кровельной части пласта хуже вырабатываются запасы, расположенные ниже ГС, поскольку объект обладает высокой слоистой неоднородностью.

Закачка газа для поддержания пластового давления показывает хорошие результаты, поскольку, как отмечалось выше, рассматриваемый пласт характеризуется высокой остаточной нефтенасыщенностью. Применение диоксида углерода позволяет существенно увеличить нефтеотдачу. Поскольку газ обладает более высокой подвижностью и проникающей способностью по сравнению с флюидами пласта, а также меньшей плотностью, то наблюдается ситуация, когда вытеснение газом в верхней части пласта происходит быстрее, чем в нижней. По сравнению с закачкой воды конечная добыча нефти в ННС увеличивается на 36%, а по сравнению с разработкой на естественном режиме — практически в 10 раз. При этом, согласно расчетам, наиболее эффективным является применение скважины с горизонтальным окончанием ствола, расположенной в центре пласта, накопленная добыча нефти составила 306 тыс. т. Данная технология является более эффективной по сравнению с применением гидроразрыва, поскольку

при ГРП вскрывается весь нефтенасыщенный интервал, и вероятность прорыва газа к трещине выше, чему у горизонтальной скважины. Этим же объясняется и относительно невысокая добыча нефти ГС в кровле по сравнению с другими конфигурациями скважин. После прорыва газа по верхним интервалам уровни добычи нефти существенно снижаются. Также расположение скважины в кровле или подошве пласта негативно сказывается на охвате выработкой по разрезу, о чем уже упоминалось выше.

Таким образом, можно сделать несколько основных выводов:

1. Разработка трудноизвлекаемых запасов в низкопроницаемых неоднородных коллекторах, характерных для нефтенасыщенных сланцев Западной Сибири, малоперспективна при отсутствии системы поддержания пластового давления.

2. При закачке воды одним из наиболее перспективных методов является применение гидроразрыва пласта в наклонно-направленных скважинах с вертикальным окончанием, однако стоит помнить о том, что достигнуть проектную величину длины трещины разрыва не всегда удается на практике, что может привести к ухудшению реальных показателей.

3. Закачка газа в данном типе коллектора является более эффективным методом увеличения нефтеотдачи, чем закачка воды. Наиболее эффективной оказалась технология горизонтального бурения в центральной части пласта. Однако успешное применение горизонтальных скважин во многом зависит от конкретных геологических условий, которые невозможно оценить при высокой неоднородности пласта.

#### Литература

1. CO<sub>2</sub> storage in depleted oilfields: global application criteria for carbone dioxide enhanced oil recovery. Technical report. IEA Environmental Projects Ltd., 2009. — 154 p.
2. Александров А. А. Критерии применимости технологии воздействия двуокисью углерода с целью повышения нефтеотдачи пластов с учетом мирового опыта // Современные проблемы освоения недр: материалы I Всероссийской заочной (с международным участием) науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов. — Белгород: ИПК НИУ «БелГУ», 2011. — С. 99–103.
3. Синцов И. А. Выбор оптимальных конфигураций горизонтальных скважин сложных профилей // Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов: Мат. II Междунар. науч. симпозиума. В 2 т. — Т. 2. — М.: ОАО «Всерос. нефтегаз. науч. -исслед. ин-т», 2009. — С. 175 – 178.
4. Нестеров И. И., Ушатский И. Н., Малыхин А. Я. и др. Нефтегазоносность глинистых пород Западной Сибири. — М.: Недра, 1987.

I. A. Sintsov, A. A. Aleksandrov

#### Efficiency Estimation of Water and Gas Injection with Hydraulic Fracturing and Horizontal Wells in the Oil-saturated Shale of Western Siberia

*Various methods for increasing oil recovery from the oil-saturated shale of Western Siberia are considered. The results, derived from filtration model, shown efficiency of water and gas injection, and also allowed to estimate applicability of horizontal wells and directional wells including hydraulic fracturing.*

**Key words:** oil-saturated shale, horizontal wells, hydraulic fracturing, carbon dioxide, gas injection, oil recovery increase.

## Экологические проблемы количественной оценки аварийности нефтепроводного транспорта

А. П. Хаустов, М. М. Редина, И. Н. Кунаев  
Российский университет дружбы народов

*Проанализированы основные экологические проблемы, возникающие вследствие аварийных разливов нефти на магистральных, внутри- и межпромысловых нефтепроводах. Рассмотрены важнейшие проблемы планирования ликвидации последствий аварийных разливов, в частности проблемы оценок рисков аварий и объемов разливов как центральный момент при анализе последствий аварий. Рассчитаны среднестатистические значения аварийных разливов нефти на магистральных нефтепроводах, площади загрязнения, создаваемые данными разливами. Рассмотрены экологические последствия разливов. Обоснованы границы среднестатистической аварии на магистральном трубопроводном транспорте в целях прогнозирования масштабов загрязнения.*

**Ключевые слова:** авария, разлив нефти, трубопровод, статистика, экологический риск.

В нормативной литературе существует несколько определений термина «авария». Это как минимум три определения самой «аварии», не считая более узких понятий, характеризующих возможное развитие нежелательных процессов на разных объектах и в связи с разными последствиями, в частности вследствие попадания следоводородов в окружающую среду [8, 9].

Согласно ГОСТ 22.0.05 авария — это опасное техногенное происшествие, создающее на объекте, определенной территории или акватории угрозу жизни и здоровью людей и приводящее к разрушению зданий, сооружений, оборудования и транспортных средств, нарушению производственного или транспортного процесса, а также к нанесению ущерба окружающей природной среде.

Конкретно авария на магистральном трубопроводе (МН) рассматривается как авария на трассе трубопровода, связанная с выбросом и выливом под давлением опасных химических или пожаровзрывоопасных веществ, приводящая к возникновению техногенной чрезвычайной ситуации (ЧС). В зависимости от вида транспортируемого продукта выделяют аварии на газопроводах, нефтепроводах и продуктопроводах. Из этого следует, что лишь в случае, когда последствием нежелательных событий стала ЧС, событие признается аварией. Само по себе количество веществ, попавших в окружающую среду, не является определяющим фактором в признании события аварией. Таким образом, мелкие утечки, происходящие в течение ряда лет (например, усинская авария), не считаются аварией до того момента, пока их последствия не приведут к формированию ЧС.

Одной из наиболее действенных организационных мер, которые должны способствовать снижению ущерба от аварий, рассматривается планирование ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Составление планов (ПЛАРН), безусловно, не устранит основные причины аварийности, однако оно ориентирует на ликвидацию последствий от фиксированных объемов вылившейся нефти и скорейшее восстановление пострадавших территорий.

Одна из серьезных проблем эффективности ПЛАРН заключается в том, что не всегда планируемые природоохранные мероприятия являются оптимальными, соразмерны нанесенному вреду и позволяют предусмотреть и предотвратить возможное вторичное загрязнение объектов окружающей среды в ходе локализации и ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов.

В целом можно отметить, что система планирования ЛАРН в России в настоящее время не достаточно совершенна. Требуется ее развитие с учетом опыта первых лет планирования и исполнения ПЛАРН. Необходимо более ответственно подходить к документации и анализу аварий, вне зависимости от объемов разлитой нефти и нанесенного ущерба.

До настоящего времени в научно-технической литературе не проводилось сопоставления ПЛАРН и реально выполненных работ по какому-либо объекту с оценкой ущерба, нанесенных окружающей среде. Чаще всего оценки работ по ликвидации разливов нефти содержатся в средствах массовой информации и сопровождаются чудовищным искажением фактов. Наибольшие искажения связаны с оценкой объемов разлившейся нефти и площадями загрязнения, а также объемами загрязненных почв и вод.

Иногда в отчетных документах указывается, что нефти собрано и утилизировано больше, чем может излиться реально при данном порыве нефтепровода. Чаще наблюдаются обратные соотношения, поэтому вопросы оценки объемов становятся принципиальными, хотя бы на уровне среднестатистических оценок. Эти оценки необходимы при анализе рисков аварий.

Все аварии при порывах нефтепроводов с точки зрения влияния на компоненты природной среды обычно подразделяют на 3–4 группы:

- 1) аварии, приведшие к загрязнению почвенного покрова;
- 2) аварии, повлекшие за собой загрязнение поверхностных водных объектов;
- 3) аварии с одновременным загрязнением почв и поверхностных водных объектов;
- 4) аварии с загрязнением почв и подземных водных объектов.

Во всех случаях можно выявить загрязнение сопредельных сред, таких как атмосфера, растительность, животный мир, донные отложения водоемов, снежного покрова, грунтов зоны аэрации. Чаще загрязнения перечисленных сред гораздо реже принимаются во внимание по сравнению с почвами и водами, выявляются спустя некоторое время и рассматриваются как «вторичные загрязнения», а при оперативных мероприятиях по сбору нефтепродуктов их можно свести к минимуму. Тем не менее, риски и ущербы сопредельным средам следует учитывать в ПЛАРН и отчетах о ликвидации аварий. В настоящее время это делается в редких случаях. Кроме этого, следует учитывать процессы естественного фракционирования нефти и формы ее присутствия (пленочная, эмульгированная или растворенная), а также неравномерность локализации нефтяного загрязнения в почвах по латерали и разрезу.

Результаты специально проведенных исследований [7] указывают, что отдельные оценки одних и тех же технологических рисков аварии, а следовательно, и потенциальных экологических ущербов на МН отличаются на 2 порядка (табл. 1), что приводит к недопустимым погрешностям.

Методика расчета рисков, разработанная в ИПТЭР, предусматривает на основе ГИС-

моделей как можно более полный учет влияния местных (локальных) факторов природной среды. Благодаря детализации и учету факторов рельефа в масштабе 1:10 000 резко возрастает доля влияния геоморфологической среды. Тем самым минимизируются ошибки расчетов, в отличие от масштабов 1:100 000 и 1:200 000, широко используемых при традиционных подходах и проектировании.

Нормативными документами для разработки ПЛАРН принято аварии на суше разделять на 5 категорий, от локального до федерального уровней:

- локальная авария, разлив составил до 100 т (территория объекта);
- местный уровень — от 100 до 500 т (муниципальное образование);
- территориальный — 500–1000 т (в пределах субъекта РФ);
- региональный 1000–5000 т (выходит за пределы субъекта федерации);
- федеральная авария — свыше 5000 т.

Отсюда планируется различное отношение к событию аварии и ликвидации ее последствий. Таким образом, *объем вылившейся нефти является определяющим* во всех случаях возникновения аварии или отказа.

Особое внимание при составлении ПЛАРН необходимо уделять возможности достижения нефтяными загрязнениями особо охраняемых природных территорий, водоохраных зон и рек. Экологический риск (а следовательно, и экономический ущерб) при достижении водных объектов увеличивается в 20–60 раз в силу уязвимости водных экосистем, ценности водных объектов и сложности ликвидационных мероприятий на акваториях. Здесь также остро проявляется проблема оценок объемов вылившейся нефти, не говоря об авариях на речных переходах.

Согласно имеющейся статистике, в целом по РФ более 60% крупных объектов хранения и транспортировки нефти и нефтепродуктов эксплуатируются свыше 30 лет [2]. Большая часть МН эксплуатируется 30–40 лет и более, хотя нормативный срок составляет 20 лет, а в ряде случаев — 8–12 лет. Имеются и более негативные оценки [7]: на 2007 г. более 75% нефтепроводов России принадлежат к возрастному интервалу

Табл. 1. Сравнение экологических рисков на МН по различным методикам

Методика	Километры трассы										
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
По методике [7]	2,35	0,85	0,02	1,37	1,65	1,31	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
По методике [5]	2,47	2,46	2,46	2,41	2,45	2,47	1,86	1,81	0,81	0,97	0,27
Относительная разница	1,05	2,89	123,0	1,76	1,48	1,89	186,0	181,0	81,0	97,0	27,0

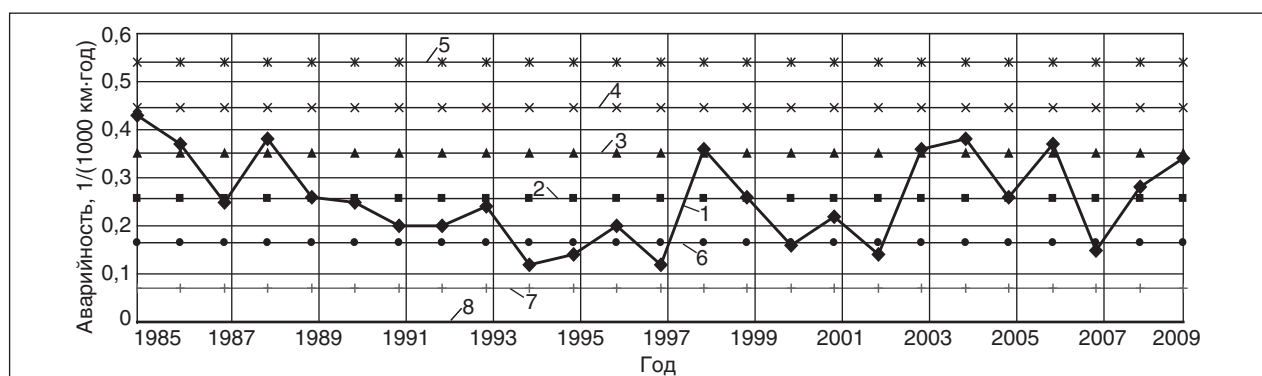


Рис. 1. Хронология аварийности на МН: 1 — аварийность; 2 — среднее значение; 3 — ср. знач. + s; 4 — ср. знач. + 2s; 5 — ср. знач. + 3s; 6 — ср. знач. - s; 7 — ср. знач. - 2s; 8 — ср. знач. - 3s

более 20 лет, около 40% — более 30 лет. Существующая сеть нефтепроводов в значительной мере выработала свой ресурс: износ составляет около 80%, при этом около 35% от общей протяженности требуют полной замены. Отсюда напрашивается негативный вывод о том, что число аварий на МН будет возрастать, если не принять кардинальных мер по замене труб.

Абсолютные показатели аварийности (частота аварии, рассчитываемая как количество аварий на 1000 км/год), изложенные в работе [1], свидетельствуют о том, что с 1996 по 2006 г. в среднем они составляют величину 0,27 +/- 0,6. В общем числе аварий 46% составляет диверсионная самовольная врезка, механическое воздействие при проведении земляных работ (16%), а затем уже брак строительно-монтажных работ (14%).

Нами была проведена оценка среднестатистической аварии на МН с целью получения данных по среднестатистическим объемам и площадям, подвергшимся воздействию независимо от диаметров нефтепроводов (рис. 1).

Статистический анализ этих данных показал, что распределение частот аварий в целом отвечает критериям нормального распределения. Характеристика распределения величины — дисперсия  $S^2$ ; мера разброса для случайной величины, в нашем случае  $S^2 = 0,009$ , что значительно меньше 0,5, следовательно, возможно использовать среднее значение элементов ряда, а не медиану, либо моду, как принято при асимметрично распределенных членах ряда. Стандартное отклонение  $s = 0,094$ , что можно связать с относительно малым объемом выборки и большой погрешностью на стадии получения первичных данных (статистики аварий). Воспользовавшись правилом 3s (преобразованное правило 3σ для распределения с неизвестной истинной величиной), можно определить

доверительный интервал выборки: при  $\bar{x} = 0,26$  он равен от 0 до 0,54 случаев аварий на 1000 км.

Таким образом, средняя аварийность на МН России в 1985–2009 гг. составила  $(0,26 \pm 0,19)$  аварий на 1000 км/год с доверительной вероятностью 95,4%.

Для анализа данных по объемам (массам) нефти, вытекшей при авариях, были взяты материалы по 56 относительно крупным авариям (разлив более 1 т) за 2004–2009 гг. По имеющейся выборке величина среднеквадратичной дисперсии составила  $S^2 = 675659$ , что свидетельствует о значительной асимметрии выборочных данных и, следовательно, смещенности средних значений.

С помощью стандартных процедур статистического оценивания исходные данные были аппроксимированы логнормальным распределением с дисперсией выборки  $S^2 = 3,88$ . Рассчитав коэффициент  $\chi^2$  для логарифмов значений выборки, можно утверждать, что аппроксимация данных логнормальным распределением является оправданной, так как  $\chi^2 = 0,32$ .

При значениях дисперсии больше 0,5 для определения выборочного «среднего» необходимо воспользоваться значением медианы, которая также считается по логарифмированным данным. Медиана (M) — возможное значение признака, которое делит ранжированную совокупность (вариационный ряд выборки) на две равные части: 50% «нижних» единиц ряда данных будут иметь значение признака не больше, чем медиана, а «верхние» 50% — значения признака не меньше, чем медиана. Медиана для данной логнормальной выборки равна 3,31. Доверительный интервал для медианы определим, как одно стандартное отклонение, так как для дальнейшего анализа нам будет достаточно вероятности и 65%, следовательно, доверитель-



ный интервал прологарифмированных значений выборки лежит в интервале от 1,34 до 5,28.

Приняв экспоненту от полученной медианы и доверительного интервала, получаем среднестатистическую массу разлива на МН, которая равна 27,4 т с доверительным интервалом от 4 т до 196 т с 65%-ной вероятностью.

Для получения среднестатистического размера площади загрязнения нефтью использовались те же данные по авариям, из которых принято для расчета 34 случая. Остальные были отбракованы по причине явного занижения или, наоборот, завышения исследуемого параметра.

Методология обработки данных практически не отличалась от приведенной выше. Однако величина дисперсии распределения для выборки по площадям загрязнения получилась более 370 000 000, что связано с еще большим разбросом фактических данных, чем по объемам разлившейся нефти. Поэтому было принято решение избавиться от аномальных значений. Для этого ограничили выборку интервалом  $\pm 2S$  (с 95%-ной вероятностью) от среднего арифметического значения, которое равно 10947 м<sup>2</sup>. Таким образом, значения свыше 49596 м<sup>2</sup> исключались из дальнейших расчетов. Отметим, что площадь наибольшей официально зарегистрированной аварии составила 647 тыс. м<sup>2</sup>.

Расчеты показали, что распределение площадей также подчиняется логнормальному закону, с коэффициентом  $\chi^2 = 0,35$ . Дисперсия логнормального распределения равна 4,21, следовательно, для определения среднего значения выборки необходимо пользоваться медианой, так как согласно правилам, если  $D > 0,5$ , то использовать среднее арифметическое не желательно. Медиана логнормального распределения равна 6,65 с доверительным интервалом 4,6–8,7 с 65%-ной вероятностью, следовательно, для получения истинного значения необходимо экспоненту возвести в степень 6,65. Таким образом, среднестатистическая площадь загрязнения при аварии на

МН равна 773 м<sup>2</sup> с доверительным интервалом 100–6030 с 65%-ной вероятностью (рис. 2).

Приведенная диаграмма показывает, что аварийность на магистральных нефтепроводах за более чем 20-летний период изменялась от 0,12 до 0,43, что существенно расходится с данными табл. 2. Таким образом, в настоящее время не существует достоверной задокументированной статистики аварий на нефтепроводах. Крайне необходимо создать каталог аварийности нефтепроводов различного диаметра и протяженности с режимами их работ, объемами прокачиваемой нефти и нефтепродуктов. Существующие схемы магистральных нефтепроводов, опубликованные в литературе, не могут заменить эту ценнейшую информацию. С помощью каталога можно оценивать эффективность работы по восстановлению основных фондов на трубопроводном транспорте, а также выявлять наиболее опасные участки трубопроводов с оценкой возможного экономического ущерба в случае их аварий.

Принципиально оценка объемов вылитой нефти важна с точки зрения охвата площадей загрязнением и, следовательно, воздействием на экосистемы и созданием опасностей для населения прилегающих территорий.

Однако аварии возникают не только на магистральных нефтепроводах. В большей степени аварийности подвержены внутри- и межпромысловые трубопроводные системы. Это связано с применением низкокондиционных материалов для изготовления труб, повсеместным нарушением проектных технологий строительства, воздействием эндогенных источников, техногенными вмешательствами, отсутствием мер безопасности при их эксплуатации.

Судя по приведенным в работе [1] данным, абсолютное значение показателей аварийности является крайне низким. Однако рассчитанные нами показатели на основе данных об аварийности внутри- и межпромысловых нефтепроводов ХМАО (табл. 2) изменяются от 22 до 51

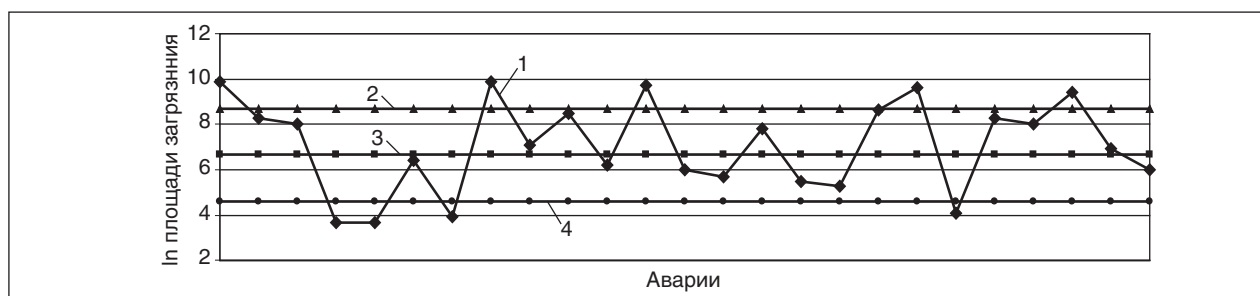


Рис. 2. Изменения площадей загрязнения при авариях на МН:  
1 — ln площади загрязнения; 2 — M; 3 — M + s; 4 — M – s



Табл. 2. Протяженность трубопроводов и аварийность на нефтепромыслах ХМАО за период 2001–2007 гг.

Год	Протяженность трубопроводов, км	Протяженность трубопроводов, требующих замены, км	Общее количество аварий с экологическими последствиями	Масса загрязняющих веществ, т					Площадь загрязнения, га
				всего	попавших в водоемы	попавших на рельеф	в том числе нефтепродуктов	в том числе пластовых вод	
2001	72 804,6	4 697,6	1 598	1 638,4	77,7	1 507,0	1 463,5	121,2	437,8
2002	78 746,8	4 333,6	1 771	2 499,4	689,3	1 810,1	1 456,2	1 043,2	72,2
2003	77 426,5	4 324,8	2 235	2 188,3	230,4	1 957,9	517,1	1 671,2	167,1
2004	78 686,9	3 257,8	3 631	14 233,4	91,8	14 120,8	1 084,4	13 128,2	218,1
2005	84 083,7	2 526,0	4311	27 906,8	220,3	27 686,5	468,2	27 438,6	256,2
2006	85 996,2	2 168,0	4 842	20 173,2	Нет данных	Нет данных	753,1	19 340,68	285,7
2007	77 725,2	4 441,3	5 480	10 381,4	Нет данных	Нет данных	1 252,7	9 128,7	890,9

при среднем значении 34. По нашему мнению, статистические данные, приведенные в документе [6], являются более достоверными и, следовательно, проблема оценки аварийности смещается от магистральных нефтепроводов к меж- и внутривидовым. Вышеприведенные данные свидетельствуют об огромном разбросе (почти на 3 порядка) оценок частоты аварий (следовательно, и рисков), не говоря уже об объемах вылитой нефти и нанесенном окружающей среде ущербах.

Следует отметить еще одну закономерность: значительный рост числа аварий с экологическими последствиями. Скорее всего, это связано с усилением контроля со стороны природоохранительных органов и с более тщательными оценками последствий аварии для компонентов экосистем. Не последняя роль отводится диагностике технического состояния нефтепроводов, что отражается в росте протяженности трубопроводов, для которых признана необходимость замены в 2007 г.

Анализ материалов о статистике аварий (табл. 2) выявляет значительные несоответствия между объемами и площадями разливов. Безусловно, между ними должна существовать функциональная зависимость, которая может искажаться условиями истечения нефти из трубопроводов и ландшафтными особенностями загрязняемых территорий. Воспользуемся соотношением объема разлива, площади и высоты слоя (толщины нефтяной пленки)  $V = F_{\text{разлива}} \cdot h_{\text{слоя}}$ , которые позволят рассчитать возможную толщину слоя загрязняющих веществ, и уже по этому параметру еще раз оценим качество представленной информации.

Обобщая материалы об аварийности нефтепроводных систем ХМАО по данным за 2001–2007 гг., можно отметить следующее.

1) Между протяженностью трубопроводов и количеством аварий выявляется прямая связь.

2) Еще более четкая зависимость прослеживается между протяженностью трубопроводов, подлежащих замене, и объемами разливов.

3) Анализ возможных толщин пятен загрязнения при разливах указывает на то, что не выдерживается пропорция между объемами и площадями. Так, минимальные значения  $h_{\text{слоя}}$  по данным об авариях 2007 г. на территории ХМАО изменяются от практически исчезающих значений ( $4 \cdot 10^{-5}$ ) до 9 см при средних значениях 0,65 см. При этом по данным табл. 3 высота слоя составляла в среднем 0,5 см.

4) Доля нефтяных загрязнителей в общем объеме загрязнений колеблется в очень широких пределах (от 89,3% в 2001 г. до 1,7% в 2005 г.), что свидетельствует о том, что в последние годы ведущая роль в аварийности принадлежит пластовым высоко агрессивным водам, применяемым для поддержания пластовых давлений.

5) В пересчете на нефтяные пленки толщина слоя загрязнения колеблется от 0,02 до 0,23 см, что указывает на крайне слабую зависимость между объемами и площадями загрязнения. Формально, основываясь на этих данных, такие загрязнители не представляют серьезной опасности для окружающей среды. Тем не менее в районах добычи и транспорта нефти площади загрязнений весьма существенны, что свидетельствует об отсутствии адекватных методик оценки последствий аварий.

Аварии на водоводах, как и на нефтепроводах, приводят к серьезным экологическим последствиям, в частности к засолению почв. В отличие от нефтепродуктов, разлив которых можно локализовать и впоследствии обеспечить сбор, утилизацию, а затем и рекультиви-

вацию земли, высокоминерализованная вода быстро пропитывает почву на большую глубину, вызывая гибель растительных сообществ и почвенных организмов, что приводит к деградации почв.

Как показал анализ причин отказов нефтепроводов в ХМАО, более 98% всех отказов происходят из-за внутренней коррозии металла труб, 13 случаев — механических повреждений, 15 — строительного брака и 14 — прочих причин.

Удельная частота порывов нефтепроводов всех типов напрямую зависит от их протяженности. Этот показатель изменяется от 0,021 случая на 1 км в год (2001) до 0,051 случая (2005). В среднем она была равна 0,038 случая на 1 км в год. Наибольшая частота отказов характерна для нефтесборных сетей месторождений.

Протяженность трубопроводов, требующих немедленной замены, оценивается более чем в 4,4 тыс. км (это 5,7%) на 2007 г. Достоверность этих данных ставится под сомнение, так как нефтедобывающие компании, опасаясь реакции органов исполнительной власти, целенаправленно занижают в отчетности информацию о протяженности трубопроводов, требующих замены. В целом же изношенность труб на старых месторождениях ХМАО составляет около 50%.

Общая масса ЗВ от произошедших в 2007 г. аварий составила в регионе почти 10,4 тыс. т, из них нефти и нефтепродуктов — 1252,7 т; пластовых вод — 9128,7 т. Площадь загрязненных земель составила 890,9 га. Судя по данным за 2005 г., в водные объекты попало 220 т, на рельеф местности — 27,6 т. Только в Нефтеюганском районе произошла 2491 авария. Приведенные выше данные свидетельствуют о систематической масштабности влияния аварий на окружающую среду. Эта серьезная экологическая проблема является главной для нефтедобывающих регионов Севера России.

В настоящее время существуют две наиболее часто используемые методики оценки объемов вылитой нефти [3, 4]. Однако они не позволяют точно учесть объемы, площади и, следовательно, высоту слоя излившихся углеводородов. Именно этими параметрами формируются экологические ущербы и определяется стратегия ликвидации последствий аварии. Кроме этих параметров, большое значение имеет время существования пятна, гидрометеорологические условия, приводящие к «растаскиванию» пятна нефти, а также способы остановки продвижения потока углеводородов.

В этом случае необходим расчет возможных расходных статей, объема разлившейся нефти

который складывается из следующих составляющих:

$$M = M_{\text{б.п}} + M_{\text{сб}} \pm \Delta,$$

где  $M$ ,  $M_{\text{сб}}$ ,  $M_{\text{б.п}}$  — соответственно масса вылившейся, собранной и безвозвратно потерянной нефти, т;

$$M_{\text{б.п}} = M_{\text{исп}} + M_{\text{вп}} + M_{\text{в}} + M_{\text{ср}},$$

где  $M_{\text{исп}}$  — масса испарившихся углеводородов, т;  $M_{\text{вп}}$  — масса нефти, впитавшейся в землю, т;  $M_{\text{в}}$  — масса нефти, загрязнившая поверхность водотока, т;  $M_{\text{ср}}$  — при воспламенении — масса сгоревшей нефти (нефтепродуктов).

Полученные данные необходимо сопоставлять с расчетными данными, определенными приведенными методиками. Чаще всего при таком сопоставлении наблюдаются значительные различия в связи с недостаточным учетом в расчетных методиках некоторых параметров. Поэтому окончательную цифру, которая также не всегда достоверна, удастся получить только после ликвидации аварии. Следует отметить, что расчеты объемов впитавшейся нефти и просочившейся до уровня первого водоносного горизонта могут носить сугубо ориентировочный характер. Это связано, прежде всего, с большими различиями величин нефтеемкости грунтов, зависящей от естественной влажности (от 0,06 — гравий при 80% влажности до 0,5 — сухой торф). Во всех случаях существование торфов в разрезе зоны аэрации приводит к скорейшему естественному самоочищению грунтов и гораздо эффективней многих сорбентов. Поэтому на заторфованных площадях следует сохранять как можно больше даже загрязненных углеводородами горизонтов.

Подтверждением вышесказанного служит история Усинской аварии на нефтепроводе Харьяга — Уса диаметром 720 мм, толщина стенки 9 мм, выявленной в 1994 г. Сказать, что авария произошла в 1994 г. нельзя, так как нефтепровод на протяжении не менее 6 лет находился в аварийном состоянии. Тем не менее он продолжал работать, пока не случился разрыв на полное сечение. При этом в начале объемы определились владельцами нефтепровода в 14000 т нефти, из которых в реку попало более 2,5 тыс. т. Далее цифра возросла до 45 тыс. т, хотя специальными исследованиями было выявлено не менее 103 тыс. т нефти. В половодье в марте следующего года 15 тыс. т нефти было снесено в р. Колву. По данным МЧС эта цифра колебалась от 81 до 94 тыс. т. При этом площади загрязнения оценивались от 647 тыс. м<sup>2</sup> (по дан-

ным ликвидационных работ) до 591 тыс. м<sup>2</sup> (МЧС) с максимальным проникновением нефти в грунт до 0,5 м. Следует отметить, что цифры 103 тыс. т были одобрены экологической экспертизой на основании непосредственных измерений независимыми организациями.

Этот пример достаточно ярко показывает, что при определении объемов аварии и ее последствий для окружающей среды *необходимо проводить оперативные исследования* с целью получения объективной информации. Отметим, что ликвидация последствий Усинской аварии растянулась на 11 лет и еще сегодня возникают сомнения в полноте реабилитации пострадавшей территории.

Вторая по мощности Зиминская авария на нефтепроводе Туймазы — Ангарск произошла в марте 1993 г. в районе с. Тыреть. Общие объемы разлива нефти также не были оценены однознач-

но. Ориентировочно объем разлива оценивался в 30 тыс. т нефти (по некоторым — 20 тыс. т), из которых 20 тыс. т было откачено в нефтепровод, около 1 тыс. т проникло в водоносный горизонт. Следовательно, по самым ориентировочным расчетам куда-то девалось около 10 тыс. т нефти. Испариться они не могли в силу низких температур воздуха, попытка сжигания нефти также не привела к успеху, а вывоз на утилизацию на Ангарский НПЗ был минимален. По-видимому, нефть просочилась в зону аэрации и далее — в водоносный горизонт (по ориентировочным оценкам более 1000 т нефти). Кроме того, значительный объем почво-грунтов, пропитанных нефтью, был собран в хранилище в надежде на последующую утилизацию. До настоящего времени водозабор поселка Тыреть не используется для питьевого назначения вследствие высокого содержания нефтепродуктов.

#### Литература

1. Гражданкин А. И. Научно-техническая инволюция в отечественной промышленности. Предупреждение аварийности и травматизма // Безопасность труда в промышленности. — 2008. — №3. — С. 26–31.
2. Константинов В. А. Особенности планирования работ по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти на участках континентального шельфа Российской Федерации // Природные ресурсы России: управление, экономика, финансы», спецвыпуск (декабрь 2003).
3. Методика определения ущерба окружающей среде при авариях на магистральных нефтепроводах. — М.: Транспресс, 1996. — 67 с.
4. Методика оценки последствий химических аварий, 2-я редакция. Сборник ГУП «НТЦ «Промышленная безопасность». — 2001. — Серия 27. — Вып. 2.
5. Методическое руководство по оценке степени риска аварий на магистральных нефтепроводах: Серия 27. Выпуск 1 — 2-е изд., испр. — М.: ГУП «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2002.
6. Обзор «О состоянии окружающей среды Ханты-Мансийского автономного округа — Югры в 2005 г.». — Ханты-Мансийск, 2006.
7. Пуликовский К. Б. Повышение безопасности транспортировки нефти на основе управления риском: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук. — Уфа: ГУП «Институт проблем транспорта энергоресурсов», 2007.
8. Чрезвычайные ситуации и профессиональная безопасность в нефтегазовом комплексе / Под ред. проф. А. П. Хаустова. — М.: ГЕОС, 2009. — 456 с.
9. Хаустов А. П., Редина М. М. HSE-менеджмент: термины и определения. — М.: ГЕОС, 2009. — 382 с.

A. P. Khaustov, M. M. Redina, and I. N. Kunaev

#### Environmental Problems at Quantitative Assessment of Oil Pipelines Accident Risk

*The main environmental problems, resulting from accidental oil spills at long-distance, intra-field and extra-field oil pipelines are analyzed. The main challenges of spill cleanup activities planning, particularly problems of accident risk assessment and volume of oil spills, as the midpoint at accident consequences analysis, are considered. Statistically average values of accidental oil spills at long-distance pipelines and area of contamination, resulting from such spills, are calculated. To predict scale of contamination, the boundaries of statistically average accident at long-distance pipeline were proved.*

**Key words:** accident, oil spill, pipeline, statistic, environmental risk.