

# ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№4<sup>(81)</sup> 2012

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

### АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

И. Г. Ященко

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫХ НЕФТЕЙ..... 3

### ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

Ш. М. Сайдахмедов, З. С. Салимов, Б. Н. Хамидов,  
Ш. Х. Мажитов, А. Ж. Худайбердиев

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА МАРКИ ДЖЕТ А-1  
НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ  
НА БУХАРСКОМ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ..... 13

### ИССЛЕДОВАНИЯ

Льву Хоай Фьонг, Е. А. Чернышева,  
Ю. В. Кожевникова, Ю. Л. Шишкин

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ  
СМЕСЕЙ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ..... 17

Ю. В. Лоскутова, А. М. Ивлеева,  
Н. В. Юдина, Г. Е. Ремнев

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРЕМЕННОГО  
АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ..... 23

С. В. Козлов

ПРОЦЕСС УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАТАМИНА АБ ..... 27

Н. М. Алыков, Е. А. Даудова

ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ  
НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ ..... 30

В. Г. Спиркин, А. А. Мухин, И. Р. Татур, Ю. С. Поляков,  
С. И. Тетерев, Е. Н. Попов, Я. С. Яхьяев

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ  
ТУРБИННОГО МАСЛА ТП-32Р..... 33

И. В. Бусин, С. Ю. Попов, В. В. Остриков

АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ  
В РАБОТАЮЩИХ МОТОРНЫХ МАСЛАХ ..... 37

С. И. Колесников, В. Н. Борщ, М. Ю. Кильянов,  
С. Я. Жук, В. Н. Санин, В. И. Юхвид

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ПРИ СИНТЕЗЕ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ  
ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ..... 41

#### РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

С. А. Кирсанов, С. К. Ахмедсафин,  
В. Н. Хлебников, П. М. Зобов

СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ  
ВОДОИЗОЛЯЦИОННЫХ РАБОТ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОФОБИЗАТОРА ..... 49

Т. С. Зиновкина, А. С. Акрин

АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ  
И ФОНДА СКВАЖИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЭЛЬ-БОУРИ..... 55

#### ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

Е. С. Потапенко

ВОЗМОЖНОСТЬ УДАЛЕНИЯ ЖИДКОСТНЫХ СКОПЛЕНИЙ  
ИЗ ПОНИЖЕННЫХ УЧАСТКОВ ТРУБОПРОВОДА  
МЕТОДОМ ПРОДУВКИ ..... 61

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: tng98@list.ru

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

**№4<sup>(81)</sup> 2012**

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

## Комплексный анализ химических свойств трудноизвлекаемых нефтей

И. Г. Ященко

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, г. Томск

*Рассмотрены методические вопросы комплексного анализа пространственных и количественных изменений физико-химических свойств трудноизвлекаемых нефтей. Целью комплексного анализа свойств тяжелой, вязкой, высокосмолистой, малопарафинистой и высокопарафинистой нефтей является установление географических закономерностей их распределения, зависимости изменения их физико-химических свойств от глубины залегания, возраста нефтемещающих пород, литологических характеристик коллекторов и термобарических условий их залегания.*

*Пространственный анализ осуществлен на основе использования средств геоинформационных систем (ГИС) и ГИС-технологий. Приведены результаты сравнительного анализа пространственных изменений физико-химических свойств вязких нефтей континентов, стран и нефтегазоносных бассейнов.*

**Ключевые слова:** трудноизвлекаемые нефти, тяжелые, вязкие, парафинистые и высокосмолистые нефти, нефтегазоносный бассейн, физико-химические свойства.

### Введение

Трудноизвлекаемые нефти определяются достаточно большим числом геолого-физических, геологопромысловых и физико-химических характеристик и условий залегания. Одним из основных факторов отнесения нефтей к трудноизвлекаемым является аномальность их физических (в частности высокая плотность и вязкость) и химических (высокое содержание смол и парафинов) свойств.

По данным работ [1–5], мировые запасы трудноизвлекаемых нефтей с особыми свойствами (тяжелые, вязкие, парафинистые, смолистые) значительно превышают запасы легких нефтей. В России также большую часть запасов нефтей составляют трудноизвлекаемые, в частности вязкие (вязкость 30 мПа·с или 35 мм<sup>2</sup>/с и выше) [1–3]. Мировые запасы таких нефтей значительно превышают запасы нефтей малой и средней вязкости (162 млрд т) и составляют, по оценкам специалистов, около 1 трлн т [3]. Наиболее крупные запасы вязких нефтей находятся в Канаде, Венесуэле, Мексике, США, России, Кувейте и Китае. Значительными запасами вязких нефтей (ВН) обладает Россия: около 6,2 млрд т. Так, по данным работы [5], в Тюменской области (Западно-Сибирский нефтегазоносный бассейн) сосредоточено около 2,3 млрд т

остаточных балансовых запасов вязких нефтей категории А+В+С<sub>1</sub>, что составляет 37,3% запасов ВН России. В Волго-Уральском регионе доля от запасов ВН России составляет 34,1%, в Тимано-Печорском — 22,4% [5]. В совокупности вышеуказанные три региона обладают более 93% запасов ВН России.

### Развитие базы данных физико-химических свойств трудноизвлекаемой нефти мира

Огромный объем информации, необходимой для исследования распределения трудноизвлекаемых нефтей по физико-химическим свойствам обусловил необходимость создания в Институте химии нефти СО РАН базы данных (БД) нефтей, описанной в наших работах [6–11]. БД постоянно развивается и совершенствуется (табл. 1), пополняется новой информацией о физико-химических и геохимических свойствах нефти, ее географическом местоположении, геологических и термобарических условиях залегания.

Как было сказано выше, мировые запасы тяжелых и высоковязких нефтей примерно в 5 раз превышают объем извлекаемых запасов нефтей малой и средней вязкости; трудноизвлекаемые нефти рассматриваются в качестве основного резерва мировой добычи нефти. В связи с этим объектами исследования стали тяжелые, высоко-

Табл. 1. Развитие БД физико-химических свойств нефтей

Количество нефтегазоносных бассейнов		Количество месторождений		Объем данных из БД	
2005 г.	2010 г.	2005 г.	2010 г.	2005 г.	2010 г.
150	180	4068	4990	15387	19072
Увеличение на 20%		Увеличение на 23%		Увеличение на 24%	

Табл. 2. Число описаний вязких, тяжелых, высокосмолистых, малопарафинистых и высокопарафинистых нефтей в БД

Класс нефти	Объем выборки из БД	Количество нефтегазоносных бассейнов	Количество месторождений
Тяжелая (плотность более 0,88 г/см <sup>3</sup> )	4120	104	1476
Вязкая (вязкость более 35 мм <sup>2</sup> /с)	1934	40	689
Высокосмолистая (содержание смол более 13%)	1810	51	646
Малопарафинистая (содержание парафинов менее 1,5%)	1185	31	448
Высокопарафинистая (содержание парафинов более 6%)	2040	47	715

вязкие высокосмолистые, высокопарафинистые и малопарафинистые нефти. В настоящее время мировая БД физико-химическим свойствам нефтей включает описания более 19000 образцов нефти (табл. 2).

#### Методические вопросы комплексного анализа свойств трудноизвлекаемой нефти

При анализе закономерностей пространственного размещения природных объектов, таких как нефтегазовые месторождения и нефтегазоносные бассейны, приходится учитывать их пространственные свойства: их размеры, взаиморасположение и др. Это вносит разнородность в информационные массивы, что требует проведения комплексного анализа данных на основе сочетания методов пространственного и статистического анализа. Общие вопросы проведения такого комплексного анализа изменений физико-химических свойств нефти, основанного на сочетании методов пространственного и статистического анализа, изложены в наших работах, в наиболее полном виде — в научной монографии [11].

Влияние геологических факторов на формирование залежей углеводородов носит пространственный характер. Поэтому исследования закономерностей распределения трудноизвлекаемой нефти проводились на основе сочетания методов статистического и пространственного анализов.

Пространственный анализ требует применения картографических материалов и может быть проведен с использованием средств геоинформационных систем и ГИС-технологий. При этом картографические материалы используются как для проведения пространственного анализа данных, так и для картографического отображения результатов анализа. Для проведения наших исследований важны тематические карты: в данной работе использованы карты нефтегазоносности,

карты тектонического, геотермического районирования и др.

Трудноизвлекаемые нефти определяются достаточно большим числом геолого-физических, геологопромысловых и физико-химических характеристик и условий залегания. Однако в зарубежной и отечественной литературе нет единых определений и количественных граничных значений таких понятий, как вязкая и высоковязкая, малосмолистая и высокосмолистая, малопарафинистая и высокопарафинистая нефть, а следовательно, не существует и единой общепринятой классификации нефти по ее вязкости и содержанию смол и парафинов. Эти показатели являются важными классификационными признаками при отнесении образцов нефти к трудноизвлекаемой.

Для проведения статистического анализа данных и отображения на цифровых картах статистических характеристик исследуемых показателей необходимо классифицировать тяжелые, вязкие, высокосмолистые, высокопарафинистые и малопарафинистые нефти. Для этих целей пригодна разработанная авторами обобщенная классификация нефтей, которая представлена в табл. 3.

Так, к вязким нефтям принято относить образцы с вязкостью более 30 мПа·с или 35 мм<sup>2</sup>/с при температуре 20°C [3]. Эти значения вязкости нефтей соответствуют пределу, за которым начинаются осложнения при их добыче, транспортировке и переработке, приводящие к росту себестоимости. Интервалы изменения плотности, вязкости нефтей в классификации табл. 3 определены и согласованы на основе анализа классификаций других исследователей и информации из БД. В соответствии с классификацией табл. 3 далее будем считать нефть малопарафинистой, если содержание парафинов в ней составляет не более 1,5%, парафинистой — более 6%, высокосмолистой — содержание смол более 13%.

Табл. 3. Классификация нефти по плотности, вязкости и содержанию смол и парафинов

Физико-химические показатели	Класс нефти		Пределы изменения классификационных интервалов
Плотность, г/см <sup>3</sup>	Легкая	очень легкая	< 0,80
		легкая	0,80–0,84
	Со средней плотностью		0,84–0,88
	Тяжелая	нефть с повышенной плотностью	0,88–0,92
сверхтяжелая		0,92–0,96	
битуминозная		более 0,96	
Вязкость при 20°С, мм <sup>2</sup> /с	Маловязкая		< 10
	Средневязкая		10–35
	Вязкая	нефть с повышенной вязкостью	35–100
		высоковязкая	100–500
сверхвязкая		более 500	
Содержание смол, % мас.	Малосмолистая		< 8
	Смолистая		8–13
	Высокосмолистая		более 13
Содержание парафинов, % мас.	Малопарафинистая		< 1,5
	Среднепарафинистая		1,5–6
	Парафинистая	умеренно парафинистая	6–10
		высокопарафинистая	10–20
сверхвысокопарафинистая		более 20	

На рис. 1 в качестве примера приведены гистограммы распределения нефти из месторождений мира путем анализа из БД с применением статистических методов около 12631 образцов нефти с известной плотностью (рис. 1, а), 5800 образцов с известной вязкостью (рис. 1, б), 6493 образцов с известным содержанием смол (рис. 1, в) и 7000 образцов с известным содержанием парафинов (рис. 1, г) по предложенной классификации (см. табл. 3). По значению плотности нефть разделена на 6 классов, вязкости и содержанию парафинов — на 5 классов.

На рис. 1 штриховкой выделены области тяжелой, вязкой, высокосмолистой, малопарафинистой нефтей. Количество тяжелой и вязкой нефтей распределилось почти одинаково: примерно по 1/3 общей выборки (32,7 и 32,3%, соответственно) (рис. 1, а и б). На рис. 1, в представлено распределение нефти по содержанию смол: около половины всей выборки составляет малосмолистая нефть, количество смолистой и высокосмолистой нефтей практически одинаково (24 и 27%, соответственно). На рис. 1, г представлено распределение нефти с различным содержанием парафинов по классам. Доля малопарафинистой нефти составляет более 1/6 всей выборки, а доля парафинистой — около 30%. Наибольшее количество нефти относится к классу среднепарафинистой (почти 55%).

Распределение ресурсов нефти в соответствии с классификацией табл. 3 представлено на рис. 2. По данным БД, запасы тяжелой, вязкой и высокосмолистой нефтей велики и превышают 40% общемировых ресурсов, ресурсы парафинистой нефти составляют примерно 1/4. Эти данные не показывают превышение запасов трудноизвлекаемой нефти в разы по сравнению с запасами нефти низкой плотности, малой и средней вязкости, небольшой концентрации смол и парафинов, о чем говорилось во введении. Это свидетельствует, что БД создавалась в то время, когда проблемы добычи, транспортировки и переработки трудноизвлекаемых нефтей стояли не особо остро. В настоящее время БД развивается в этом направлении и более полно пополняется информацией о трудноизвлекаемой нефти.

Таким образом, в данном разделе статьи представлены вопросы методологии комплексного анализа свойств тяжелой, вязкой, высокосмолистой, малопарафинистой и парафинистой нефтей с использованием методов пространственного и статистического анализа. Представлена разработанная классификация нефти по плотности, вязкости, содержанию смол и парафинов, которая будет использоваться при дальнейшем анализе нефти. Показано распределение нефти и ее ресурсов по классам.

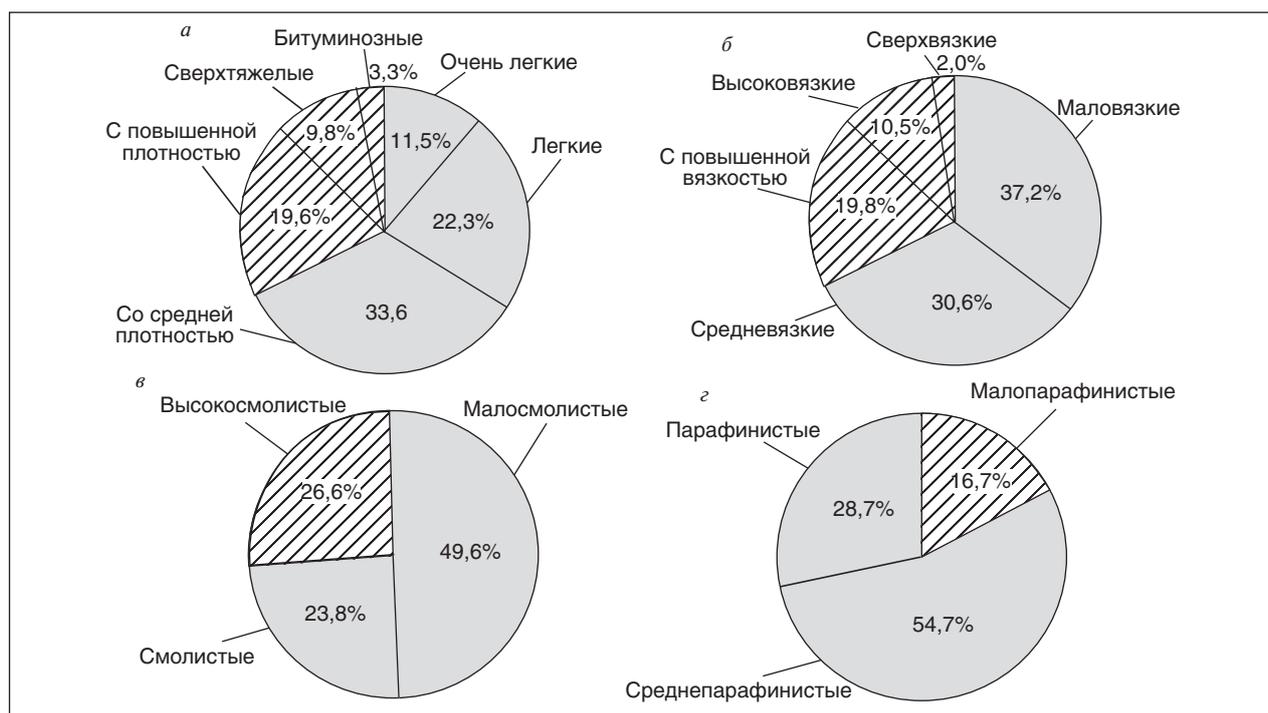


Рис. 1. Распределение нефтей по плотности (а), вязкости (б) и концентрации смол (в) и парафинов (г) согласно классификации табл. 3

**Комплексный анализ распределения вязкой нефти и ее свойств**

Примером комплексного анализа свойств трудноизвлекаемой нефти может служить изуче-

ние закономерности пространственных и количественных изменений свойств вязкой нефти.

Исследования свойств ВН проводились для нефтеносных территорий мира. На рис. 3 приведены результаты геозонирования нефтегазос-

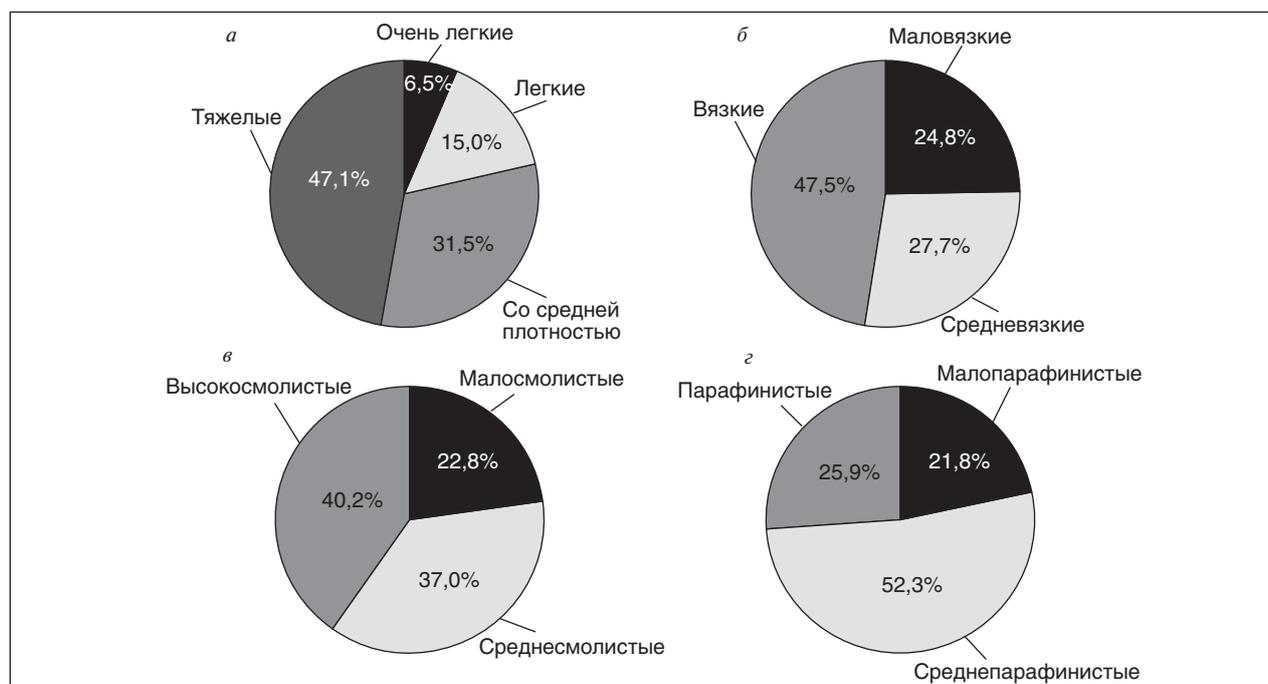


Рис. 2. Распределение запасов нефти по плотности (а), вязкости (б) и концентрации смол (в) и парафинов (г) согласно классификации табл. 3



Рис. 3. Размещение нефтегазоносных бассейнов с вязкой нефтью на территории континентов с указанием доли их ресурсов по отношению к мировым

ной территории: бассейны с вязкой нефтью распространены повсеместно (39 нефтегазоносных бассейнов содержат ВН, что составляет более 1/5 от общего числа бассейнов мира). Больше всего бассейнов с ВН находится на территории Евразии. Информация о распределении ВН по континентам представлена в табл. 4.

Анализ информации из базы данных показал, что большинство ресурсов вязкой нефти сосредоточено между тремя континентами: Северной Америкой, Южной Америкой и Евразией (см. табл. 4). Так, основные запасы ВН (более 82%) размещаются в Западно-Канадском (Канада) и Оринокском бассейнах (Венесуэла). Россия обладает большими ресурсами вязкой нефти: их общая доля составляет более 11% общемировых ресурсов. Для этих территорий установлены далее пространственные закономерности размещения ВН.

В табл. 5 представлена информация о распределении ВН по некоторым нефтеносным бассейнам мира, в которых среднебассейновое значение вязкости превышает 35 мм<sup>2</sup>/с. Здесь в

качестве среднебассейнового значения вязкости использовано среднеарифметическое значение, а для нефтегазоносных бассейнов (НГБ) с менее чем десятью образцами ВН использовано медианное значение. Сверхвязкой является нефть Западно-Канадского бассейна (месторождение Атабаска), бассейнов Санта-Мария, Лос-Анджелес, Грейт-Валли в Северной Америке, Маракаибского и Оринокского НГБ в Южной Америке, Тимано-Печорского в Евразии и бассейнов Гвинейского залива и Сахаро-Ливийского в Африке. На территории Евразии самой вязкой является нефть Тимано-Печорского и Прикаспийского бассейнов.

Выявлено, что почти во всех бассейнах России (кроме Балтийского, Лено-Вилуйского, Анадырско-Наваринского и Пенжинского) встречаются месторождения с ВН. Среди них выделено 7 бассейнов, на территории которых среднебассейновая вязкость нефти превышает уровень 35 мм<sup>2</sup>/с: Волго-Уральский, Днепроовско-Припятский, Енисейско-Анабарский, Охотский, Прикаспийский, Северо-Кавказский и Тимано-

Табл. 4. Распределение вязкой нефти по континентам

Местоположение	Объем выборки из БД	Количество НГБ с ВН	Количество месторождений с ВН	Количество образцов ВН в БД	Доля запасов ВН от общемировых (%)
Австралия, Новая Зеландия и Океания	259	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Африка	434	3	5	5	0,45
Евразия	17059	29	662	1903	17,61
Америка	1445	7	22	26	81,94

Табл. 5. Распределение вязкой нефти по основным нефтегазоносным бассейнам мира

Нефтегазоносный бассейн	Общее количество образцов	Количество образцов с ВН	Среднебассейновая вязкость нефти, мм <sup>2</sup> /с
Афгано-Таджикский	219	5	40,30
Венский	44	2	63,57
Волго-Уральский	2661	545	67,02
Грейт-Валли	56	5	2070,40
Днепровско-Припятский	662	33	37,21
Енисейско-Анабарский	65	2	84,50
Западно-Канадский	165	3	74730,7
Ориноцкий	72	2	2164,50
Охотский	301	16	63,94
Персидского залива	207	5	63,52
Прикаспийский	460	101	241,33
Северо-Кавказский	1518	26	38,68
Тимано-Печорский	342	13	1290,75
Ферганский	211	9	129,77
Южно-Каспийский	410	60	57,32

Печорский бассейны (табл. 6). В среднем самой вязкой в России является нефть Тимано-Печорского бассейна.

Распределение разведанных ресурсов вязкой нефти по административным регионам России показало, что ресурсы ВН в Татарстане составляют 1/3 всех российских запасов, Тюменской области — примерно 1/5, а ресурсы Республики Коми — около 1/8. Основными российскими центрами добычи вязкой нефти являются Волго-Уральский (ВУНГБ), Западно-Сибирский (ЗСНГБ) и Тимано-Печорский (ТПНГБ) нефтегазоносные бассейны. Так, по нашим данным ресурсы вязкой нефти ВУНГБ составляют 48,8% общероссийских запасов, в ЗСНГБ — 27,5%, в ТПНГБ — 16,9%. Суммарные ресурсы вязкой нефти этих трех бассейнов составляют около 93% общероссийских ресурсов ВН — как по нашим оценкам, так и по оценкам экспертов [5].

Рассмотрим изменение свойств вязкой нефти в зависимости от пространственных характеристик: местоположения и глубины залегания нефти с учетом разномасштабных нефтеносных территорий (от континента — к стране, от страны — к НГБ).

В табл. 7 представлена информация о средних значениях изменения физико-химических свойств ВН, пластовых температур и давлений в соответствии с глубиной залегания на территории Евразии, Северной и Южной Америки, как центров скопления вязкой нефти. ВН континентов отличается плотностью: в Евразии вязкая нефть относится к подклассу «нефть с повышенной плотностью», в Южной Америке — к подклассу «сверхтяжелая», а в Северной Америке — «битуминозная». Евразийская вязкая

нефть является высоковязкой, а в Америке — сверхвязкой. По содержанию серы ВН является в среднем сернистой (1–3%) в Евразии и Южной Америке, асфальтеновой (3–10%) в Евразии и высокоасфальтеновой (более 10%) в Америке. Показано, что на территории Евразии вязкая нефть залегает с более высокими пластовыми температурой и давлением по среднему значению — по сравнению с Америкой. В то же время для вязкой нефти Евразии характерно более глубокое ее залегание: основная масса ВН залегает на глубинах до 2000 м; глубина залегания основной массы ВН Южной Америки составляет не более 500 м, в Северной Америке — до 400 м. Показано, что физико-химические характеристики ВН изменяются в зависимости от географического местоположения: ВН Евразии является менее тяжелой и вязкой и отличается меньшим содержанием серы, смол и асфальтенов. Таким образом, установлено, что для нефтеносных территорий континентов подтверждается ранее выявленная закономерность: чем глубже залегает ВН, тем меньше ее плотность и вязкость, к тому же уменьшаются концентрации серы, смол и асфальтенов. Аналогичная зависимость изменения свойств ВН выявлена при изменении значений пластовых температур и давлений: чем выше температура и давление в пласте, тем плотность и вязкость ВН меньше, также снижается содержание в ней серы, смол и асфальтенов.

В табл. 8 представлена информация о средних значениях изменения физико-химических свойств ВН, пластовых температур и давлений в соответствии с глубиной залегания для России и Канады. Проведен сравнительный анализ свойств ВН на территории России и Канады и

Табл. 6. Месторождения с вязкой нефтью на территории России

Месторождение	Нефтегазоносный бассейн	Среднее значение вязкости нефти по месторождению, мм <sup>2</sup> /с
1	2	3
Уникальные (более 300 млн т нефти)		
Ромашкинское	Волго-Уральский	24,19
Усинское	Тимано-Печорский	377,44
Русское	Западно-Сибирский	693,65
Федоровское	Западно-Сибирский	36,32
Крупные (от 30 до 300 млн т нефти)		
Верхнечонское	Лено-Тунгусский	27,83
Ярегское	Тимано-Печорский	10584,56
Торавейское	Тимано-Печорский	11210,92
Аксубаево-Мокшинское	Волго-Уральский	438,5
Гремихинское	Волго-Уральский	79,02
Даниловское	Лено-Тунгусский	46,32
Охинское	Охотский	87,55
Радаевское	Волго-Уральский	90,10
Тагульское	Западно-Сибирский	58,2
Степноозерское	Волго-Уральский	132,17
Якушинское	Волго-Уральский	58,99
Мишкинское	Волго-Уральский	74,00
Имени Р. Требса	Тимано-Печорский	87,85
Новошешминское	Волго-Уральский	74,72
Архангельское (Татарстан)	Волго-Уральский	74,71
Быстринское	Западно-Сибирский	44,39
Нурлатское	Волго-Уральский	74,61
Средние (от 3 до 30 млн т нефти)		
Катанглинское	Охотский	244,22
Султангулово-Заглядинское	Волго-Уральский	32,21
Урненское	Западно-Сибирский	312,00
Горбуновское	Волго-Уральский	98,85
Никольское (Томская)	Западно-Сибирский	101,0
Южно-Торавеское	Тимано-Печорский	171,20
Уньвинское	Волго-Уральский	24,77
Ярактинское	Лено-Тунгусский	12,23
Славкинское (Самарская)	Волго-Уральский	76,29
Озеркинское (Самарская)	Волго-Уральский	116,61
Красноярское (Оренбургская)	Волго-Уральский	187,63
Мелкие (от 1 до 3 млн т нефти)		
Красногородецкое	Волго-Уральский	35,41
Новосуксинское	Волго-Уральский	75,43
Шумолгинское	Волго-Уральский	151,85
Зыбза-Глубокий Яр	Северо-Кавказский	42,96
Смагинское	Волго-Уральский	91,07
Восточно-Сихорейское	Тимано-Печорский	368,95
Очень мелкие (менее 1 млн т нефти)		
Павлова Гора	Северо-Кавказский	216,45
Джьерское	Тимано-Печорский	195,15
Большепурговское	Тимано-Печорский	71,72
Наульское	Тимано-Печорский	123,61
Чайво-Море	Охотский	46,32
Варандейское	Тимано-Печорский	25790,82
Лобановское	Тимано-Печорский	20,65
Сайтовское	Волго-Уральский	83,98

Окончание табл. 6

1	2	3
Западно-Хоседаюское	Тимано-Печорский	364,73
Уйглекутское	Охотский	274,18
Восточно-Эхабинское	Охотский	77,00
Северо-Ошкотынское	Тимано-Печорский	267,55
Падимейское	Тимано-Печорский	188,00
Суборское	Тимано-Печорский	58,09
Шхунное	Охотский	61,45
Северо-Сихорейское	Тимано-Печорский	160,50
Мухнинское	Охотский	19,78
Чедтыйское	Тимано-Печорский	72,5
Нельминское	Охотский	21,64
Седьягинское	Тимано-Печорский	227,75
Малое Сабо	Охотский	117,00
Южный Вал	Охотский	62,00
Прибрежное (Сахалинская)	Охотский	95,00

установлено, что российская ВН по сравнению с канадской не такая тяжелая и вязкая, с меньшим содержанием смол и асфальтенов, залегает в пластах с более высокими температурой и давлением и на глубине гораздо ниже канадских ВН. Сравнительный анализ свойств ВН России и Канады подтверждает ранее сделанные выводы, а именно: чем ниже залегает ВН, тем меньше ее плотность и вязкость, к тому же уменьшаются концентрации серы, смол и асфальтенов; чем выше температура и давление в пласте, тем плотность и вязкость ВН меньше, также снижается содержание серы, смол и асфальтенов.

Как было сказано выше, в России основные ресурсы ВН сосредоточены в Волго-Уральском, Западно-Сибирском и Тимано-Печорском нефтегазоносных бассейнах. Характеристики ВН этих бассейнов показаны в табл. 9. Западно-сибирская ВН находится в пластах с повышенными температурой и давлением, пласты в основном приурочены к глубине от 2000 до

3000 м. Западно-сибирская ВН по своим характеристикам отличается от тимано-печорской и волго-уральской: она менее тяжелая и вязкая, с меньшим содержанием серы, смол и асфальтенов. Значит, что для ВН рассматриваемых НГБ сравнительный анализ изменений ее свойств подтверждает ранее выявленную закономерность: чем глубже залегает ВН, тем меньше плотность и вязкость, к тому же уменьшаются концентрации серы, смол и асфальтенов. Показана обратная зависимость для концентрации парафинов в ВН: чем ниже залежь и выше температура и давление в пласте, тем выше содержание парафинов, что характерно для западно-сибирских нефтей.

Таким образом, приведены результаты сравнительного анализа пространственных изменений физико-химических свойств ВН континентов, стран и нефтегазоносных бассейнов. Установленные и подтвержденные данные об изменениях свойств ВН в зависимости от глу-

Табл. 7. Свойства вязкой нефти континентов, глубина и термобарические условия ее залегания

Физико-химические показатели	Евразия	Южная Америка	Северная Америка
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,9095	0,9483	0,9656
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с	370,52	85193,83	24235,17
Содержание серы, %	1,90	2,06	–
Содержание парафинов, %	3,69	–	–
Содержание смол, %	16,27	–	44,80
Содержание асфальтенов, %	4,52	12,5	17,20
Термобарические условия залегания			
Температура пласта, °С	38,58	31,50	28,86
Пластовое давление, МПа	14,84	2,46	1,10
Глубина залегания, м			
	Более 85 % находится на глубине до 2000 м	Большинство находится на глубине 400–500 м	Более 60 % находится на глубине до 400 м

Табл. 8. Свойства вязкой нефти России и Канады

Физико-химические показатели	Россия	Канада
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,9097	1,0087
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с	309,32	99634,80
Содержание серы, %	2,27	–
Содержание парафинов, %	3,65	–
Содержание смол, %	17,08	44,80
Содержание асфальтенов, %	4,75	17,20
Термобарические условия залегания		
Температура пласта, °С	36,79	14,75
Пластовое давление, МПа	15,87	3,35
Глубина залегания, м		
	Более 82% вязкой нефти находится на глубине до 2000 м	Более 60% находится на глубине до 400 м

Табл. 9. Свойства вязкой нефти российских НГБ, глубина и термобарические условия ее залегания

Физико-химические показатели	Западно-Сибирский НГБ	Тимано-Печорский НГБ	Волго-Уральский НГБ
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,8899	0,9275	0,9120
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с	120,90	4035,97	137,97
Содержание серы, %	1,27	1,80	2,87
Содержание парафинов, %	4,28	3,15	3,94
Содержание смол, %	10,47	15,31	19,48
Содержание асфальтенов, %	2,40	7,30	5,71
Термобарические условия залегания			
Температура пласта, °С	74,64	30,29	29,41
Пластовое давление, МПа	22,53	15,72	14,35
Глубина залегания, м			
	Более 90% находится на глубине 2000–3000 м	Более 75% находится на глубине 1000–2000 м	Более 78% находится на глубине до 1000 м

бины ее залегания и термобарических условий в пласте на нефтеносных территориях разного масштаба (континент — страна — нефтегазовый бассейн) расширяют представления о пространственных закономерностях распределения ВН.

### Заключение

Таким образом, необходимость изыскания новых путей поиска, разведки и разработки месторождений углеводородов в связи с ростом нефтепотребления и увеличением запасов трудноизвлекаемой нефти определяет актуальность изучения ее физико-химических свойств и состава. Для выполнения указанных исследований разработана и развивается БД нефтей, с использованием которой в течение ряда лет проводится комплексный анализ свойств трудноизвлекаемой нефти в зависимости от ее географического положения, глубины залегания, возраста пород месторождения.

С помощью комплексного анализа вязкой нефти выявлены пространственные закономерности ее распределения. Так, количество нефте-

газоносных бассейнов, на территории которых есть вязкая нефть, значительно и составляет примерно 1/5 общего количества бассейнов в БД. Расположены эти бассейны на нефтегазовых территориях Евразии, Африки и Америки, однако на территории Евразии они составляют большинство. Более 82% запасов вязкой нефти сосредоточено на территориях Северной и Южной Америки.

Показано, что для нефтеносных территорий разных масштабов (континент — страна — нефтегазовый бассейн) подтверждаются выявленные закономерности: чем глубже залегает ВН и чем выше температура и давление в пласте, тем меньше ее плотность и вязкость, также снижаются концентрации серы, смол и асфальтенов. На примере изменения свойств российской ВН показана обратная зависимость для концентрации парафинов в ВН: чем ниже залежь и выше температура и давление в пласте, тем больше содержание парафинов, что характерно для западно-сибирской нефти.

Выявленные закономерности пространственных изменений физико-химических свойств

ВН могут быть использованы с целью улучшения прогнозов физико-химических свойств нефти вновь открываемых месторождений на новых территориях, в совершенствовании геохими-

ческих методов поиска месторождений и при решении других задач нефтяной геологии, в частности при определении оптимальных схем и условий транспортировки нефти.

#### Литература

1. Антониади Д. Г., Валуйский А. А., Гарушев А. Р. Состояние добычи нефти методами повышения нефтеизвлечения в общем объеме мировой добычи // Нефтяное хозяйство. — 1999. — № 1. — С. 16–23.
2. Назьев В. Остаточные, но не второстепенные // Нефтегазовая вертикаль. — 2000. — № 3. — С. 21–22.
3. Гаврилов В. П. Концепция продления «нефтяной эры» России // Геология нефти и газа. — 2005. — № 1. — С. 53–59.
4. Запивалов Н. П. Геолого-технологические особенности освоения трудноизвлекаемых запасов // Нефтяное хозяйство. — 2005. — № 6. — С. 57–59.
5. Максудов Р., Орлов Г., Осипов А. Освоение запасов высоковязких нефтей в России // Технологии ТЭК. — 2005. — № 6. — С. 36–40.
6. База данных по химии нефти и перспективы ее применения в геохимических исследованиях // Геология нефти и газа. — 2000. — № 2. — С. 49–51.
7. Ан В. В., Козин Е. С., Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Геоинформационная система для исследования закономерностей пространственного распределения ресурсов нефти и газа // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. — 2000. — № 11. — С. 15–24.
8. Полищук Ю. М., Яценко И. Г., Козин Е. С., Ан В. В. База данных по составу и физико-химическим свойствам нефти и газа (БД нефти и газа) // Официальный бюллетень Российского агентства по патентам и товарным знакам. — 2001. — № 3 — С. 340–341.
9. Полищук Ю. М., Яценко И. Г., Козин Е. С., Ан В. В. База данных по составу и физико-химическим свойствам нефти и газа (БД нефти и газа), зарегистрирована в Роспатенте, свидетельство № 2001620067 от 16. 05. 2001 г.
10. Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Геостатистический анализ распределения нефтей по их физико-химическим свойствам // Геоинформатика. — 2004. — № 2. — С. 18–28.
11. Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Физико-химические свойства нефтей: статистический анализ пространственных и временных изменений. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. — 109 с.

I. G. Yashchenko

#### Complex Analysis of Scavenger Oil Chemical Properties

*Using methods of statistic and dimensional data analysis the problem of complex analysis of dimensional and quantitative changes of scavenger oil physical and chemical properties is considered. The complex analysis of heavy, viscous oil with high resin content, high or low paraffin content is oriented to determination of geographic distribution regularities of this oil, physical and chemical properties dependence on occurrence depth, oil-bearing formation age, lithological characteristics of reservoirs and also pressure and temperature conditions of formation. A dimensional data analysis was performed on the basis of geoinformation systems technologies utilization. The comparative analysis results of dimensional changes of physical and chemical properties of viscous oil within continents, countries and oil and gas basins are presented.*

**Key words:** scavenger oils, heavy viscous oils with high paraffin and resins content, oil and gas basin, physical and chemical properties.

### Вниманию специалистов!

**А. М. Данилов**

#### ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

## Разработка технологии получения авиационного топлива марки Джет А-1 на основе местного углеводородного сырья на Бухарском нефтеперерабатывающем заводе

Ш. М. Сайдахмедов, З. С. Салимов, Б. Н. Хамидов,  
Ш. Х. Мажитов, А. Ж. Худайбердиев  
УП «Бухарский НПЗ»,  
Институт общей и неорганической химии  
Академии наук Республики Узбекистан,  
НХК «Узбекнефтегаз»

*Описаны особенности технологии производства авиационного топлива Джет А-1 на основе поточного компаундирования при заданном соотношении предварительно обессоленной и обезвоженной нефти с газовым конденсатом с последующей перегонкой на установке атмосферной перегонки углеводородного сырья. Описана работа, необходимая для организации серийного производства авиационного топлива Джет А-1 на Бухарском НПЗ. Показано, что вырабатываемое на данном заводе топливо Джет А-1 соответствует международному уровню, а по отдельным показателям превосходят показатели американских и европейских стандартов.*

**Ключевые слова:** авиационное топливо Джет А-1, авиационный керосин ТС-1, углеводородное сырье, фракционной состав, атмосферная перегонка, государственный стандарт, международные стандарты, качественные характеристики, принципиальная схема, ректификационная колонна, отпарная (стриппинг) колонна.

Топливо-энергетический комплекс Узбекистана — одна из крупнейших отраслей экономики страны. В число важнейших составляющих этой отрасли входит и нефтеперерабатывающая промышленность, главной задачей которой является производство высококачественных нефтепродуктов, в том числе и авиационных топлив.

В условиях интенсивной модернизации и реконструкции действующих мощностей экономики республики одновременно идет процесс обновления парка воздушных судов НАК «Узбекистан хаво йуллари» за счет оснащения современными самолетами типа «Боинг», «Аэробус», RG. В связи с этим в Республике Узбекистан является актуальной проблема разработки технологии производства штатного топлива для вышеуказанных воздушных судов.

В республике традиционно производится авиационный керосин марки ТС-1 по ГОСТ 10227–86. В условиях Бухарского НПЗ авиационный керосин ТС-1 производился исключительно из нефтей и газоконденсатов Кукдумалакского и Устюртского месторождений. Потенциальное содержание авиационного керосина ТС-1 в составе углеводородного сырья, поступающего на Бухарский НПЗ, равно в среднем около 17% об.

Основной целью данной работы явилось получение авиационного топлива марки Джет А-1

из местных источников жидких углеводородов на основе физико-химической технологии нефтей путём поточного компаундирования.

В мировой практике на нефтеперерабатывающих заводах авиационное топливо марки Джет А-1 получают, как правило, из нефтей.

Производство авиационных топлив из газовых конденсатов не практикуется из-за высокого содержания в них ароматических углеводородов, низкого значения показателя высоты не коптящего пламени и ряда других характеристик керосиновых фракций.

В то же время газовые конденсаты могут служить потенциальным источником производства авиационных топлив. В Узбекистане около 35–40% добываемых жидких углеводородов приходится на долю газовых конденсатов различных месторождений. Следовательно, в качестве сырья для производства нефтепродуктов, в том числе авиационного топлива марки Джет А-1 на Бухарском НПЗ могут быть использованы нефти и газовые конденсаты месторождений республики.

Физико-химические характеристики нефтей и газовых конденсатов приведены в табл. 1. Содержание прямогонных фракций для получения авиационного топлива Джет А-1 составляет в среднем 24% об., что на треть больше, чем при производстве авиакеросина ТС-1.

Табл. 1. Физико-химические характеристики сырья для производства авиационного топлива марки Джет А-1 на Бухарском НПЗ

Показатели	Наименование месторождений и предприятия					
	Газли нефть	Мубарекский ГПЗ газоконденсат	Шуртанский ГХК газоконденсат	СП «Шуртан» газоконденсат	Гиссар газоконденсат	Гиссар нефть
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	774,3	752,3	709	754	751,9	819,3
Массовая доля серы, %	0,24	0,09	0,04	0,11	0,2	0,28
Содержание хлористых солей, мг/л	6	3,6	3,6	4,13	4,2	8,48
Содержание воды, %	0,040	0,010	0,000	0,000	0,000	0,030
Содержание механических примесей, %	0,022	0,02	0,01	0,01	0,016	0,03
Кислотность, мг КОН/100 мл топлива	0,061	0,29	0,4	0,46	0,39	0,071
Условная вязкость при 50°C, усл. град.	1,04	1,02	1	1,02	1	1,06
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	1,4	1,2	1,0	1,2	1,0	1,6
Фракционный состав (ГОСТ 2177-99):						
температура начала перегонки, °C	58	62	40	48	54	69
перегоняется, %						
до 100°C	20	15	56	25	26	4
до 120°C	30	37	73	42	42	13
до 140°C	39	56	83	59	56	22
до 160°C	45	66	87	69	68	31
до 180°C	50	78	90	77	75	36
до 200°C	56	83	92	82	80	43
до 220°C	62	86	94	86	84	49
до 240°C	69	91	96	90	87	54
до 260°C	78	94	–	92	90	61
до 280°C	83	–	–	94	92	65
до 300°C	87	–	–	95	94	70
до 320°C	90	–	–	–	95	74
до 340°C	92	–	–	–	–	78
Температура конца кипения, °C	350	276	241	310	320	359
Выход, %	94	96	97	96	96	81
Остаток в кубе, %	5	3	2	2,5	3	18
Потери, %	1	1	1	1,5	1	1
Качественные характеристики отобранной керосиновой фракции						
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	788	785,5	777,2	786,2	784,2	784,2
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	42	40	38	41	46	41
Кислотность, мгКОН/100 мл топлива	0,75	0,41	0,52	0,65	0,62	0,71
Массовая доля общей серы, %	0,12	0,12	0,11	0,11	0,09	0,11
Высота некопящего пламени, мм	23,2	17,2	20,2	21,2	20,7	21
Объемная доля ароматических углеводородов, %	23,7	29,63	26,94	24,7	26,8	24
Температура начала кристаллизации, °C	–55	–52	–59	–59	–57	–57

Для проведения анализов авиационного топлива марки Джет А-1 методами ASTM, лаборатория завода оснащена современным оборудованием, в том числе освоен прибор для определения термоокислительной стабильности в динамических условиях (JFTOT), приближенных к эксплуатационным, в топливной системе ВС типа «Боинг» и др.

С 24 по 25 июня 2008 г. международной комиссией IATA проведена инспекция условий

производства, хранения, отгрузки и контроля качества авиационного топлива марки Джет А-1 на Бухарском НПЗ. По результатам инспекции составлен совместный протокол, в котором отмечено, что Бухарский НПЗ готов к серийному выпуску авиационного топлива марки Джет А-1. Результаты инспекции с участием ФГУП ГосНИИ-ГА (Россия) и Бухарского НПЗ были доложены на заседании IATA, которое состоялось в г. Шанхай (Китай) в ноябре 2008 года.

Табл. 2. Сравнительная характеристика показателей авиационного топлива марки Джет А-1

Показатели	O'zDSt 1117:2007	Фактические значения	ГОСТ Р 52050	ASTM D 1655	Def Stan 91-91
Кислотность, мг КОН на 1 г топлива, не более	0,015	0,001	0,1	0,1	0,015
Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	25	22,2	25	25	25
Массовая доля меркаптанов, %, не более	0,003	0,0012	0,003	0,003	0,003
Массовая доля общей серы, %, не более	0,25	0,10	0,25	0,3	0,3
Фракционный состав:					
10% отгоняется при температуре, °С, не выше	205	165,5	205	205	205
50% отгоняется при температуре, °С	Не норм.	188,2	Не норм.	Не норм.	Не норм.
90% отгоняется при температуре, °С	Не норм.	214,7	Не норм.	Не норм.	Не норм.
Температура конца кипения, °С, не выше	300	232,9	300	300	300
Остаток при разгонке, не более, %	1,5	1,2	1,5	1,5	1,5
Потери при разгонке, не более, %	1,5	0,5	1,5	1,5	1,5
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	38	42,6	38	38	38
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	775–840	788,8	775–840	775–840	775–840
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	–47	–55,2	–47	–47	–47
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с при 20°С, не более	8	3,2	8	8	8
Низшая теплота сгорания, МДж/кг, не менее	42,8	43,2	42,8	42,8	42,8
Высота некопящего пламени, мм, не менее	25 (19)	22,8	25 (19)	25 (18)	25 (19)
Испытание на медной пластинке при 100°С в течение 2 ч	№1	№1	Выдерж.	№1	№1
Содержание нафталинов, % об., не более	3	1,16	3	3	3
Термоокислительная стабильность на установке JFTOT при 2,5 ч и при 260°С:					
перепад давления, кПа (мм рт. ст.), не более	3,3 (25)	0	3,3 (25)	3,3 (25)	3,3 (25)
отложения на трубке, номер по калориметрической шкале ASTM, менее	3	2	3	3	3
Концентрация фактической смолы, мг/100 см <sup>3</sup> топлива, не более	7	1,4	7	7	7
Взаимодействие с водой:					
оценка поверхности раздела фаз, не более	1 в	1 в	1 в	-	-
оценка светопропускания топлива, не более	85	99	85	85	85
Удельная электрическая проводимость без присадки, пСм/м, не более	10	1	10	10	-
Смазывающая способность, (диаметр пятна из-носа), мм, не более	0,85	0,76	0,85	0,85	0,85
Содержание механических примесей, мг/дм <sup>3</sup> , не более	1	0,3	1	-	1

В Агентстве «Узстандарт» разработан и зарегистрирован государственный стандарт Республики Узбекистан O'z DSt 1117:2007 «Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (Jet А-1). Технические условия», требования которого полностью соответствуют международным требованиям к авиационному топливу марки Джет А-1 (Def Stan 91–91 Великобритания). Система качества производства топлива Джет А-1 сертифицирована немецкой компанией DQS по стандарту AS 9100 «Авиация и космос».

Нами разработан и реализован способ получения авиационного топлива марки Джет А-1,

включающий технологический этап поточного компаундирования при заранее заданном соотношении предварительно обессоленной и обезвоженной нефти с газовым конденсатом с последующей перегонкой на установке атмосферной перегонки углеводородного сырья. Содержание нефти в смеси с газовым конденсатом задается в пределах от 22 до 50% с учетом физико-химических свойств составляющих сырья [1–7].

Сравнительные данные качественных характеристик, предусмотренных в нормативных документах, и фактических значений авиационных топлив, полученных на Бухарском НПЗ,

приведены в табл. 2. Вырабатываемое на Бухарском НПЗ авиационное топливо марки Джет А-1 соответствует международному уровню, а по определенным показателям превосходит показатели американских и европейских стандартов.

Таким образом, разработана и внедрена в производство оригинальная технология производства авиационного топлива марки Джет А-1 на основе местного углеводородного сырья, отвечающая самым передовым мировым стандартам и имеющая высокую практическую результативность.

#### Литература

1. Сайдахмедов Ш. М. Перспективы расширения и обновления ассортимента нефтепродуктов на Бухарском НПЗ // Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции «Актуальные проблемы переработки нефти и газа Узбекистана», 7–8 октября 2009 г., Бухара, 2009. — С. 8–13.
2. Сайдахмедов Ш. М., Салимов З. С., Хамидов Б. Н. и др. Углеводородное сырье Узбекистана — перспективная база для производства авиационного топлива Джет А-1 // Узбекский химический журнал. — 2009. — №5. — С. 3–6.
3. Сайдахмедов Ш. М., Салимов З. С., Хамидов Б. Н. и др. Сравнительная оценка методов анализа авиационных топлив, вырабатываемых на Бухарском НПЗ // Узбекский химический журнал. — 2010. — №1. — С. 3–7.
4. Салимов З. С. Инновационные технологии для нефтегазового сектора экономики // Каталог 14-й Международной конференции «Нефть и газ» (12–13 мая 2010 года), Ташкент, 2010. — С. 162–164.
5. Сайдахмедов Ш. М., Салимов З. С., Хамидов Б. Н. и др. Стратегия расширения ассортимента и улучшения качества нефтепродуктов Бухарского НПЗ // Узбекский журнал нефти и газа. — 2010. — №3. — С. 41–43.
6. Сайдахмедов Ш. М., Салимов З. С., Хамидов Б. Н. и др. Особенности технологии производства авиационного топлива для газотурбинных двигателей марки Джет А-1 // Узбекский химический журнал. — 2010. — №4. — С. 3–8.
7. Сайдахмедов Ш. М., Салимов З. С., Хамидов Б. Н. и др. Освоение производства авиационного топлива Джет А-1 на основе физико-химической технологии нефтей // Узбекский химический журнал. — 2010. — №5. — С. 3–7.

Sh. M. Saydakhmedov, Z. S. Salimov, B. N. Khamidov, Sh. Kh. Mazhitov, and A. Zh. Khudayberdiyev

#### Development of Jet A-1 Fuel Production Technology on the Basis of Local Hydrocarbon Feed at Bukhara Refinery

*The article describes the features of technology of Jet A-1 fuel production on the basis of line compounding at the set ratio of preliminary desalted and dewatered oil with gas condensate and the subsequent mixture distillation at atmospheric distillation unit. The procedures necessary for batch production of Jet A-1 at Bukhara refinery are stated. It is shown that Jet A-1 produced at given refinery meets international level, and surpass American and European standards by separate properties.*

**Key words:** Jet A-1 fuel, kerosene fuel TS-1, hydrocarbon feed, distillation characteristic, atmospheric distillation, state standard, international standards, qualitative characteristics, principal diagram, rectification column, steaming (stripping) column.

### Вниманию специалистов!

#### ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Под ред. проф. Н. Г. Дигурова и проф. Б. П. Туманяна

В учебном пособии рассмотрены основные теоретические и технологические аспекты переработки нефти. Отражены базовые аспекты теории нефтяных дисперсных систем. Особое внимание обращено на прикладную кинетику и моделирование химических реакторов, а также на анализ и синтез химико-технологических систем. Приведены примеры расчетов технологического оборудования.

Учебное пособие ориентировано на студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся в направлении технологии переработки нефти и газа. Может быть полезно широкому кругу инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области нефтепереработки и нефтехимии.

М.: Издательство «Техника», 2012. — 496 с.

## Исследование низкотемпературных свойств смесей высокопарафинистых нефтей

Лыу Хоай Фьонг, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова, Ю. Л. Шишкин  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*Рассмотрены проблемы снижения температуры застывания высокопарафинистой нефти методом компаундирования и введения депрессорной присадки. Цель работы заключалась в оптимизации состава нефтей и концентрации депрессорной присадки. Для решения поставленной задачи в работе использован прибор «Фазафот», основанный на методе зеркального отражения в сочетании с методом кривых охлаждения/нагрева. Совместное действие разбавления и введения депрессорной присадки позволяет вовлекать в смесь максимальное количество высокозастывающих нефтей и уменьшать количество присадки, необходимое для достижения соответствующего депрессорного эффекта.*

**Ключевые слова:** высокопарафинистые нефти, температура застывания, прибор «Фазафот», компаундирование, депрессорные присадки.

Высокозастывающие нефти являются сложными неньютоновскими реологическими системами, имеющими специфические физико-химические свойства. Транспорт таких сред по трубопроводам и переработка затруднены из-за их высокой температуры застывания, тиксотропии, аномальной вязкости и других реологических особенностей.

К перспективным способам улучшения структурно-механических свойств высокозастывающих нефтей относится применение депрессорных присадок, незначительная добавка которых существенно улучшает текучесть нефти.

Однако в настоящее время нет депрессорных присадок, обладающих одинаковой эффективностью по отношению к нефтям различного химического состава. Настоящая работа посвящена исследованию действия депрессорных присадок на высокозастывающие нефти месторождения Белый тигр (Вьетнам). Изучению механизма их действия и условий применения посвящено много работ, однако нет системных комплексных исследований и обобщенных результатов из-за большого количества трудно контролируемых факторов, влияющих на эффективность действия депрессора.

Цель настоящей работы заключается в оптимизации состава нефтей и концентрации депрессорной присадки для достижения максимального снижения температуры застывания системы.

Для решения поставленной задачи в работе использован метод фотометрического зеркального отражения (ЗО) в сочетании с методом кривых охлаждения/нагрева, что позволяет в ходе одного опыта за 15–20 мин достаточно точно определить ряд термических свойств объекта, таких как, например, температура кристаллиза-

ции и плавления индивидуальных парафинов, их смесей и углеводородов [1, 2].

Метод зеркального отражения (ЗО) основан на регистрации света, зеркально отраженного от поверхности образца или от дна кюветы с образцом в ходе его охлаждения или нагрева. Для опытов использовали кювету в виде чашки из алюминия диаметром 16 и высотой 8 мм, заполняемую образцом массой 0,35–0,40 г. В качестве источника света в фотометре отражения используется красный светодиод, работающий на длине волны 660 нм, в качестве приемника отраженного света — фототранзистор, включенный в мостовую схему.

Данные опыта выводятся на экран монитора в виде кривой ЗО вместе с кривой охлаждения/нагрева (рис. 1).

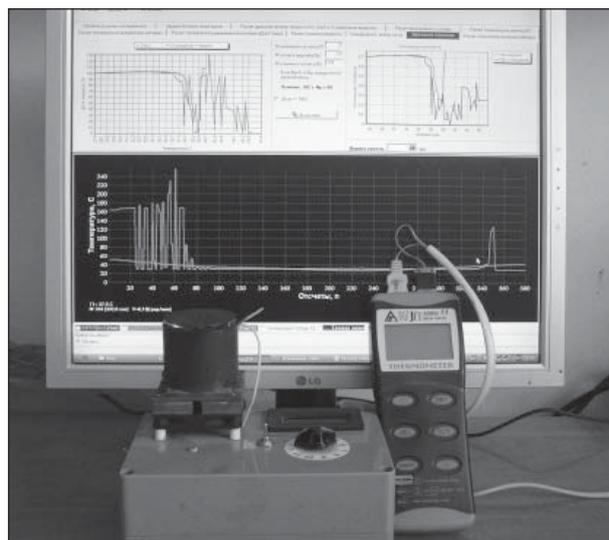


Рис. 1. Общий вид фотоколориметра «Фазафот»

Табл. 1. Характеристика нефти

Образец нефти	Состав нефти			Температура плавления парафинов, °С	Температура застывания нефти, °С
	Парафины, % мас.	Асфальтены, % мас.	Смоли, % мас.		
Белый тигр	29,0	0,77	1,97	+60	+36
Когалым	2,0	0,6	8,0	+60	-12
Нягань	3,4	0,6	4,3	+60	-14

В настоящей работе были исследованы низкотемпературные свойства образцов нефтей, в частности, смесей нефти Белый тигр и Когалым, Белый тигр и Нягань, а также смесей нефти с присадкой ДМН-2005-М. Парафинистые нефти Когалым, Нягань и Белый тигр имеют близкие значения плотности, но при этом существенно отличаются по значениям вязкости и температуры застывания. Характеристика нефти представлена в табл. 1.

Все нефтяные смеси были приготовлены в идентичных условиях. Нефти смешивались в соотношении 30:70; 40:60; 50:50; 60:40; и 70:30 по массе, выдерживались в водяной бане при температуре 80°С в течение 15 мин при постоянном интенсивном перемешивании. В полученные

смеси в таких же условиях вводились присадки в концентрациях 0,005; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,35; 0,5% мас.

Навеску присадки в соотношении 1:1 смешивают в плоскодонной колбе с гидроочищенным дизельным топливом, затем в этой же колбе смесь подогревают до температуры  $60 \pm 5^\circ\text{C}$ . При этой температуре смесь выдерживают 15 мин при постоянном помешивании. Готовую присадку охлаждают, затем добавляют в заданной концентрации к смесям нефти.

Для образцов чистых нефтей были измерены температуры застывания. В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены кривые зеркального отражения и кривые нагревания/охлаждения, полученные для чистой нефти Белый тигр. На рис. 2

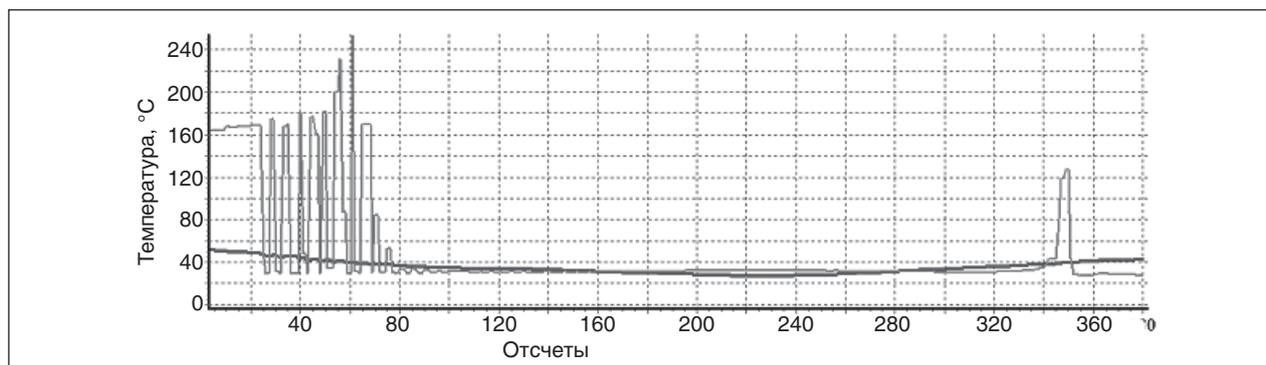


Рис. 2. Кривая ЗО чистой нефти Белый тигр

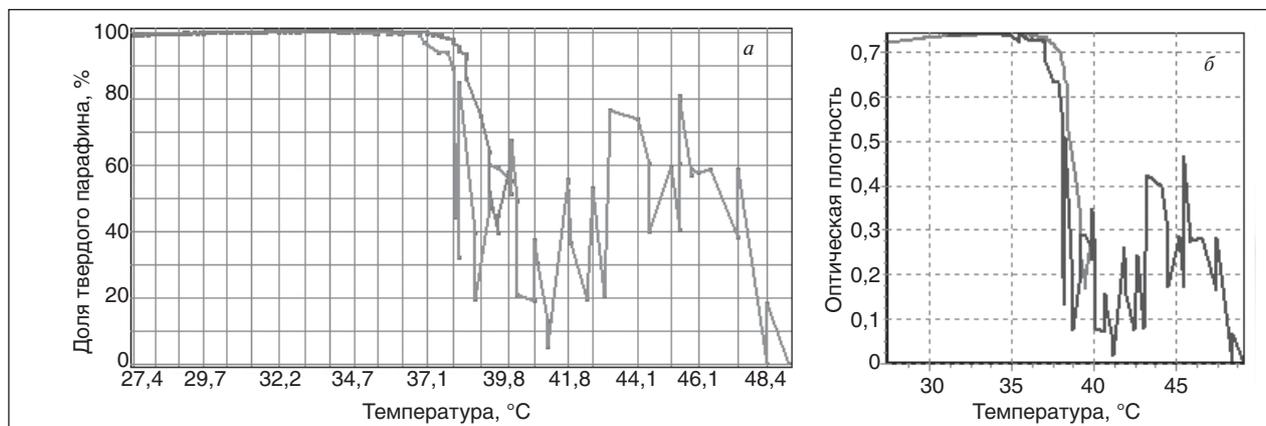


Рис. 3. Зависимость доли твердого парафина (а) и оптической плотности (б) от температуры нагрева/охлаждения чистой нефти Белый тигр

Табл. 2. Температура застывания образцов чистых нефтей

Месторождение	Температуры застывания, °С, по стандартному методу (ГОСТ 20287-91)	Температуры застывания, °С, по данным метода ЗО
Белый тигр	36,0	36,8
Когалым	-12,0	-12,0
Нягань	-14,0	-14,0

приведена экспериментальная кривая зеркального отражения света от поверхности образца (верхняя) и температурная кривая (нижняя), на рис. 3 — результаты обработки этих кривых программой «Термо» в модуле «Зеркальное отражение». На рис. 3, *a* показана зависимость доли твердого парафина от температуры нагрева/охлаждения нефти, на рис. 3, *b* — те же данные в пересчете на оптическую плотность. В ходе проведения эксперимента образец сначала охлаждали от 50 до 26 °С, а затем нагревали от 26 до 50 °С. В процессе охлаждения/нагрева изменяли угол наклона поверхности, наблюдая за кривой зеркального отражения.

Пока охлаждаемый образец сохраняет подвижность, на кривой наблюдается волнообразное изменение параметров ЗО. Исчезновение волны, в данном случае при  $T_3 = 36,8^\circ\text{C}$ , сигнализирует о застывании образца. Уменьшение высоты волны, начиная от  $T_n = 38,4^\circ\text{C}$ , соответствует началу помутнения образца, а минимум — при  $36,8^\circ\text{C}$  — отражает температуру застывания. Описанные явления особенно хорошо отражены на рис. 3, *a*. В силу выпадения кристаллов парафинов помутнение поверхности образца нефти происходит в довольно узком интервале температур —  $1,2^\circ\text{C}$ . Вид кривой ЗО показывает, что нефть сохраняет подвижность в ходе выпадения кристаллов и застывает только в самом конце выпадения последних порций самых мелких кристаллов при  $36,8^\circ\text{C}$ .

Таким образом, фазовый переход для нефти Белый тигр характеризуется относительно высокой температурой помутнения ( $T_n = 38,4^\circ\text{C}$ ) и застывания ( $T_3 = 36,8^\circ\text{C}$ ), узким интервалом

структурного перехода ( $\Delta T = 1,2^\circ\text{C}$ ). Образец содержит в заметном количестве нормальные высокоплавкие (твердые длинноцепочечные) парафины узкого фракционного состава. Температуры застывания нефти Белый тигр, определенные стандартным методом (ГОСТ 20287-91) и на приборе «Фазафот» совпадают, погрешность не превышает 0,02%.

В табл. 2 представлены данные по температуре застывания для всех исследуемых нефтей, полученные стандартными методами и на приборе Фазафот. Результаты практически полностью совпадают.

На рис. 4 и 5 приведены кривые ЗО, нагревание/охлаждение образца смеси нефтей Белый тигр и Нягань в отношении 50:50, полученные в цикле охлаждения от 50 до  $20^\circ\text{C}$  и последующего нагревания от  $20$  до  $50^\circ\text{C}$ .

В процессе проведения исследований образец охлаждали от  $50$  до  $20^\circ\text{C}$ , изменяли угол наклона поверхности, что приводило к механическому возмущению поверхности образца и появлению на кривой ЗО волнообразного изменения. При температурах  $31,4$  и  $31,9^\circ\text{C}$  (рис. 4) волнообразные изменения уменьшились до минимального значения, что означало переход образца в нетекучее состояние. Температура конца волны на кривой ЗО и является температурой застывания (гелеобразования). После застывания образца продолжали его охлаждение до  $20^\circ\text{C}$  — до полного глубокого застывания.

Для других образцов нефтей опыты проводились аналогичным образом. Результаты исследования значений температуры застывания

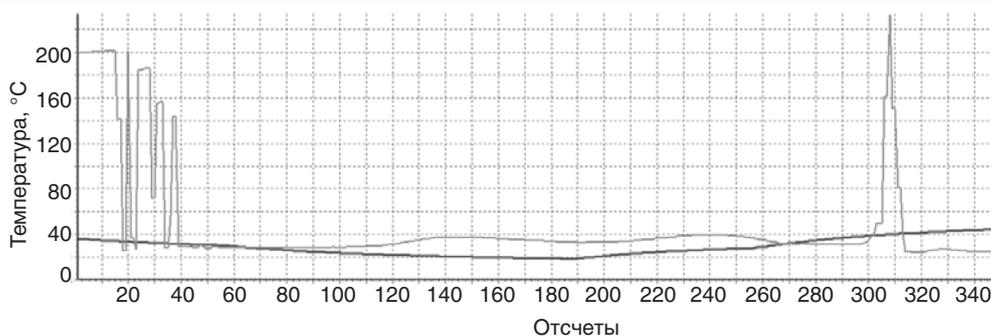


Рис. 4. Кривые ЗО смеси 50:50 Белый тигр и Нягань

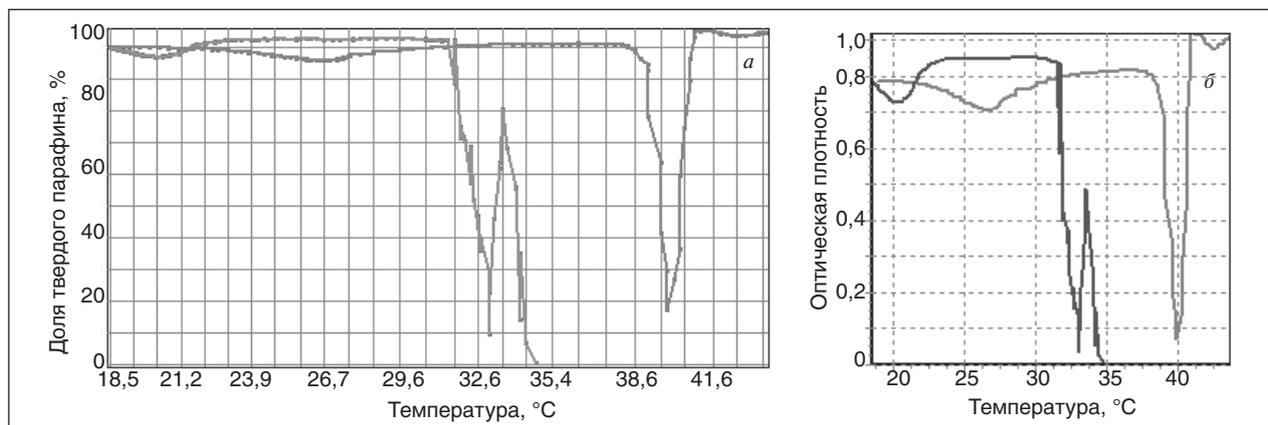


Рис. 5. Зависимость доли твердого парафина (а) и оптической плотности (б) от температуры нагрева/охлаждения смеси 50:50 Белый тигр и Нягань

Табл. 3. Температура застывания образцов чистых нефтей и их смесей, °С

Образец нефти		Когалым, % мас.						Нягань, % мас.							
		100	70	60	50	40	30	0	100	70	60	50	40	30	0
Белый тигр, % мас.	0	-12							-14						
	30		26,5							28					
	40			30							32				
	50				31							32			
	60					31							33		
	70						35							35	
	100							36,8							36,8

чистых нефтей и их смесей представлены в табл. 3 и на рис. 6.

Было выявлено, что при увеличении количества более легких нефтей в смесях Белый тигр — Когалым и Белый тигр — Нягань температура застывания уменьшается. Ощутимое воздействие наблюдалось при увеличении количества низкозастывающих нефтей до 70% мас. Депрессия достигала 10,3°С для смеси 30:70 Белый тигр и Когалым; 8,8°С — для смеси 30:70 Белый тигр и Нягань.

Исследовалась температура застывания смесей нефтей Белый тигр и Когалым, Белый

тигр и Нягань с присадкой ДМН-2005-М. Результаты исследования представлены в табл. 4 и на рис. 7.

При увеличении концентрации присадки в исследуемых смесях наблюдалось неравномерное скачкообразное изменение температуры застывания. Максимальный депрессорный эффект был отмечен у смеси, содержащей 30% нефти Белый тигр и 70% нефти Когалым при концентрации присадки 0,5% мас., а также у смеси, содержащей 40% нефти Белый тигр и 60% нефти Нягань при той же концентрации присадки 0,5% мас.

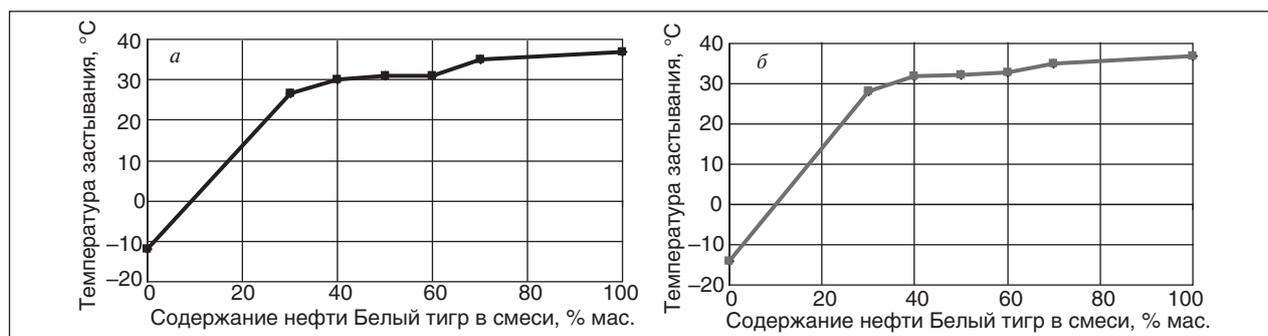


Рис. 6. Температура застывания смесей нефти Белый тигр с нефтями Когалым (а) и Нягань (б)

Табл. 4. Температура застывания нефтяных смесей, °С

Концентрация ДМН-2005-М, % мас.	Соотношение нефтей в смеси				
	30:70	40:60	50:50	60:40	70:30
Белый тигр и Когалым					
0	26	30	31	31	35
0,005	26	30	31	30	33
0,025	22	28	30	30	32
0,05	25	28	28	29,5	33
0,10	25	28	27	32	32
0,25	21	26,5	26	31	33
0,35	20	25	28,5	31	33
0,50	18	22	29	31	32
Белый тигр и Нягань					
0	28	32	32	33	35
0,005	26,5	25	30	32	32,5
0,025	25	18	28	28	32
0,05	26	28	30	29	32
0,10	24	28,5	29	26	33
0,25	22	25,5	30	29	33
0,35	19	23	28,5	26	32
0,50	18,5	15	22,5	27	32

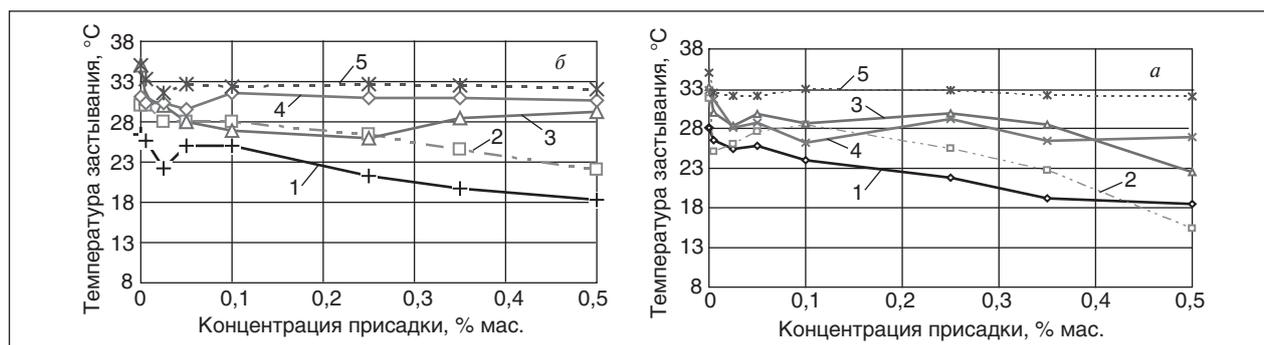


Рис. 7. Температура застывания смесей нефти Белый тигр с нефтями Когалым (а) и Нягань (б) с добавлением присадки

При повышении концентрации высокопарафинистой нефти Белый тигр в смесях депрессорный эффект снижался. Однако у смеси 50:50 Белый тигр и Нягань при введении присадки в количестве 0,5% мас. температура застывания снижалась до 22,5°С, а депрессорный эффект составил 13,5°С. При дальнейшем увеличении концентрации нефти Белый тигр в смеси существенного влияния присадки не наблюдалось.

Таким образом, наибольшая приемистость по отношению к действию присадки выявлена для смеси Белый тигр и Нягань.

При аналогичных исследованиях на смесях нефтей Белый тигр и Когалым значимые депрессорные эффекты получены не были, что объясняется различными химическими составами

нефтей Нягань и Когалым. В когалымской и няганьской нефтях содержание изоалканов составляет 8,62 и 24,82% мас., соответственно. Кроме того, в когалымской нефти наибольшее количество нормальных алканов — это углеводороды от  $C_8$  до  $C_{21}$ , а в няганьской нефти — только от  $C_{10}$  до  $C_{14}$ .

Таким образом, показано, что наилучший депрессорный эффект для высокозастывающих нефтей может быть получен при одновременном использовании разбавителя – низкозастывающих малопарафинистых нефтей и депрессорных присадок. Такой комплексный подход позволяет вовлекать в смесь максимальное количество высокозастывающих нефтей и уменьшить количество присадки, необходимое для достижения соответствующего депрессорного эффекта.

## Литература

1. Шишкин Ю. Л., Язынина И. В., Овчар Е. В. Исследование кристаллизации и плавления твердых парафинов фотометрическим и термическим методами // Химия и технология топлив и масел. — 2008. — №1. — С. 47–50.
2. Shishkin Yu. L. Light mirror reflection combined with heating/cooling curves as a method of studying phase transitions in transparent and opaque petroleum products: Apparatus and theory // Thermochemica Acta. — 2007. — N 453. — P. 113–119.

Lyu Khoay Fyong, Ye. A. Chernysheva, Yu. V. Kozhevnikova, and Yu. L. Shishkin

**Research on Cold-Flow Properties of High Waxy Crudes Mixtures**

*The problems of decreasing pour point of waxy crude by the mean of compounding and adding pour-point depressant are considered. The goal of the present work is to optimize compositions of oil mixtures and pour-point depressant concentration. To solve the problem we used a «Phasafot» devise, based on mirror reflection in combination with the method of cooling/heating curves. It was determined, that cooperative effect of dilution and pour-point depressant addition helps to use at blending maximum amount of crudes with high pour point, and also allows to decrease the quantity of additive, needed for meeting corresponding pour point depression effect.*

**Key words:** waxy crude, pour point, «Phasafot» devise, blending, pour-point depressant.

**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.**

**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.**

## Использование переменного асимметричного тока для улучшения физико-химических свойств тяжелой нефти

Ю. В. Лоскутова, А. М. Ивлеева, Н. В. Юдина, Г. Е. Ремнев  
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск,  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

*Изучено влияние электрохимической обработки с помощью переменного асимметричного тока на физико-химические свойства тяжелой высокосмолистой нефти. Предположено, что при электролизе в переменном асимметричном токе происходит разрушение связи органической матрицы нефтяных компонентов, агломерация смол и асфальтенов с образованием крупных ассоциативных комплексов, выпадающих в осадок. В жидкой фазе снижается количество соединений ванадия и никеля. Изменение соотношения компонентов дисперсионной среды и дисперсной фазы приводит к изменению структурно-реологических свойств нефти.*

**Ключевые слова:** электрохимическая обработка, переменный асимметричный ток, нефть, структурно-реологические свойства.

Обработка нефтяного сырья электрическими полями чаще всего используется для интенсификации работы уже действующих и освоения выходящих из бурения скважин, а также для улучшения физико-химических свойств и качества товарной нефти и нефтепродуктов (электрообезвоживание, электрообессоливание, электроосаждение) за счет углубленной очистки сырья удалением водной фазы, соединений серы и металлов [1–5]. Как правило, при электролитическом окислении либо восстановлении веществ в растворах применяется постоянный ток, так как в переменном токе эти процессы часто протекают с очень низким выходом из-за обратных реакций при смене его направления. Однако в ряде случаев наблюдаются высокие выходы по току, если при одном направлении тока с большой скоростью протекает один электродный процесс, а при изменении направления тока предпочтительно осуществляется какая-либо другая электродная реакция.

Использование переменного асимметричного тока (ПАТ) в целом ряде электрохимических технологий для селективного выделения элементов из растворов имеет ряд преимуществ по сравнению с постоянным током: малый расход энергии на реализацию процессов; простота и эффективность подвода электрической энергии к контактирующим фазам и непосредственно к поверхности их раздела; возможность легкого управления, регулирования и автоматизации процессов. Применение ПАТ также позволяет избежать быстрого загрязнения поверхности ионообменных мембран, повышающих селективность процесса электрохимической экстракции тяжелых металлов из нефти [6].

Целью проводимых исследований являлось изучение влияния электрохимической обработки, осуществляемой с помощью устройства с источником переменного асимметричного тока, на физико-химические свойства тяжелой высокосмолистой нефти.

При проведении экспериментальных исследований использованы ионообменные мембраны фирмы RALEX: анионообменная марка (АН-РЕS), обеспечивающая предпочтительный перенос анионов, и катионообменная (СМН-РЕS). Мембраны характеризуются высокой избирательной способностью и стойкостью к агрессивным химическим средам.

Электрохимическую обработку (ЭХО) нефтей проводили на лабораторном приборе, являющемся аналогом промышленных установок, применяемых для очистки водных и органических растворов от загрязняющих примесей, разделения обрабатываемых жидкостей по ионному составу, концентрирования исходного раствора и восстановления выделяемого элемента.

Лабораторная установка по обработке нефти представляет собой электрохимическое устройство с источником переменного асимметричного тока контролируемой частоты (рис. 1). Обработка нефти производится в центральной камере электрохимического устройства. Анодная и катодная камеры, в которых находится водный раствор, отделены от центральной камеры ионообменными мембранами. Анод и катод изготовлены из стали, на аноде использовали катионообменную мембрану для предотвращения травления поверхности электрода средой с повышенной кислотностью.

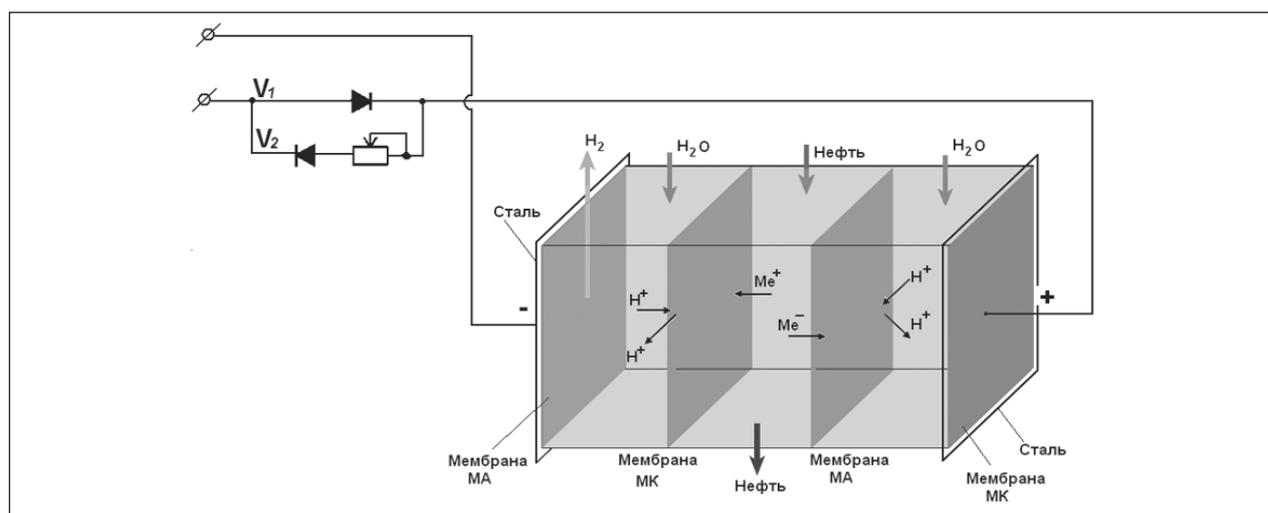


Рис. 1. Схема лабораторной электрохимической установки по обработке нефти

После подачи нефти из емкости в центральную камеру на электроды с блока питания подается переменный асимметричный ток (напряжение — от 10 до 30 В, частота — от 56 до 76 Гц). На начальном этапе эксперимента устанавливается ток порядка 3,6 мА, при достижении его стабильного значения 0,8 мА опыт прекращается. При этом pH водного раствора катодной камеры устанавливается на уровне 12, а pH водного раствора анодной камеры — 2,7.

Объектом исследования была выбрана высокосмолистая сернистая (содержание серы — 4,8% мас.) нефть Лузановского месторождения (Башкирия) с высоким содержанием смол и асфальтенов (28,6 и 6,1% мас., соответственно).

Реологические характеристики нефти определялись на реовискозиметре BROOKFIELD LVDV-III Ultra с адаптером для малых образцов SSA и программным обеспечением Rheocalc, при температуре исследуемого образца нефти 10–50 °С и в диапазоне скоростей сдвига от 0,68 до 28,9 с<sup>-1</sup>.

В исследуемом диапазоне температур и скоростей сдвига для нефти характерно реологическое поведение, присущее ньютоновским жидкостям (рис. 2).

Уже при температуре 20 °С значения динамической вязкости мало зависят от приложенного сдвигового напряжения. Нагревание приводит к снижению вязкости нефти, но при этом мало влияет на характер реологических зависимостей.

Электрохимическая обработка нефти проводилась при оптимальных условиях: переменный асимметричный ток с напряжением 30 В, асимметрией 6–8 и частотой 20–25 Гц [7].

С помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра высокого разрешения Quant X были получены спектры образцов лузановской нефти до и после ЭХО. Фрагменты рентгенограммы представлены на рис. 3. Сравнительный анализ спектров на содержание серы и тяжелых металлов показал, что, несмотря на отсутствие изменений интенсивности сигнала серы (0,79 и 0,78 отн. ед. до и после обработки), наблюдается значительное снижение сигнала ванадия и никеля (в 1,6 и 2,0 раза) — с 0,79 и 1,18 отн. ед. до 0,49 и 0,59 отн. ед., соответственно.

Известно, что ванадий и никель присутствуют в составе крупных ассоциативных комплексов асфальтено-смолистых компонентов, являющихся основой нефтяной дисперсной структуры, а большая часть серы входит не в циклические структуры, а в алифатические мостики в со-

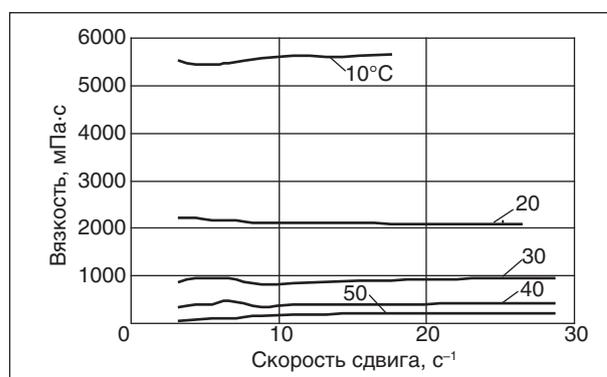


Рис. 2. Реограммы вязкость — скорость сдвига нефти Лузановского месторождения при различных температурах (см. данные на кривых)

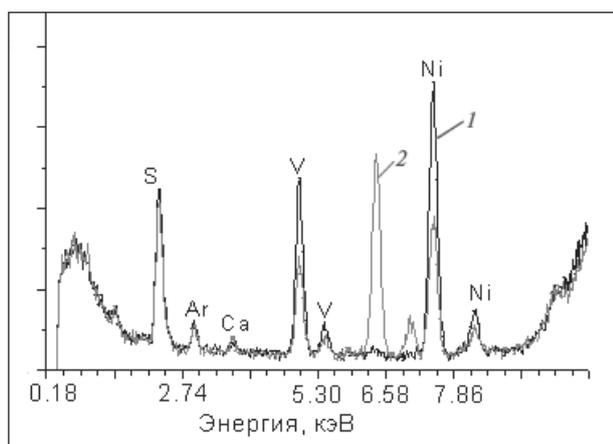


Рис. 3. Фрагменты спектра рентгено-флуоресцентного анализа образцов нефти Лузановского месторождения до (1) и после (2) ЭХО

ставе различных серосодержащих соединений. При электродиализе в ПАТ происходит разрушение связи органической матрицы нефтяных компонентов, что приводит к агрегации смол и асфальтенов с образованием крупных ассоциативных комплексов, выпадающих в осадок из жидкой нефтяной фазы. Низкомолекулярные сернистые соединения при этих условиях ЭХО остаются в растворе, что также подтверждается данными анализа элементного состава нефти до и после ЭХО.

Изменение соотношения компонентов дисперсионной среды и дисперсной фазы, несомненно, приводит к изменению структурно-реологических свойств лузановской нефти. В табл. 1 приведены результаты измерения пластической вязкости  $\eta$  обработанной нефти в течение 14 суток при температурах 20, 10 и 5°C и постоянной сдвиговой скорости 145 с<sup>-1</sup>. Данные были получены с помощью мини-ротационного вискозиметра измерителя низкотемпературных параметров нефтепродуктов (ИХН СО РАН, г. Томск) [8].

Если при температуре потока нефти 20°C вязкость в течение 1 ч после обработки снижается всего на 5–6%, то с понижением температуры до 10–5°C эффект от ЭХО возрастает в 1,4–1,5

Табл. 1. Изменение во времени вязкости исследуемой нефти после ЭХО

Температура потока нефти, °С	$\eta_{исх}$ , мПа·с	$\eta_{обп}$ , мПа·с			
		1 ч	1 сут.	3 сут.	7 сут.
+20	781,3	738	743	788,3	823
+10	3384	2391	2228	2276	2476
+5	4206	3348	3081	3043	3251

раза. При этом в течение 7 суток вязкость обработанной нефти растет медленно.

Состояние любой термодинамической системы зависит от соотношения энергии межмолекулярного взаимодействия и теплового движения, поэтому для нефтяной системы оказываются взаимосвязанными энергия вязкого течения и параметр ассоциативности (структурированности) жидкости. Для исследования строения движущихся жидких фаз может быть использовано уравнение зависимости вязкости от температуры, вытекающее из диффузионной теории вязкости и экспоненциального закона Аррениуса [9, 10]:

$$\eta = A \exp(-E_{act}/RT),$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость;  $A$  — доля «активных» молекул в реакционной смеси, сильно изменяющихся с температурой;  $E_{act}$  — энергия активации вязкого течения, представляющая собой среднюю избыточную энергию молекул, вступающих в реакцию («активных») по сравнению с остальными («неактивными») молекулами;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Численные значения  $E_{act}$  определяли исходя из графиков зависимости логарифма вязкости  $\eta$  от обратной температуры потока, аппроксимируя поведение этих зависимостей между соседними экспериментальными точками прямыми линиями. В табл. 2 приведены значения энергий активации вязкого течения  $E_{act}$  и температуры застывания  $T_z$  исследуемой нефти после ЭХО. Наименьший эффект ЭХО оказывает на температуру застывания нефти: максимальное снижение составило 1,7°C.

Тип сил, посредством которых асфальтены, смолы и парафины взаимодействуют в нефтяной среде, все еще является предметом обсуждения. В качестве основных механизмов рассматривают ассоциацию путем водородных связей и образование  $\pi$ - $\pi$ -комплексов с переносом заряда [11]. Рассчитанные энергии активации  $E_{act}$  в интервалах температур от 20 до 5°C имеют небольшие значения, но при этом они сильно различаются между собой. Для исходных состояний нефти характерно резкое увеличение энергии активации

Табл. 2. Энергия активации вязкого течения  $E_{act}$  и температура застывания  $T_z$  нефти после ЭХО

Параметры	До ЭХО	После ЭХО			
		1 ч	1 сут.	3 сут.	7 сут.
$E_{act}$ , кДж/моль	22,3	17,8	15,7	16,0	16,4
	5,4	0,6	6,6	7,2	7,2
$T_z$ , °С	-23,6	-25,3	-22,8	-24,4	-23,0

при переходе от интервала температур 20–10 до 5 °С (с 5,4 до 22,3 кДж/моль), что указывает на осуществление в коллоидной системе структурных преобразований, связанных с преодолением некоторого энергетического барьера.

Уменьшение энергий активации после ЭХО можно связать с тиксотропным разрушением очень слабо связанных надмолекулярных структур нефтяных ассоциатов. При этом активационные процессы при более высоких температурах протекают более медленно, чем в условиях пониженных температур, поэтому после ЭХО  $E_{act}$  в интервале температур 20–10 °С восстанавливается в течение 7 суток, а в интервале температур 10–5 °С — менее 1 суток.

### Выводы

Изучено влияние электрохимической обработки с помощью переменного асимметричного

тока на физико-химические свойства тяжелой высокосмолистой нефти. При электродиализе в переменном асимметричном токе происходит разрушение связи органической матрицы нефтяных компонентов, агломерация смол и асфальтенов с образованием крупных ассоциативных комплексов, выпадающих в осадок. В жидкой фазе снижается количество соединений ванадия и никеля. Изменение соотношения компонентов дисперсионной среды и дисперсионной фазы приводит к изменению структурно-реологических свойств нефти. Установлено, что с понижением температуры потока нефти эффективность ЭХО возрастает. Уменьшение энергий активации после обработки можно связать с тиксотропным разрушением очень слабо связанных надмолекулярных структур нефтяных ассоциатов. При этом эффект ЭХО сохраняется в течение 7 суток.

### Литература

1. Ибрагимов Н. Г., Шайдаков В. В., Хафизов А. Р. Осложнения в нефтедобыче — Уфа.: Монография, 2003. — 302 с.
2. Лесин В. И. Физико-химические основы нетеплового воздействия электромагнитных и акустических полей на нефть для предотвращения отложений парафина // Нефтяное хозяйство. — 2004. — № 1. — С. 68–70.
3. Персиянцев М. Н. Добыча нефти в осложненных условиях. — М.: Недра, 2000. — 653 с.
4. Шаммазов А. М., Хайдаров Ф. Р., Шайдаков В. В. Физико-химическое воздействие на перекачиваемые жидкости. — Уфа.: Монография, 2003. — 232 с.
5. Белый О. В. О молекулярной модификации жидких углеводородных топлив электрическими полями // Материалы Всероссийской научно-практической конференции: «Транспорт России: проблемы и перспективы», Санкт-Петербург, 07. 10. 2010. — С. 13–35.
6. Патент РФ №85358. Электрохимическое устройство для селективного выделения элементов из раствора.
7. Ивлева А. М., Лоскутова Ю. В., Образцов С. В. и др. Применение электрохимической обработки для снижения вязкости нефти Верхнечонского месторождения // Материалы V Всеросс. научно-практич. конференции: «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». — Томск, 2010. — С. 242–243.
8. Патент РФ №2243514. Способ и устройство для определения температуры застывания моторных масел.
9. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости / Под ред. Н. Н. Семенова, А. Е. Глаубермана. — Л.: Наука, 1975. — 592 с.
10. Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. Неоднозначность состояний асфальтеносодержащих жидких сред // Наука и технология углеводородов. — 2002. — № 2. — С. 25–30.
11. Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю. Молекулярные механизмы вязкости жидкости и газа. — М.: Изд. РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина 2005. — 60 с.

Yu. V. Loskutova, A. M. Ivleyeva, N. V. Yudina, and G. Ye. Remnev

### Improving Heavy Oil Physical and Chemical Properties by Utilization of Asymmetric Alternating Current

*The influence of electrochemical processing with an asymmetric alternating current on heavy oil with high resins content was researched. It is assumed that at an electrodiagnosis in alternating asymmetric current the bonds of oil components' organic matrix are destructed, the agglomeration of resin and asphaltenes occurs and a large amount of associated complexes are formed as residue. The content of vanadium and nickel compounds in the liquid phase is reduced. Varying the ratio of components in dispersing environment and disperse phase leads to change of structural and rheological oil properties.*

**Key words:** *electrochemical treatment, alternating current asymmetric, oil, structural and rheological properties.*

## Процесс ультрафильтрации водных растворов катамина АБ

С. В. Козлов

Московский государственный университет пищевых производств

*Катионные поверхностно-активные вещества повышают эффективность обезвоживания нефти при деэмульгировании. Изучен процесс ультрафильтрации водных растворов катионного ПАВ катамина АБ на мембране УПМ-50М в отсутствие и при наличии перемешивания. Получены зависимости объемного потока от времени. Выявлено влияние на процесс динамической мембраны. Обнаружено, что растворы катамина АБ модифицируют мембрану УПМ-50М.*

**Ключевые слова:** обезвоживание, катамин АБ, ультрафильтрация, динамическая мембрана.

Обезвоживание нефти осуществляется с помощью деэмульгаторов. Недавно было показано, что использование композиций деэмульгаторов и катионных поверхностно-активных веществ увеличивает степень обезвоживания нефти и улучшает динамику разрушения эмульсий [1]. Для концентрирования растворов поверхностно-активных веществ можно использовать ультрафильтрацию. В этой работе изучен процесс ультрафильтрации водных мицеллярных растворов катионного ПАВ катамина АБ.

Катамин АБ является смесью алкилбензилдиметиламмоний хлоридов общей формулы  $[C_n H_{2n+1} N(CH_3)_2 CH_2 C_6 H_5] Cl$ , где  $n = 10-18$ . Концентрацию катамина АБ изменяли от 3 до 15 г/л и определяли фотометрически ( $\lambda = 400$  нм). Использовали мембрану УПМ-50М на основе ароматического полиамида со средним диаметром пор 30 нм. При изучении влияния концентрации катамина АБ использовали разные образцы мембраны УПМ-50М. Ультрафильтрацию проводили на установке ДКРИ-021 непроточного типа без перемешивания, где давление создавали сжатым воздухом. Площадь поверхности мембраны составляла 0,0117 м<sup>2</sup>. Ультрафильтрацию проводили также на установке, которая включала ультрафильтрационный пакет, насос с системой гидрокommunikаций и контрольно-измерительные приборы. Общая площадь поверхности мембраны равнялась 0,0127 м<sup>2</sup>. При давлении 50 кПа объемный поток жидкости над мембраной был равен 4,4 л/мин. Ультрафильтрацию проводили при температуре 293 К. Разброс экспериментальных данных составлял 6%, дисперсия была равна 0,8%.

При ультрафильтрации растворов ПАВ молекулы и мицеллы накапливаются на поверхности ультрафильтра и образуют динамическую мембрану, толщина которой со временем растет. Для катамина АБ критическая концентрация ми-

целлообразования равна 0,01% мас. [2]. Поэтому в использованных растворах находились как мицеллы, так и молекулы.

Для ультрафильтрации в отсутствие перемешивания изменение объемного потока пермеата со временем определяется формулой [3]

$$1/J^2 = (R_m \eta)^2 / (\Delta P)^2 + 2\alpha C_b \eta R(1 - K)t / \Delta P, \quad (1)$$

где  $J$  — объемный поток пермеата;  $R_m$  — гидродинамическое сопротивление ультрафильтра;  $\Delta P$  — перепад давления;  $\eta$  — вязкость пермеата;  $\alpha$  — удельное гидродинамическое сопротивление динамической мембраны;  $C_b$  — концентрация вещества в растворе;  $R$  — коэффициент задержания;  $K$  — доля задержанного вещества, которая находится в растворе;  $t$  — время.

Гидродинамическое сопротивление динамической мембраны может быть записано в виде

$$R_g = qV\Delta P / 2A\eta, \quad (2)$$

где  $V$  — объем пермеата;  $A$  — площадь мембраны,  $q$  — наклон линейной зависимости  $1/J^2 - t$  описывается выражением

$$q = 2\alpha C_b \eta R(1 - K) / \Delta P. \quad (3)$$

В табл. 1 представлены зависимости объемного потока и коэффициента задержания от времени при фильтровании без перемешивания растворов катамина АБ с концентрациями 3 и 15 г/л на мембране УПМ-50М при давлении 50 кПа. При этих концентрациях ПАВ коэффициент задержания составлял 88,9 и 95,6%, соответственно. Объемный поток при высокой концентрации катамина АБ меньше, чем при низкой концентрации. В обоих случаях объемный поток уменьшается по мере фильтрования, что объясняется ростом толщины слоя динамической мембраны.

При концентрации 3 г/л значение  $1/J^2$  в момент времени  $t = 0$  равно  $1,7 \cdot 10^{10}$  с<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>. По

Табл. 1. Зависимости объемного потока и коэффициента задержания катамина АБ от времени (мембрана УПМ-50М)

C, г/л	$\Delta P$ , кПа	$\Delta t$ , с	$1/J^2 = A + Bt$ , $\text{с}^2/\text{м}^2$	R, %
3	50	1800	$1,7 \cdot 10^{10} + 1,15 \cdot 10^7 t$	88,9
15	50	2860	$6,8 \cdot 10^{10} + 2/29 \cdot 10^7 t$	95,6

формуле (1) при  $\eta = 1,005 \text{ Нс}/\text{м}^2$  и  $\Delta P = 5 \cdot 10^4 \text{ Н}/\text{м}^2$  гидродинамическое сопротивление ультрафильтра равно  $R_m = 6,5 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-1}$ . Из наклона прямой в координатах  $1/J^2$  — время при  $R = 0,889$  и  $K = 0,816$  по формуле (1) получаем удельное сопротивление динамической мембраны  $\alpha = 7,57 \cdot 10^{14} \text{ м} \cdot \text{кг}^{-1}$ . При концентрации 15 г/л из значения  $1/J^2 = 6,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^2/\text{м}^2$  в момент времени  $t = 0$  находим, что гидродинамическое сопротивление ультрафильтра составляет  $R_m = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-1}$ . При  $R = 0,956$  и  $K = 0,905$  удельное сопротивление динамической мембраны  $\alpha = 3,16 \cdot 10^{14} \text{ м} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Коэффициент  $K$  определяли как отношение добавочной массы катамина АБ в концентрате ко всей массе задержанного вещества.

Удельное сопротивление динамической мембраны связано с размером частиц вещества формулой Кармана – Козени [4]:

$$\alpha = 180(1 - \varepsilon)/(\rho d^2 \varepsilon^3), \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  — пористость слоя вещества;  $\rho$  — плотность осадка;  $d$  — средний диаметр частиц.

Предположим, что пористость и плотность слоя катамина АБ на мембране при концентрациях 15 и 3 г/л одинаковы. Тогда по формуле (4) получим, что отношение диаметров частиц на мембране для этих растворов равно 1,55. Это согласуется с тем, что при увеличении концентрации поверхностно-активного вещества размеры мицелл увеличиваются. Оценка показывает, что размер сферических мицелл катамина АБ составляет приблизительно 3,5 нм.

Адсорбция катамина АБ на поверхности и стенках пор ультрафильтра модифицирует мембрану. Степень модифицирования мембраны при высокой концентрации больше, чем при низкой. Изменения проницаемости мембраны в результате ее модифицирования являются необратимыми.

Мембрану, модифицированную при ультрафильтрации раствора катамина АБ с концентра-

цией 3 г/л, высушили на воздухе. Затем через эту мембрану в течение 14 дней периодически фильтровали воду при давлении 100 кПа. Сравнение объемных потоков воды через исходную и модифицированные мембраны показало, что модифицированное состояние мембраны сохранялось.

Табл. 2 представляет изменение гидродинамического сопротивления динамических мембран катамина АБ со временем. Гидродинамическое сопротивление определяли по формуле (2) из величины  $q$  и объема пермеата, полученного за данное время. Гидродинамическое сопротивление динамической мембраны при концентрации катамина АБ 3 г/л немного больше, чем при концентрации 15 г/л, за время наблюдений до 1800 с.

Определены зависимости объемного потока от времени при фильтровании растворов катамина АБ с концентрациями 3, 9 и 15 г/л на установке с насосом на мембране УПМ-50М при давлении 50 кПа. После определенного времени фильтрования устанавливалось стационарное значение объемного потока. Время достижения стационарного состояния определялось временем поляризации мембраны. Время поляризации при ультрафильтрации растворов катамина АБ приведено ниже ( $\Delta P = 50 \text{ кПа}$ ):

C, г/л	$\tau$ , с
3	1800
9	2400
15	2600

За время поляризации вследствие адсорбции ПАВ на стенках пор происходит уменьшение диаметра пор и их закупорка, а также рост толщины слоя динамической мембраны. По-видимому, при увеличении концентрации катамина АБ возрастает его количество, удерживаемое в поляризационном слое. Поэтому требуется больше времени для создания этого слоя.

## Выводы

Найдено удельное гидродинамическое сопротивление динамических мембран катамина АБ. Обнаружено, что при ультрафильтрации водных мицеллярных растворов катамина АБ происходит модифицирование мембраны.

Табл. 2. Зависимость гидродинамического сопротивления динамических мембран катамина АБ от времени

C, г/л	$\Delta P$ , кПа	$\Delta t$ , с	$R_g = Ft^n$ , $\text{м}^{-1}$
3	50	1800	$6,68 \cdot 10^9 t^{0,84}$
15	50	2860	$2,66 \cdot 10^{0,95}$

В случае ультрафильтрации с перемешиванием время поляризации увеличивается с ростом концентрации поверхностно-активного вещества. Высокий коэффициент задержания позволяет использовать процесс ультрафильтрации для

концентрирования растворов катионного ПАВ катамина АБ.

*Автор приносит благодарность А. И. Бону за предоставление мембраны.*

#### Литература

1. Фаррахова Л. И., Гречухина А. А., Елпидинский А. А., и др. // Технологии нефти и газа. — 2011. — №2. — С. 39–42.
2. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого — Л.: Химия, 1979. — 376 с.
3. Козлов С. В. // Коллоидный журнал. — 1996. — Т. 58. — №6. — С. 791–794.
4. Жужиков В. А. Фильтрация. 4-е изд. — М.: Химия, 1980. — 398 с.

S. V. Kozlov

#### Ultrafiltration Process of Catamine AB Aqueous Solutions

*Cationic surfactants improve the effectiveness of petroleum dewatering at demulsifying. Ultrafiltration process of cationic surfactant catamine AB aqueous solutions on membrane UPM-50M at and without mixing is studied. Dependences of volumetric flow rate versus time are obtained. Dynamic membrane influence on the process is investigated. It was found out that catamine AB solutions modify membrane UPM-50M.*

**Key words:** dewatering, catamine AB, ultrafiltration, dynamic membrane.

### ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

#### ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Под ред. проф. Н. Г. Дигурова и проф. Б. П. Туманяна

В учебном пособии рассмотрены основные теоретические и технологические аспекты переработки нефти. Отражены базовые аспекты теории нефтяных дисперсных систем. Особое внимание обращено на прикладную кинетику и моделирование химических реакторов, а также на анализ и синтез химико-технологических систем. Приведены примеры расчетов технологического оборудования.

Учебное пособие ориентировано на студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся в направлении технологии переработки нефти и газа. Может быть полезно широкому кругу инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области нефтепереработки и нефтехимии.

**М.: Издательство «Техника», 2012. — 496 с.**

**В. Е. Емельянов**

#### ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

В книге изложены требования к качеству вырабатываемых и перспективных автомобильных бензинов.

Приведено краткое описание современных технологических процессов переработки нефти с целью получения бензиновых компонентов. Рассмотрено производство различных оксигенатов — высокооктановых кислородсодержащих соединений, применяемых в составе автобензинов.

Подробно охарактеризованы физические, химические и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

Рассмотрены вопросы контроля качества, транспортирования, хранения и применения автобензинов.

Монография предназначена для инженерно-технических работников предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, работников автотранспортных предприятий, а также бизнесменов, экономистов и менеджеров этих отраслей.

**М.: Издательство «Техника», 2008. — 192 с.**

## Изучение ингибиторов кислотной коррозии на основе нефтяных шламов

Н. М. Алыков, Е. А. Даудова  
Астраханский государственный университет

*Исследование относится к области защиты металлов от кислотной коррозии. Его результаты могут быть использованы для защиты нефте- и газопроводов, химического и нефтехимического оборудования от кислотной коррозии. В качестве ингибиторов кислотной коррозии используются сернистые нефтяные отложения, отходы буровых работ, из которых извлекли товарные топлива.*

**Ключевые слова:** ингибиторы кислотной коррозии, сернистые нефтяные отложения, защита металлов, нефтяные шламы.

Одним из основных источников загрязнения окружающей среды в результате техногенной деятельности человека являются предприятия нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. В результате аварийных ситуаций в трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов, а также в результате производственной деятельности предприятий нефтепереработки в нашей стране накопилось огромное количество нефтешламов, которые усугубляют экологическую ситуацию. Надо акцентировать внимание на том, что нефтешламовые амбары находятся в местах, недоступных полю зрения большинства населения страны, и поэтому не столь заметны, как, например, выбросы заводских газов в атмосферу, но, несмотря на это они причиняют большой вред природе.

Актуальность проблемы утилизации нефтяных шламов обуславливается двумя основными задачами: во-первых, это охрана окружающей среды, а во-вторых, использование содержащегося в их составе вторичного сырья (углеводородов, редких металлов и других полезных компонентов).

Нефтяные шламы, накапливаемые в амбарах, представляют собой сложную многофазную гетерогенную среду из смеси окисленных углеводородов (смол, асфальтенов, парафина), песка, растительного слоя земли, воды, солей, различных химических реагентов, использованных в процессах добычи, сбора и подготовки товарной нефти. Накопление и хранение нефтесодержащих шламов в амбарах происходит в течение многих лет. Они занимают существенные площади земли, создают серьезную угрозу окружающей среде, так как проникают в почву, попадают в источники воды, испаряются в атмосферу и являются причиной потери значительного количества углеводородного сырья.

Многокомпонентный состав продукции нефтешламовых амбаров, наличие в них различных химических соединений создает много-

численные проблемы при разработке технологии обработки, извлечения из них товарной нефти, очистки от нефтепродуктов твердого остатка. Высокая вязкость, повышенное содержание механических примесей и, самое главное, высокая агрегативная устойчивость амбарных эмульсий обусловлены главным образом повышенным содержанием асфальтенов, смол, парафинов и других компонентов.

На сегодняшний день существует множество технологий утилизации нефтяных шламов, основанных, например, на химическом разделении (применение различных деэмульгаторов, химических реагентов и их композиций), применении растворителей (ШФЛУ, бензин, газойль т. д.), механическом разделении (гравитационный отстой, фильтр-пресса, центрифугирование и т. д.), применении высоких температур, обработке нагретым теплоносителем, промывке дренажной водой, сжигании в специальных печах, биологические методы разложения и т. д. Все эти методы с разной долей успеха испытывались и применялись как в отечественной, так и в зарубежной практике. Однако ни один из них в чистом виде не дал положительных результатов.

По происхождению нефтешламы условно можно подразделить на группы, различающиеся по физическим свойствам:

- сбросы при подготовке нефти на добывающих предприятиях;
- сбросы при очистке нефтяных резервуаров;
- нефтесодержащие промывочные жидкости, используемые при производстве буровых работ;
- сбросы при испытании и капитальном ремонте скважин;
- аварийные разливы при добыче и транспортировке нефти;
- амбарные деградированные нефти.

Нефтяные шламы представляют собой сложную смесь окисленных углеводородов (смол,

асфальтенов, парафина), песка, растительного слоя земли, воды, солей, различных химических реагентов, использованных в процессе добычи, сбора и подготовки товарной нефти.

Плотность при 20°C колеблется от 885 до 988 кг/м<sup>3</sup>, вязкость при 50°C — от 12,9 до 2694 мПа·с; содержание механических примесей — от 1 до 58%, воды — от 1 до 55%, ароматических парафино-нафтеновых углеводородов — от 31 до 83%, смол — от 10 до 44%, асфальтенов — от 4 до 14%; доля фракций, выкипающих до температуры 50°C, — от 46 по 70%.

В процессе обследования нефтешламовых амбаров выявлены следующие слои: 1 — верхний слой, состоящий из нефтяной эмульсии с содержанием нефтепродуктов 81–98%; 2 — слой воды, содержащий до 65% нефтепродуктов; 3 — донный слой, содержащий до 65% нефтепродуктов; 4 — загрязненный грунт, содержащий до 8% нефтепродуктов; 5 — чистый грунт.

Как уже отмечалось выше, в верхнем слое нефтешлама содержится от 81 до 98% нефтяных фракций со следующими физико-химическими свойствами:

плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	885–988
вязкость, мПа·с	
при 20°C	2497–33,4
при 50°C	2694–2,9
Содержание, % мас.	
асфальтены	14,1–3,9
смолы	44,0–4,5
парафины	9,0–3,1
Массовая доля фракций, выкипающих до температуры:	
250°C	23,5–1,7
300°C	34,7–7,5
350°C	41,0–14,9
400°C	51,9–26,0
450°C	59,8–36,3
500°C	70,0–46,3

Основной вред, причиняемый нефтяными шламами природе, приходится на почву. Почва — это связующее звено между атмосферой, гидросферой, литосферой и живыми организмами, которая играет важную роль в процессах обмена веществ и энергии между компонентами биосферы.

Изыскание путей полезного использования нефтяных шламов имеет большое экономическое и экологическое значение. В нашем исследовании нефтяные шламы будут использоваться в качестве ингибиторов кислотной коррозии.

Задачей данного исследования является повышение эффективности защиты от кислой

коррозии, а также использование нефтяных шламов как вторичного сырья. Для этого применены новые ингибиторы кислотной коррозии, в качестве которых выступают сернистые нефтяные отложения, отходы буровых работ, из которых извлекли товарное топливо.

Количественное соотношение в изучаемых растворах при использовании предлагаемых ингибиторов определено экспериментально из условия обеспечения требуемой эффективности ингибирования.

Испытание защитного действия предлагаемых ингибиторов проводили в лабораторных условиях с использованием пластин из нелегированной стали марки СТ-3 размером 10<sup>-3</sup> м<sup>2</sup>. Пластины помещали в 5%-ную азотную кислоту, в которую добавляли один из ингибиторов из расчета обеспечения суммарной концентрации ингибитора 0,2% мас. Для сравнения были проведены испытания составов, представленных в описании изобретений (№2365679 С2 (РФ), заявка на изобретение №2008126342 (РФ)). Пластины выдерживали в полученном составе в течение 168 часов при температуре 20–24°C, далее их вынимали из раствора, промывали водой, затем три раза ополаскивали ацетоном и на фильтровальной бумаге сушили в сушильном шкафу при температуре 100±5°C в течение 20 мин. Затем пластины охлаждали в эксикаторе и взвешивали, результат взвешивания в граммах записывали с точностью до четвертого знака после запятой. По результатам испытаний производили расчет скорости коррозии. Удельную скорость коррозии стали  $\alpha$ , г/м<sup>2</sup>·ч, вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_1}{S \cdot 48},$$

где  $m$  — масса пластины до начала испытания, г;  $m_1$  — масса пластины после испытания, г;  $S$  — площадь поверхности пластины, м<sup>2</sup>.

Площадь поверхности пластины ( $S$ ), м<sup>2</sup>, вычисляли по формуле:

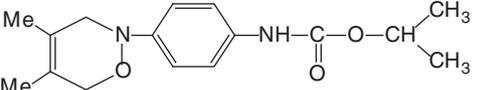
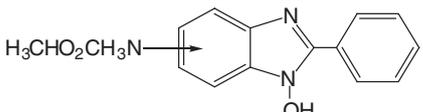
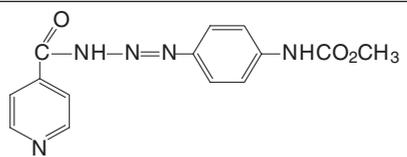
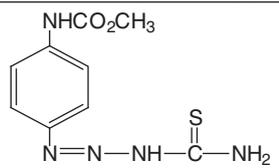
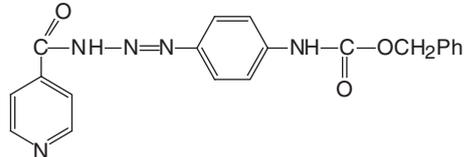
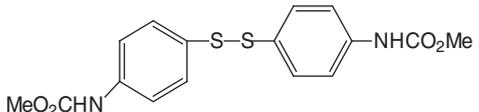
$$S = \frac{2(ab + ac + bc)}{10^6},$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — длина, ширина и толщина пластины, соответственно.

В качестве результата измерений принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных измерений, абсолютное значение расхождения между которыми не превышало значения допустимого расхождения, равного 0,04 г/м<sup>2</sup>·ч.

Сравнение ингибирующих свойств изучаемых систем приведено в таблице. Предлагаемые нефтяные шламы по скорости коррозии близки

## Сравнение ингибирующих свойств исследуемых соединений в присутствии азотной кислоты (5%)

Ингибитор	Содержание в изучаемой системе, %	$m$ , г	$m_1$ , г	$S$ , м <sup>2</sup>	$\alpha$ , г/м <sup>2</sup> ·ч
Нефтяные шламы	0,2	4,08	3,96	10 <sup>-3</sup>	0,714
 4,5-Диметил-2-(n-изопропилоксикарбониламино)фенил-3,6-дигидро-1,2-оксазин	0,2	5,71	5,34	10 <sup>-3</sup>	7,70
 1-Гидрокси-2-фенил-5(6)-метоксикарбоксамидобензимидазол-3-оксид	0,2	5,73	5,32	10 <sup>-3</sup>	8,54
 -N-[4-(3-изоникотиноил-1-триазенил)фенил] карбамат	0,2	5,57	5,16	10 <sup>-3</sup>	8,54
 О-Метил-N-[4-(3-аминокарбонил)-1-триазенил] фенилкарбаматиоат	0,2	5,62	5,59	10 <sup>-3</sup>	0,625
 Бензил-N-[4-(3-изоникотиноил-1-триазенил) фенил] карбамат	0,2	5,68	5,36	10 <sup>-3</sup>	6,67
 4,4'-Диметоксикарбониламинодифенилдисульфид	0,2	5,59	5,21	10 <sup>-3</sup>	7,92
Ингибитор кислотной коррозии «Додиген»	0,25,0	5,46	5,20	10 <sup>-3</sup>	5,42
Азотная кислота	5,0	5,78	5,24	10 <sup>-3</sup>	11,25

по ингибирующему действию к наиболее эффективному ингибитору кислотной коррозии О-Метил-N-[4-(3-аминокарбонил)-1-триазенил] фенилкарбаматиоат, изученному ранее (патент №2402641 (РФ)).

Таким образом, нефтяные шламы являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии. При этом особо следует отметить экономическую эффективность предлагаемого ингибитора кислотной коррозии.

N. M. Alykov, and Ye. A. Daudova

### Investigation of Acid Corrosion Inhibitors Based on Oil Sludge

*The study relates to the metals protection from acid corrosion and can be used to protect oil and gas pipelines, chemical and petrochemical equipment from acid corrosion. Several materials can be used like acid corrosion inhibitors, among them sulfurous petroleum deposits, waste drilling after fuel distillates recovery.*

**Key words:** acid corrosion inhibitors, sulfur petroleum deposits, metals protection, oil sludge.

## Опытно-промышленные испытания турбинного масла Тп-32Р

В. Г. Спиркин, А. А. Мухин, И. Р. Татур, Ю. С. Поляков,  
С. И. Тетерев, Е. Н. Попов, Я. С. Яхъяев  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,  
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», ООО «Новые технологии»

*Приведены результаты опытно-промышленных испытаний нового турбинного масла Тп-32Р на компрессорной станции продолжительностью 2016 ч. Показано, что масло Тп-32Р обладает улучшенными антиокислительными, противоизносными и деэмульгирующими свойствами, а также высокой защитной способностью. После подконтрольной эксплуатации в течение 2016 ч показатели качества масла Тп-32Р практически не изменились и соответствовали нормам СТО Газпром для свежего турбинного масла Тп-22с (марки 1). Масло Тп-32Р получено на базе стандартного Тп-22с путем добавления новой высокоэффективной композиции присадок и может без ограничений применяться в газоперекачивающих агрегатах компрессорных станций.*

**Ключевые слова:** турбинное масло, вязкость, окисление, испытание, эксплуатация, программа, сероводород, износ, компрессор, присадка, композиция, качество.

В РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина совместно с ООО «Новые технологии» разработано турбинное масло Тп-32Р (ТУ 0253-001-85622387–2008 изм. 1) на основе минерального масла, содержащее присадки и ингибиторы коррозии, улучшающие антиокислительные, противоизносные, деэмульгирующие свойства, а также защищающие узлы трения от коррозионно-механического разрушения в при-

сутствии сероводорода, влаги и углекислого газа [1–3].

В соответствии с Программой подконтрольной эксплуатации газоперекачивающего агрегата ГПА-Ц-16 на смазочном масле Тп-32Р (ТУ 0253-001-85622387–2008 изм. 1) производства ООО «Новые технологии» эксплуатация под наблюдением осуществлялась на двигателе НК-16СТ в составе ГПА-Ц-16, станционный № 4/76,

Табл. 1. Физико-химические показатели турбинного масла Тп-32 Р

Показатель качества	Требования ТУ 0253-001-85622387-2008	Результат испытания	Метод испытания
Кинематическая вязкость, сСт, при температуре:			
40°С	28–35	33,00	ГОСТ 33
50°С	20–24	22,16	
Индекс вязкости	Не менее 95	98	ГОСТ 25371
Кислотное число, мг КОН/г	Не более 0,07	0,07	ГОСТ 5985
Стабильность против окисления (150°С, 16 ч, расход кислорода 3 дм <sup>3</sup> /ч):			ГОСТ 981 с дополнен, по п.5.5 ТУ
кислотное число, мг КОН/г	Не более 0,10	0,052	
массовая доля осадка, %	Не более 0,01	0,001	
содержание летучих низкомолекулярных кислот, мг КОН/г	Не более 0,15	0,018	
Время деэмульсации, с	Не более 120	86	ГОСТ 12068
Коррозия на стальных пластинах, г/м <sup>2</sup>	–	Отс.	СТО 70238424.27.100.052-2009
Коррозионное воздействие на медь (100°С, 3 ч)	Отс.	Отс.	ГОСТ 2917
Температура вспышки в открытом тигле, °С	Не менее 200	223	ГОСТ 4333
Температура застывания, °С	Не более –15	–15	ГОСТ 20287
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отс.	Отс.	ГОСТ 6307
Содержание воды, %	Отс.	Отс.	ГОСТ 2477
Массовая доля механических примесей, %	Не более 0,005	Отс.	ГОСТ 6370
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	Не более 880	866	ГОСТ Р 51069
Класс промышленной чистоты	–	9	ГОСТ 17216

Табл. 2. Изменение эксплуатационных показателей ГПА-Ц-16 на двигателе НК-16СТ при использовании турбинного масла Тп-32Р (доливка масла не осуществлялась)

Дата, время	Наработка агрегата с начала испытаний, ч	Уровень масла в маслобаке, л	Расход масла за сутки, л	Температура подшипников, °С	Температура масла в маслобаке, °С	Отбор проб (№ пробы)
19.07.2010 г. 10-00	0	477	–	–	–	1
23.08.2010 г. 10-45	1	477	–	58/92/81	51	2
24.08.2010 г. 12-00	25	470	7	59/94/83	53	3
25.08.2010 г. 12-00	50	463	7	62/96/85	56	4
01.09.2010 г. 12-00	216	435	4	51/90/72	46	5
08.09.2010 г. 12-00	384	413	3	51/91/77	47	6
15.09.2010 г. 12-00	552	393	3	56/93/80	51	7
22.09.2010 г. 12-00	718	372	3	54/92/75	50	8
29.09.2010 г. 12-00	888	358	2	60/97/84	54	9
06.10.2010 г. 12-00	1056	330	2	53/91/72	46	10
13.10.2010 г. 12-00	1224	316	2	53/91/74	48	11
20.10.2010 г. 12-00	1392	295	3	50/89/75	43	12
27.10.2010 г. 12-00	1536	281	2	53/91/75	46	13
29.10.2010 г. 12-00	1585	267	7	53/91/73	46	14
03.11.2010 г. 12-00	1706	302	2	50/88/71	44	15
10.11.2010 г. 12-00	1874	282	3	56/92/84	51	16
15.10.2010 г. 12-00	2016	267	2	50/90/71	43	17

компрессорного цеха № 3 газопровода «Уренгой-Центр 11» Чайковского ЛПУМГ филиала ООО «Газпромтрансгаз Чайковский». Продолжительность испытаний — 2016 ч.

Характеристика турбинного масла Тп-32Р, взятого для опытно-промышленных испытаний, приведена в табл. 1.

Партия турбинного масла Тп-32Р по показателям вязкости, плотности, кислотному числу, стабильности против окисления, а также температуре вспышки в открытом тигле, температуре застывания и времени деэмульсации соответствовала требованиям технических условий ТУ 0253-001-85622387–2008 изм. 1. Вода, механические примеси, водорастворимые кислоты и щелочи отсутствовали. Кислотное число турбинного масла Тп-32Р при определении по ГОСТ 5985 (индикаторный метод) и полученного потенциометрическим методом по ГОСТ 11362 (арбитражный метод) составило 0,07 мг КОН/г.

Эта величина удовлетворяла норме, установленной техническими условиями (не более 0,07 мг КОН/г). При определении времени деэмульсации установлено, что для испытуемого образца этот показатель составил 86 с, что соответствует требованиям технических условий (не более 120 с). Испытания, выполненные в соответствии с требованиями нормативной документации, показали, что по антикоррозионным свойствам (отсутствие) и времени деаэрации (95 с) опытный образец турбинного масла Тп-32Р

полностью удовлетворял требованиям технических условий.

Перед проведением испытаний из масляной системы агрегата было слито стандартное масло, произведена зачистка маслобака и промывка масляной системы двигателя маслом Тп-32Р. После промывки маслосистемы масло было слито и произведена замена фильтров.

Испытания проводились при эксплуатационных режимах работы газоперекачивающего агрегата, рекомендуемых руководством по эксплуатации двигателя НК-16 СТ. Отклонений температуры масла в маслоблоке не наблюдалось. Замена фильтров осуществлялась в соответствии с принятой практикой эксплуатации фильтров. При понижении уровня масла в маслобаке двигателя производили долив масла, суммарное количество которого составило 49 л при среднем расходе масла 0,13 л/ч.

Из масляной системы двигателя в соответствии с программой испытания через определенные промежутки времени отбирали пробы масла для определения его физико-химических показателей, а именно: кинематической вязкости, температуры вспышки в открытом тигле, содержания механических примесей, содержания воды, наличия водорастворимых кислот и щелочей (ВКЩ). Анализы выполнялись «Газпромтрансгаз Чайковский».

Данные по изменению параметров работы двигателя НК-16СТ и результаты исследований

Табл. 3. Изменение физико-химических параметров турбинного масла Тп-32Р в процессе эксплуатации в ГПА-Ц-16 на двигателе НК-16СТ

Наработка масла, ч	Кинематическая вязкость при 50°С (ГОСТ 33–2000)	Температуры вспышки в открытом тигле °С (ГОСТ 4333–87)	Содержание механических примесей, % (ГОСТ 6370–83)	Кислотное число, мг КОН/г (ГОСТ 5985–79)	Содержание воды (ГОСТ 2477–65)	Наличие ВКЩ (ГОСТ 6307–75)
Свежее масло	22,16	223	0,0008	0,07	Отс.	7,3
1	22,28	220	0,0018	0,10	Отс.	6,7
25	22,26	220	0,0013	0,10	Отс.	6,6
50	22,32	220	0,0024	0,10	Отс.	6,7
216	22,50	227	0,0016	0,11	Отс.	6,6
384	22,57	227	0,0019	0,11	Отс.	6,6
552	22,60	227	0,0015	0,11	Отс.	6,8
718	22,74	226	0,0016	0,11	Отс.	6,8
888	22,79	226	0,0014	0,10	Отс.	6,8
1056	22,87	225	0,0012	0,10	Отс.	6,7
1224	22,84	226	0,0012	0,10	Отс.	6,8
1392	22,97	232	0,0012	0,09	Отс.	6,9
1536	23,09	229	0,0016	0,09	Отс.	6,9
1585	23,05	230	0,0018	0,09	Отс.	7,0
1706	22,97	234	0,0013	0,09	Отс.	7,0
1874	23,06	233	0,0017	0,09	Отс.	7,0
2016	23,06	229	0,0013	0,09	Отс.	7,1

проб отработанного турбинного масла Тп-32Р представлены в табл. 2 и 3.

При эксплуатационных испытаниях турбинного масла Тп-32Р отклонений температурного режима работы двигателя НК-16СТ от нормы отмечено не было (табл. 2), часовой расход масла был существенно ниже заводских норм для данного двигателя и составлял 0,13 л/ч. Замечаний к работе ГПА на испытуемом масле не было.

В процессе эксплуатационных испытаний турбинного масла Тп-32Р исходные (табл. 3) значения кинематической вязкости, кислотного числа и температуры вспышки в открытом тигле изменялись незначительно и соответствовали нормам для свежего масла.

Для оценки изменения физико-химических показателей турбинного масла Тп-32Р в процессе его эксплуатации в ГПА был проведен анализ образцов масла с различным временем наработки по методике ООО «Газпром ВНИИГАЗ» СТО Газпром 2-2.4-134–2007 [4].

Данные по оценке эксплуатационных показателей свежего турбинного масла и масла после наработки в течение 2016 ч в ГПА представлены в табл. 4 и 5.

По данным, приведенным в табл. 4 и 5, эксплуатационные показатели турбинного масла Тп -32Р удовлетворяют внутрикорпоративным требованиям СТО 2-2.4-134–2007. Эксплуатационные показатели (фактор нестабильности  $F_n$ ,

Табл. 4. Параметры эксплуатационных свойств турбинного масла Тп-32Р

Масло	Параметры оценки эксплуатационных свойств масел <sup>1</sup>						
	Исходная вязкость, сСт	Отн. прирост вязкости, %	Испаряемость, %	Содержание продуктов окисления, ед. погл.	Структурный коэффициент отн. ед.	Фактор нестабильности, отн. ед.	Осадок нерастворимый в изооктане, %
Нормы по СТО Газпром 2-2.4-134-2007 <sup>2</sup>	–	Не более 5,5	Не более 4,5	Не более 4,0	Не более 1,4	Не более 6,0	Не более 0,05
Свежее масло Тп-32Р	22,26	3,7	2,9	1,3	1,3	1,7	Отс.
Нормы по СТО Газпром 2-2.4-134–2007 <sup>3</sup>	–	Не более 11,0	Не более 9,0	Не более 8,0	Не более 1,6	Не нормируется	Не более 0,1
Свежее масло Тп-32Р	22,26	5,9	4,6	2,1	1,3	2,7	Отс.

<sup>1</sup> Нормы приведены для турбинного масла Тп-22с марки 1.

<sup>2</sup> Температура 180°С, время – 3 ч;

<sup>3</sup> Температура 180°С, время – 6 ч.

Табл. 5. Изменение свойств турбинного масла Тп-32Р в процессе эксплуатации двигателя НК-16СТ в составе ГПА-Ц-16 (по СТО Газпром 2-2.4-134–2007)

Наработка для исследуемого образца масла, ч	Параметры оценки эксплуатационных свойств масел <sup>1</sup>						
	Вязкость исходная, сСт	Отн. прирост вязкости к исходной, %	Испаряемость, %	Содержание продуктов окисления, ед. погл.	Структурный коэффициент, отн. ед.	Фактор нестабильности, отн. ед.	Осадок, нерастворимый в изооктане, %
0	22,26	3,7	2,9	1,3	1,3	1,7	Отс.
50	22,31	3,5	2,9	1,4	1,2	1,7	Отс.
216	22,40	3,4	2,8	1,5	1,2	1,8	Отс.
552	22,52	3,0	2,7	1,7	1,1	1,8	Отс.
1056	22,78	2,6	2,5	2,0	1,1	2,1	Отс.
1536	23,05	2,3	2,2	2,4	1,1	2,5	Отс.
2016	23,30	2,2	2,1	2,6	1,0	2,7	Отс.

<sup>1</sup> Температура 180°C, время – 3 ч.

структурный коэффициент  $\beta$ ) турбинного масла Тп-32Р после подконтрольной эксплуатации в течение 2016 ч соответствовали нормам СТО Газпром 2-2.4-134–2007 для свежего турбинного масла Тп-22с марки 1 (ТУ 38.01821–2001 изм. 1–22).

### Выводы

1. Разработано новое турбинное масло Тп-32Р (ТУ 0253-001-85622387–2008 изм. 1) с улучшенными антиокислительными, противоизносными и деэмульгирующими свойствами.

2. Проведены опытно-промышленные испытания масла Тп-32Р на двигателе НК-16СТ в составе ГПА-Ц-16 в Чайковском ЛПУМГ филиала ООО «Газпромтрансгаз Чайковский» продолжительностью 2016 ч.

3. Эксплуатационные свойства масла Тп-32Р в процессе опытно-промышленных испытаний соответствовали внутрикорпоративным требованиям ОАО «Газпром» СТО 2-2.4-134–2007.

4. По результатам опытно-промышленных испытаний турбинное масло Тп-32Р рекомендовано для использования на предприятиях ОАО «Газпром» в качестве смазочного материала в газоперекачивающих агрегатах.

5. Турбинное мало Тп-32Р обладает высокими защитными свойствами в сероводородных средах, поэтому его следует использовать взамен турбинного масла Тп-22с на объектах ОАО «Газпром», добывающих, транспортирующих и перерабатывающих газ с высоким содержанием сероводорода.

### Литература

1. Спиркин В. Г., Тонконогов Б. П., Силян М. А. и др. // Коррозия территории нефтегаз. — 2009. — № 3. — С. 32–33.
2. Спиркин В. Г., Татур И. Р., Силян М. А. и др. // Химия и технология топлив и масел. — 2010. — № 1. — С. 15–17.
3. Спиркин В. Г., Вайнштейн А. Г., Татур И. Р. и др. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. — 2011. — № 5. — С. 8–11.
4. СТО Газпром 2–2. 4. 134–2007. Методика оценки эксплуатационных свойств смазочных масел. — М.: ООО «ВНИИГАЗ», 2007. — С. 14.

V. G. Spirkin, A. A. Mukhin, I. R. Tatur, Yu. S. Polyakov, S. I. Teterev, Ye. N. Popov, and Ya. S. Yakhyayev

### Turbine Oil Тп-32Р Pilot Testing

*The article presents the results of a new turbine oil Тп-32Р pilot testing at compressor station for 2016 h. It was demonstrated, that oil Тп-32Р shows improved antioxidative, demulsifying and antiwear properties and also high protective ability. The characteristics of oil Тп-32Р slightly changed after under-control operation for 2016 h and met requirements of СТО Газпром for a new turbine oil Тп-22с (brand 1). The oil Тп-32Р was produced by adding a new high-efficient additive package to a conventional oil Тп-22с. The oil Тп-32Р can be utilized in gas compressor units at compressor stations without any limits.*

**Key words:** turbine oil, viscosity, oxidation, testing, exploitation, program, hydrogen sulfide, metal wear, compressor, additive, composition, quality.

## Анализ окислительных процессов в работающих моторных маслах

И. В. Бусин, С. Ю. Попов, В. В. Остриков  
Всероссийский научно-исследовательский институт  
по использованию техники и нефтепродуктов  
Российской академии сельскохозяйственных наук, г. Тамбов

*В статье рассматриваются некоторые аспекты окислительных процессов, происходящих в работающих моторных маслах, и методы их замедления.*

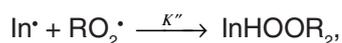
**Ключевые слова:** моторные масла, ингибиторы, скорость окисления, присадка.

Моторные масла представляют собой смесь индивидуальных углеводородов с присадками. Теоретической основой оценок их окисляемости (старения) может служить цепная теория жидкофазного окисления углеводородов растворенным кислородом.

Ингибиторы окисления характеризуются емкостью, силой, эффективностью [1, 2].

Для ингибиторов, обрывающих цепи, емкость равна числу цепей, обрывающихся на одной молекуле ингибитора, то есть она равна  $f$ . Коэффициент  $f$  равен 1 на одну ингибирующую функциональную группу ингибитора, если  $\text{In}$  погибает по реакции  $\text{In}^* + \text{In}^* \rightarrow \text{In} - \text{In}$ , или 2, если  $\text{InH}$  реагирует с  $\text{RO}_2^*$  (или  $\text{R}^*$ ).

В случае регенерации ингибитора в актах обрыва происходит своеобразный катализ обрыва цепей. Если регенерация  $\text{InH}$  из  $\text{In}^*$  и гибель  $\text{In}^*$  протекает, например, по реакциям:



то  $f = (1 + K'/K'')$ , то есть определяется конкуренцией этих двух реакций и зависит от строения  $\text{In}^*$ , а также от  $\text{RO}_2^*$ . В этом случае емкость ингибитора по сравнению с системами со стехиометрическим обрывом увеличивается в  $(1 + K'/K'')$  раз.

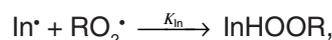
Для ингибиторов, разрушающих гидропероксид, емкость равна числу молекул  $\text{ROOH}$ , реагирующих с одной молекулой ингибитора. Здесь различаются два случая: стехиометрические реакции (емкость равна отношению стехиометрических коэффициентов  $\text{ROOH}$  и ингибитора) и каталитический расход (емкость равна числу молекул, разрушенных одной молекулой ингибитора, который может расходоваться по какой-либо побочной реакции).

По зависимости  $V$  от  $\text{InH}$  можно различить ингибиторы I и II групп по силе их тормозящего действия. Предложено деление ингибиторов на сильные при  $V_\infty = V_i$  (предельная скорость окисле-

ния равна скорости инициирования), и слабые при  $V_\infty \gg V_i$  (предельная скорость окисления много больше скорости инициирования).

Тормозящее действие ингибитора  $\text{InH}$  зависит еще и от активности его радикала  $\text{In}^*$  в реакциях продолжения цепи. Если  $\text{In}^*$  практически неактивен в реакциях с  $\text{RH}$  и  $\text{ROOH}$ , приводящих к продолжению цепи, то с увеличением концентрации  $[\text{InH}]$  скорость окисления  $V$  стремится к  $V_i$ . При использовании ингибитора, регенерирующего радикалы, которые реагируют с  $\text{InH}$ ,  $V \rightarrow 0$  при  $[\text{InH}] \rightarrow \infty$ . Следовательно, такой ингибитор при его введении в достаточно высокой концентрации может полностью затормозить процесс окисления.

Если радикал ингибитора активен в реакциях с  $\text{RH}$  и  $\text{ROOH}$  и в данных условиях способен продолжать цепь, то тогда  $V \neq 0$  при сколько угодно высоких  $\text{InH}$ . Действительно, в этом случае при высокой концентрации ингибитора продолжение и обрыв цепей лимитируется реакциями



и скорость окисления (предельная) составляет

$$V_\infty = V_i = K_{RH}[\text{RH}][\text{In}^*],$$

$$V_\infty = V_i = K_{RH}[\text{RH}][\text{In}^*] = (K_{RH} / K_{In})[\text{RH}]\sqrt{V_i}$$

и не зависит от  $\text{InH}^*$ , вместе с тем она заметно больше нуля.

Таким образом, будет ли  $\text{InH}$  в данной системе сильным или слабым, зависит от строения радикала  $\text{In}^*$  и условий окисления ( $\text{RH}$ ,  $[\text{O}_2]$ ,  $V_p$ ,  $T$ ).

Тормозящее действие ингибиторов III группы связано с разрушением гидропероксидов, распад которых почти всегда идет по двум каналам: молекулярному ( $V_M$ ) и с образованием свободных радикалов ( $V_i$ ), то есть чем меньше отношение  $V_i/V_M$  тем сильнее может быть тормозящее действие.

**Эффективность тормозящего действия InH.** Степень торможения в каждом случае зависит от ингибитора, механизма действия, его концентрации, концентрации окисляющего вещества и условий окисления. Для сравнения ингибиторов по их эффективности необходимо знать: 1) ключевые реакции, которые определяют механизм ингибированного окисления, 2) характер зависимости скорости ингибированного окисления от концентрации ингибитора и других реагентов (RH, [O<sub>2</sub>], ROOH, инициатор). Для ингибиторов, обрывающих цепи окисления, степень тормозящего действия можно описать параметром, который равен отношению скорости обрыва цепей на ингибиторе к скорости обрыва в тех же условиях без него. Поскольку скорость цепного окисления прямо пропорциональна длине цепи,  $F$  равен отношению длины цепи в отсутствие ингибитора к длине цепи при окислении с ингибитором:

$$F = \frac{\text{скорость обрыва цепи на In}}{\text{скорость обрыва цепи без In}} = \frac{\text{длина цепи без In}}{\text{длина цепи с In}} = \frac{V_0 \left(1 - \frac{V^2}{V_0^2}\right)}{V}$$

где  $V_0$  и  $V$  — скорости окисления RH без ингибитора и в его присутствии, соответственно.

В случае коротких цепей следует вводить поправку на скорость иницирования:

$$V_0 = V_{O_2} - 1/2V_i, \quad V = V_{O_2} - V_i$$

Схема ингибированного окисления с инициатором I (чем может быть и O<sub>2</sub>) включает реакции [8]:



Из этой схемы следует, что параметр  $F$  может быть записан в виде функции:

$$F = \alpha [RH]^n [O_2]^m [InH]^p [InH]^q [ROOH]^r [ROOH]^s V_i^{n_i}$$

В этой функции условия опыта фигурируют в виде концентраций реагентов, ингибитора и скорости иницирования, а показатели степени  $^n RH$ ,  $^m O_2$  зависят от механизма действия ингибитора. Коэффициент  $\alpha$  — количественное выражение эффективности тормозящего действия ингибитора в данных условиях.

Сравнивать ингибиторы по их эффективности можно разными способами при фиксированных условиях эксперимента и одинаковой их концентрации, при одинаковых условиях эксперимента и разных [InH] и варьировании условий эксперимента. Если все условия проведения опытов, включая [InH], фиксированы, то мерой эффективности тормозящего действия ингибитора является

$$F = \frac{V_0}{V} \left(1 - \frac{V^2}{V_0^2}\right) = \frac{V_0}{V},$$

при  $V_0 \gg V$  ( $V$  — скорость реакции окисления, моль/(л·с) с ингибитором,  $V_0$  — без ингибитора). С изменением [InH] или  $V_i$  (скорость иницирования) ряд активности ингибиторов может изменяться, так как при различиях в механизме действия ингибиторов изменение [InH] или  $V_i$  по разному изменяет  $F$ .

В случае ингибиторов III группы удобнее сравнивать скорость окисления развившегося процесса, когда концентрация гидропероксида близка к квазиравновесной; последняя устанавливается за время  $1/K_M$  [InH], где  $K_M$  — константа скорости биомолекулярной реакции InH с ROOH.

В условиях квазиравновесия

$$[ROOH]_{\text{равн}} = \frac{K_p [RH]^2 K_i + K_i [InH] + [InH]}{2 K_M^2 [InH]^2} \cong \frac{K_p^2 [RH]^2 K_i}{2 K_i K_M^2 [InH]^2},$$

если ингибитор введен в такой концентрации, что его иницирование по реакции с ROOH мало в сравнении со скоростью распада ROOH на радикалы без участия InH. Скорость развившегося окисления без InH составляет

$$V_0 = \frac{K_p [RH]^2}{2 K_i},$$

а с ингибитором

$$V = \frac{K_i [RH]}{K_M [InH]} \frac{K_p^2 [RH]}{2 K_i}.$$

Отношение скоростей:  $V_0/V = K_M [InH]/K_i$ ; за критерий эффективности ингибирования принимают отношение  $K_M/K_i$ : чем оно выше, тем эффективнее ингибитор.

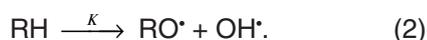
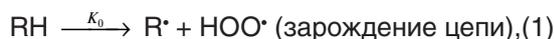
На практике широко распространено сравнение ингибиторов по вызываемому периоду индукции при антиокислении RH. Это сравнение

справедливо только для конкретных условий окисления, включая концентрацию ингибитора. С изменением концентрации ингибитора  $[InH]$ , а также какого-либо параметра окисления ( $V_p$ ,  $K_i[O_2]$  и др.) ряд активности ингибиторов может изменяться. С другой стороны, период индукции зависит и от эффективности ингибитора, и от его силы и емкости. Таким образом, период индукции является комплексной характеристикой активности ингибитора, зависящей от конкретных условий эксперимента. Раздельная характеристика активности ингибитора через его емкость  $f$ , силу  $V/V_0$ , степень торможения  $F = V_0/V$  и эффективность  $\alpha$  дает возможность полно охарактеризовать его способность к торможению и прогнозировать ее более уверенно [2, 3].

Входящая в состав моторных масел ДФ-присадка выполняет роль ингибитора. На протяжении индукционного периода не происходит окисления масла до тех пор, пока присадка ДФ-11 не израсходуется, обрывая цепи по реакции с пероксидными радикалами. В индукционном периоде ингибитор расходуется с постоянной скоростью, равной скорости зарождения цепи ( $W_0$ ):

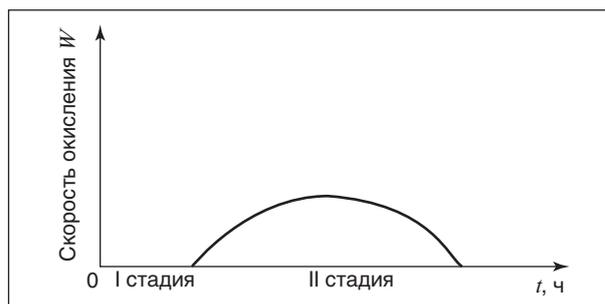
$$\frac{-dt[In]}{dt} = W_0 = 2K_0[O_2].$$

Таким образом, в первой стадии процесса окисления моторного масла — индукционном периоде — ингибитор расходуется интенсивно, масло не окисляется. В момент окончания индукции концентрация ингибитора равна нулю. На второй стадии процесса интенсивно окисляется масло, свободные радикалы, ведущие цепи окисления образуются по реакциям



Реакция вырожденного разветвления (2) является основной цепной реакцией процесса низкотемпературного окисления углеводородов. Величину скорости вырожденного разветвления можно определить по выражению скорости цепной реакции в случае квадратичного обрыва цепей, характерного для реакции в жидкой фазе (3), и при условии, что основное число свободных радикалов образуется в результате вырожденного разветвления цепей:

$$W = K_2 \sqrt{\frac{W_0}{2K_3}} [RH], \quad (3)$$



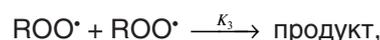
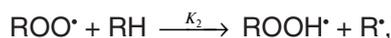
**Зависимость скорости окисления моторного масла от времени**

$$W_0 = \frac{2K_3 W^2}{K_2 [RH]^2}. \quad (4)$$

Константа скорости вырожденного разветвления цепей составляет

$$K = \frac{W_0}{[ROOH]} = \frac{2K_3}{K_2 [RH]^2} \frac{W^2}{[ROOH]}, \quad (5)$$

где  $K_2$  и  $K_3$  — константы реакции



где  $[RH]$ ,  $[ROOH]$  — концентрации углеводорода и гидроперекиси;  $W$  — скорость цепной реакции (она же и скорость инициирования какими-либо добавками).

Зная соотношение  $K_2/\sqrt{2K_3}$  и концентрации  $RH$  и  $ROOH$ , можно найти  $K$  по выражению (5).

Отношение  $K_2/\sqrt{2K_3}$  можно определить зная скорость инициирования цепной реакции добавками какого-либо ингибитора.

Концентрация гидроперекисей — промежуточных продуктов — нарастает лишь до некоторого максимального значения, а затем убывает по мере расходования исходных веществ — углеводородов. Скорость разветвления цепей, а следовательно, и скорость окисления углеводородов растет лишь до тех пор, пока концентрация гидроперекисей не достигает максимума, а затем падает согласно закону действия масс.

Зависимость скорости окисления моторного масла от времени можно изобразить схематично (см. рисунок).

I стадия: индукционный период, масло не окисляется, расходуется ингибитор за счет взаимодействия с  $RO_2$ ;

II стадия: масло окисляется с автоускорением за счет увеличения скорости накопления гидроперекисей в результате вырожденного разветвления; ускорение прекращается на больших глубинах превращения при израсходовании исходных веществ.

## Литература

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965. — 375 с.
2. Денисов Е. Т., Ковалев Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. — М.: Химия, 1983. — 268 с.
3. Денисов Е. Т. Окислительные процессы в органическом синтезе. — София, 1970. — 153 с.

I. V. Busin, S. Yu. Popov, and V. V. Ostrikov

**Analysis of Oxidative Processes in the Exploited Engine Oils**

*The article discusses some aspects of the oxidation processes occurring in the exploited engine oils and methods of slowing down oxidation.*

**Key words:** motor oil, inhibitors, the rate of oxidation, additive.

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

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

# Применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при синтезе интерметаллидных прекурсоров для катализаторов глубокого окисления

С. И. Колесников, В. Н. Борщ, М. Ю. Кильянов,  
С. Я. Жук, В. Н. Санин, В. И. Юхвид  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*В статье представлены данные по применению метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для синтеза интерметаллидных прекурсоров, являющихся исходными компонентами для последующего получения высокопористых нанокатализаторов процесса глубокого окисления. Изучены физико-химические свойства и каталитическая активность интерметаллидных прекурсоров.*

**Ключевые слова:** окисление оксида углерода и углеводородов, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, интерметаллидные прекурсоры, наноструктура катализаторов.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.».

Глубокое каталитическое окисление оксида углерода (СО) и углеводородов лежит в основе экологически важных процессов очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и отходящих газовых потоков различных промышленных производств. Поскольку количество автотранспорта в мире ежегодно увеличивается, проблема загрязнения атмосферы выбросами СО и несгоревшими остатками углеводородов становится все острее. Для ее решения в настоящее время применяются системы каталитической очистки выхлопных газов, основным рабочим элементом которых является катализатор, содержащий благородные металлы, такие как платина, родий, палладий. Их массовое использование связано с высокой активностью и стабильностью в реакциях глубокого окисления СО, углеводородов и восстановления  $\text{NO}_x$ . Но им свойственны также такие недостатки, как требовательность к чистоте топлива, низкая стойкость к каталитическим ядам (соединениям серы и т. д.), сложный технологический цикл изготовления и высокая стоимость.

В настоящее время во всем мире ведутся работы по поиску наиболее эффективных и дешевых катализаторов окисления для очистки выхлопных газов. По составу их можно условно разбить на несколько классов.

**1. Катализаторы с содержанием благородных металлов.** Высокая стоимость и ограниченность природных запасов благородных ме-

таллов стимулировали поиск путей к снижению их содержания в катализаторе.

На этом направлении ведутся исследования для более эффективного использования металла в катализаторе и уменьшения его количества. Для интенсификации использования благородного металла в катализаторе авторы работ [1, 2] предлагают использовать неравномерное распределение металлической загрузки в слое катализатора. Также одним из путей решения этой проблемы является уменьшение зерна активного металла вплоть до наноразмерного состояния.

Катализаторы, содержащие благородные металлы, весьма чувствительны к содержащимся в топливе каталитическим ядам. Кроме свинца, содержащегося в этилированном бензине, к отравлению катализатора приводят так же примеси фосфора, серы, цинка и хлора [3].

Еще одной особенностью, негативно сказывающейся на стоимости этих катализаторов, является сложность и многостадийность технологии их производства.

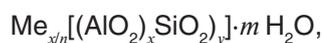
**2. Оксидные катализаторы.** Существует ряд простых оксидов, обладающих активностью в реакциях окисления СО и углеводородов. В различных источниках этот ряд выглядит немного по-разному, например в [4] приводится следующая последовательность:  $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2 > \text{NiO} > \text{CuO} > \text{CeO}_2$ . Некоторые оксиды проявляют такую же высокую активность, как и катализаторы на основе платиновых металлов. Однако их стабильность не очень высока. Поэтому существенного распространения такие катализаторы не получили.

**3. Катализаторы на основе сложных оксидов.** Публикации по генезису, исследованию и использованию в окислительном катализе сложных многокомпонентных оксидных катализаторов с регулярной структурой – перовскитов — появились в 80-х годах прошлого столетия. Для перовскитов  $ABO_3$  характерна плотная упаковка анионов кислорода, структуру которой можно рассматривать как бесконечный каркас из соединенных вершинами октаэдров. Согласно радиусам ионов различных металлов в качестве А используют ионы простых металлов I–III групп в нижней степени окисления, а в качестве В — в основном переходные элементы III–V групп. Ионы металлов группы В в решетке перовскитов занимают вершины, ионы кислорода помещаются на серединах ребер, ионы А — внутри решетки.

Для этих катализаторов характерна достаточно высокая активность в реакциях окисления CO и углеводородов. Наиболее перспективно использовать перовскиты в качестве оксидной фазы, нанесенной на блочный керамический или металлический носитель [5, 6].

**4. Металлические катализаторы.** Металлы 3d подгруппы и редкоземельные элементы проявляют хорошие каталитические свойства в реакциях окисления CO и углеводородов. В работе [7] описана активность Cu, Co, Fe, Ni, Au, нанесенных на подложку из оксида церия. Температура 99,5%-ной конверсии CO для них увеличивается в ряду Cu, Ni, Co, Au, Fe от 67 до 275°C. В интервале температур 100–400°C активность этих катализаторов не изменяется. Однако данных о стабильности этих катализаторов и их активности в реакциях глубокого окисления углеводородов не приводится.

**5. Катализаторы на основе цеолитов.** Их химический состав может быть представлен общей формулой, отражающей состав элементарной ячейки, в таком виде:



где Me — катионы с валентностью  $n$ ;  $m$  — число молекул воды;  $y/x$  — мольное отношение оксида кремния к оксиду алюминия в цеолите, модуль цеолита (M). В квадратные скобки заключен состав элементарной ячейки, которую в цеолите называют содалитовой ячейкой.

В содалитовой ячейке выделяются квадратные и гексагональные каналы; квадратные каналы имеют характерный размер сечения 0,4–0,5 нм, а гексагональные — 0,6–0,9 нм. Цеолиты являются тонкопористыми твердыми телами, в которых основную долю объема решетки

занимают ионы  $O^{2-}$  (порядка 90%), остальное пространство занимают ионы  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Na^+$  и др. Электрическое поле в этих каналах образуется в основном ионами  $O^{2-}$ , и малая часть — ионами  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$ . В центре ячейки имеется u-полость большего диаметра — порядка 0,9–1,5 нм. Цеолиты, имея каналы различного диаметра, могут проявлять ситовые свойства. Эти свойства цеолитов и используют в промышленности для осушки газов, для выделения *n*-парафиновых углеводородов и других процессов.

Все перечисленные выше типы катализаторов можно производить следующими способами:

- химическими, с применением реакции двойного обмена, окисления, гидрирования и др.;
- золь-гель методом;
- смешением оксидов или гидроксидов металлов;
- сухим разложением солей;
- нанесением одних фаз на другие фазы твердых тел;
- синтезом из коллоидных систем;
- прививкой различных соединений на твердый носитель (прививка металлоорганических соединений на оксиды металлов и др.);
- пропиткой носителей;
- механо-химическим смешением;
- механическим перемешиванием твердых катализаторов;
- ионным обменом, заменяя одни катионы в решетке катализатора на другие (например, цеолит NaX под воздействием  $CaCl_2$  переводят в цеолит CaX);
- сплавлением металлов.

Способ синтеза катализатора определяет его активность и стабильность, текстуру, строение аморфной или кристаллической решетки, форму его частиц, термостабильность и другие свойства [8].

Разработка принципиально новых технологических решений процессов переработки и получения химических продуктов, например, в нефтепереработке и нефтехимическом синтезе, предъявляет повышенные требования к физико-химическим свойствам применяемых и вновь создаваемых катализаторов и носителей.

Одним из возможных путей решения проблемы повышения механической прочности, устойчивости к воздействию высоких температур, а также получения новых по составу носителей и катализаторов является изготовление оксидных (и других, например, псевдометаллических) систем в виде (монолитных пористых) блоков

методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

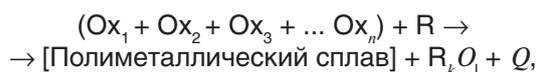
Метод СВС — это по существу технологическое горение конденсированных систем в безгазовом или малогазовом режиме. Синтез может осуществляться в условиях разряжения, нормального, повышенного давления, среды различной химической активности. Для реализации процесса СВС катализаторов и носителей формуется шихта из смеси восстановителя и окислителя. Для инициирования горения используются различные источники тепла. Горение, как правило, протекает в волновом режиме, причем скорость распространения волн горения составляет величину от долей миллиметров до десятков сантиметров в секунду. Максимальная температура в волне СВС достигает 3000 К, что приводит к плавлению образовавшихся продуктов, вследствие чего они обладают малой удельной поверхностью (1–10 м<sup>2</sup>/г). Поэтому катализаторы, полученные методом СВС, могут быть применены в основном для высокотемпературных процессов, например, окисления, пиролиза. Дополнительная обработка этих катализаторов с целью увеличения поверхности расширяет круг областей их применения. В процессе СВС катализаторов и носителей при высокой температуре и его малом времени (до нескольких секунд) образуются структуры с высокой дефектностью кристаллической решетки. После прохождения волны горения, в процессе остывания наблюдаются постпроцессы — продолжение формирования структуры и состава. В связи с этим условия охлаждения (скорость охлаждения может составлять сотни градусов в минуту) также способствуют образованию дефектной кристаллической решетки. Это могут быть дефекты Шоттки (с вакансиями или с присутствием в решетке иона примеси с большим или меньшим зарядом катиона), дефекты по Френкелю (вакансии в узлах и ионы в энергетически невыгодных позициях — междоузлиях).

Метод СВС, даже при получении катализатора, идентичного по химическому составу синтезированному традиционным методом, приводит к образованию отличной от него структуры, что позволяет рассматривать СВС-продукты как новый класс катализаторов и носителей [9].

Другим достоинством является быстрота проведения реакции. Благодаря интенсивному теплоотводу с поверхности носителя максимальная температура синтеза в процессе ПСТ не превышает 500°С, что позволяет избегать спекания активного компонента [10–11].

Процесс получения нанокатализаторов глубокого окисления углеводородов методом СВС идет через стадию получения полиметаллических прекурсоров СВС-металлургии [12, 13].

Он объединяет два метода получения материалов: алюмотермию [14] и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [15]. В общем виде химическую схему для получения полиметаллических составов методом СВС-металлургии можно представить следующим образом:



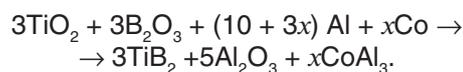
где  $Ox_i$  — оксиды Ni, Co, Mn и т. д.; R — металл восстановитель (Al); [Полиметаллический сплав] — (Ni, Co, Mn)Al<sub>x</sub>; Q — тепловой эффект процесса.

Синтез прекурсоров из элементов осуществлялся в режиме теплового взрыва. Основная особенность этого режима синтеза заключается в том, что инициирование процесса СВС проводится не с поверхности, а за счет прогрева всего объема реагирующего вещества до температуры зажигания. При этом в зависимости от соотношения определяющих параметров максимум температуры может возникать либо в центре реакционного объема, либо между центром и поверхностью [16].

В данном случае в качестве исходных реагентов используются не оксиды, а порошки металлов: Ni и Al. Соответственно, оксидного слоя не образуется.

Были синтезированы образцы, содержащие прекурсор CoAl<sub>3</sub> на оксидно-боридном носителе.

Схема синтеза:



Интерметаллидный прекурсор активной фазы по данной схеме получается элементарным синтезом.

Образцы после синтеза подвергались щелочной обработке с целью удаления Al. Таким образом, получен катализатор, в котором кобальт распределен в матрице TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17].

В данной работе были изучены физико-химические свойства трех различных типов прекурсоров: интерметаллидных, полученных методом СВС; интерметаллидных, полученных элементарным синтезом; композитных интерметаллидно-керамических. Первые два типа представляют собой прекурсоры полиметаллических катализаторов, а третий — прекур-

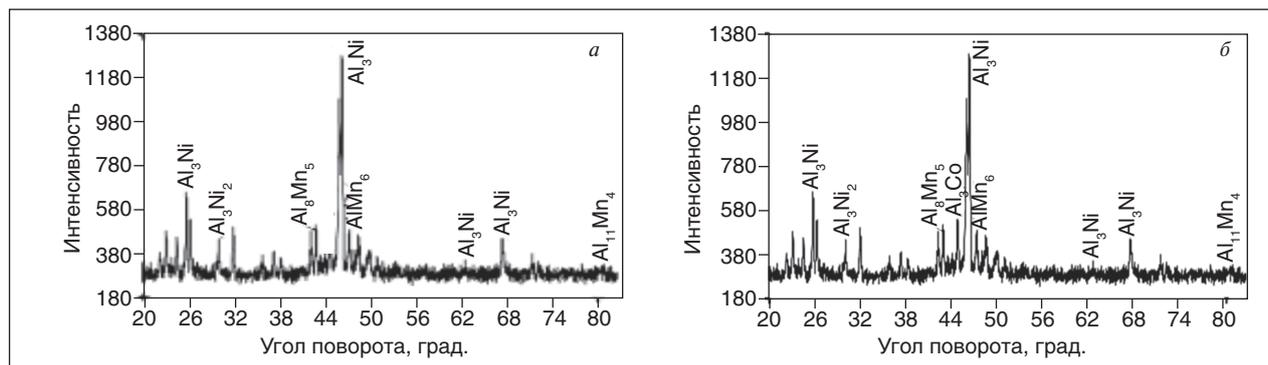


Рис. 1. Рентгенограмма прекурсоров Ni-Mn-Al (а) и Ni-Co-Mn-Al (б)

сор для синтеза металлического катализатора на носителе.

Полученные образцы прекурсоров были исследованы с помощью следующих методов.

### Рентгенофазовый анализ

Шихта для синтеза прекурсоров рассчитывалась с целью получить интерметаллидные фазы  $NiAl_3$ ,  $MnAl_3$ ,  $CoAl_3$ , однако особенности процесса СВС, особенно малое время его протекания, приводит к тому, что в продуктах замораживается, кроме целевых (высших), также набор промежуточных (низших) фаз интерметаллидов. По данным рентгенофазового анализа прекурсор Ni-Mn-Al (рис. 1, а) состоит из пяти основных фаз:  $NiAl_3$ ,  $Ni_2Al_3$ ,  $Mn_4Al_{11}$ ,  $Mn_5Al_8$ ,  $Mn_6Al$ .

Для  $Ni-Co-Mn-Al$  (рис. 1, б), кроме вышеуказанных, наблюдается также фаза  $CoAl_3$ .

Сами интерметаллиды имеют четко сформированную кристаллическую структуру, о чем говорит наличие небольшого количества шумов на рентгенограмме.

### Растровая сканирующая электронная микроскопия

Исследования поверхности шлифов прекурсоров на электронном микроскопе (рис. 2) показали наличие нескольких интерметаллидных фаз. При этом на микрофотографиях при увеличении до 1000 раз видно, что распределение структурных компонентов по объему достаточно равномерное и не имеет локальных неоднородностей.

Микроанализ поверхности прекурсоров (рис. 3, в, рис. 4, в) показал, что фазы алюминидов марганца преимущественно сосредоточены в темно-серых областях, то есть на границах зерен, состоящих из алюминидов никеля или кобальта (светло-серые и серые области). Данные по содержанию элементов приведены в табл. 1 и 2.

На рис. 5 и 6 изображено распределение элементов по шлифу прекурсоров с различным содержанием марганца. Целевой элемент показан светлым. Никель и алюминий образуют основную матрицу образца, в которой равномерно распределен кобальт. Марганец же, напротив, содержится в обогащенных зернах.

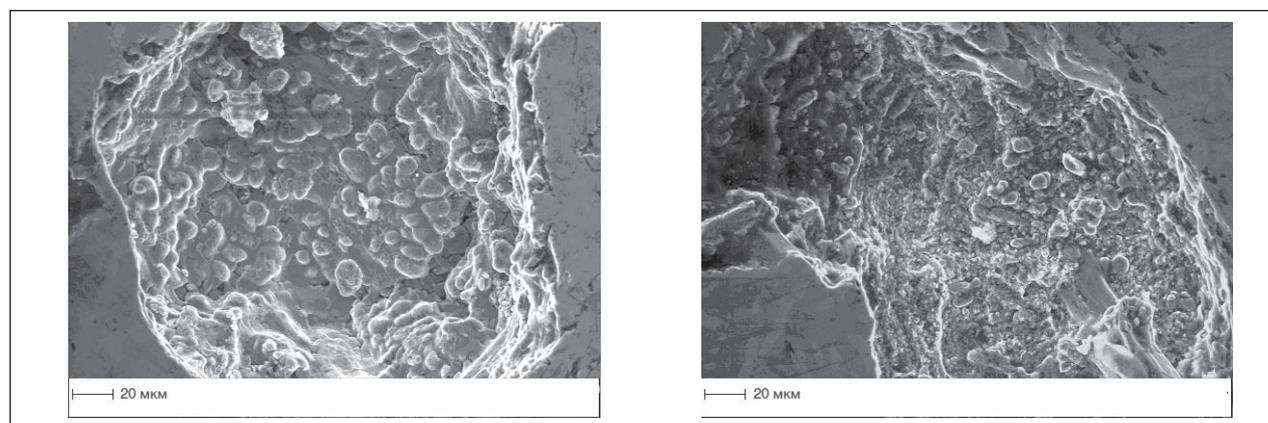


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пор прекурсоров: а —  $NiAl_3-CoAl_3-MnAl_3$  (85% – 10% – 5%); б —  $NiAl_3-CoAl_3-MnAl_3$  (70% – 10% – 20%)

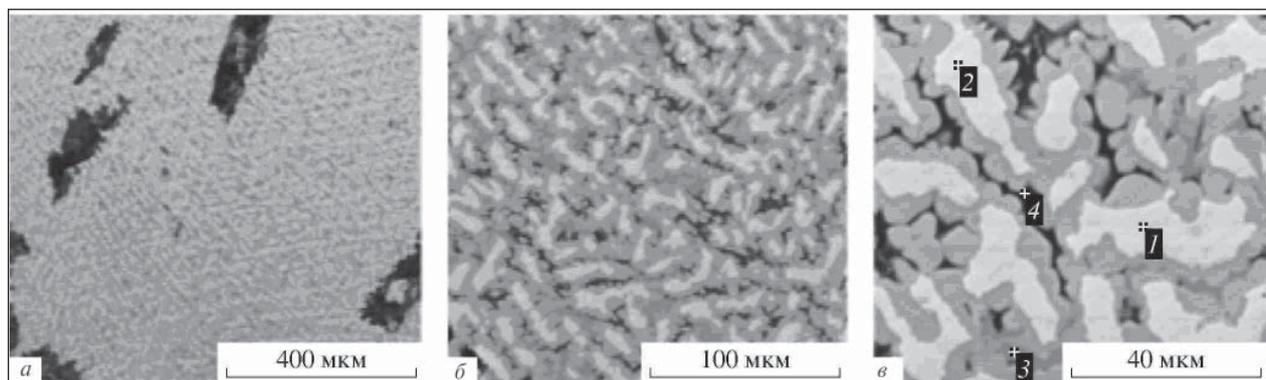


Рис. 3. Микроструктура интерметаллида Ni-Mn-Al

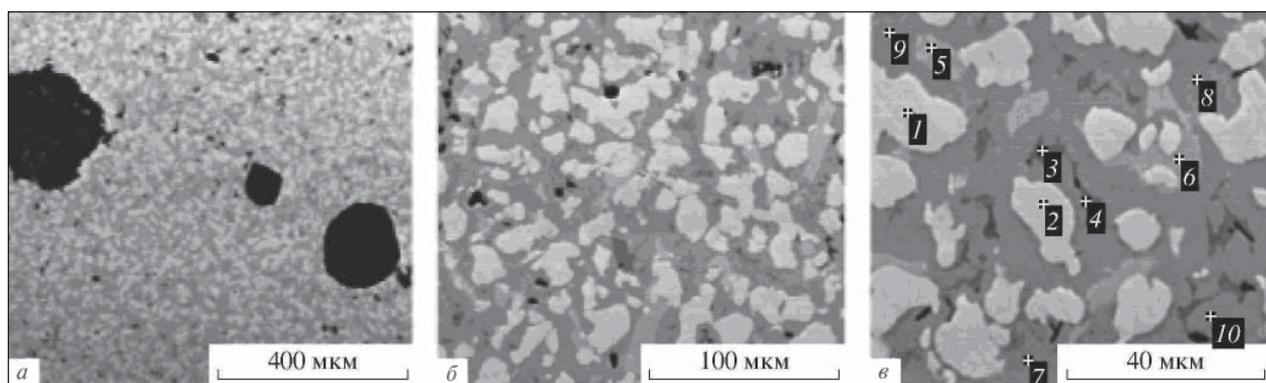


Рис. 4. Микроструктура интерметаллида Ni-Co-Mn-Al

И чем больше его содержание, тем сильнее это выражено (рис. 6).

#### Определение удельной поверхности методом БЭТ

Несмотря на то, что прекурсор после синтеза представляет собой слиток, он имеет некоторую внутреннюю пористость. Об этом позволяет судить величина его удельной поверхности.

Значения удельной поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ )  $\text{NiAl}_3$  и  $\text{NiAl}_3 - \text{CoAl}_3$  образцов приведены ниже:

$\text{NiAl}_3$ (100%)	1,1
$\text{NiAl}_3 - \text{CoAl}_3$ (90 – 10%)	0,6
$\text{NiAl}_3 - \text{CoAl}_3$ (80 – 20%)	0,7

Для указанных образцов удельная поверхность была измерена для фракции 0,1–0,3 мм.

Табл. 1. Содержание элементов в точках на шлифе прекурсора Ni-Mn-Al (см. рис. 3)

Точка	Al	Mn	Ni
1	40,41	0,32	59,27
2	40,86	0,28	58,85
3	62,56	22,62	14,83
4	90,41	1,73	7,87

Для монолитных частиц такого диаметра значение удельной поверхности имеет порядок  $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Удельная поверхность прекурсоров значительно превышает это значение, что говорит о том, что внутри частиц имеются поры диаметром порядка 1 мкм.

В ходе первых исследований каталитической активности образцов в реакциях глубокого окисления CO и углеводородов была проанализирована активность исходных интерметаллидов в этих процессах. На рис. 7 представлены зависимости конверсии CO и пропана от тем-

Табл. 2. Содержание элементов в точках на шлифе прекурсора Ni-Co-Mn-Al (см. рис. 4)

Точка	Al	Mn	Co	Ni
1	41,04		4,53	54,43
2	40,87		5,14	53,98
3	61,95	22,44	2,15	13,47
4	62,15	21,94	1,73	14,18
5	50,26	1,12	10,76	37,86
6	51,37	1,20	11,15	36,28
7	55,23	3,98	4,42	36,36
8	56,38	0,41	3,85	39,36
9	56,42	1,19	3,21	39,18
10	55,53	0,28	3,75	40,44

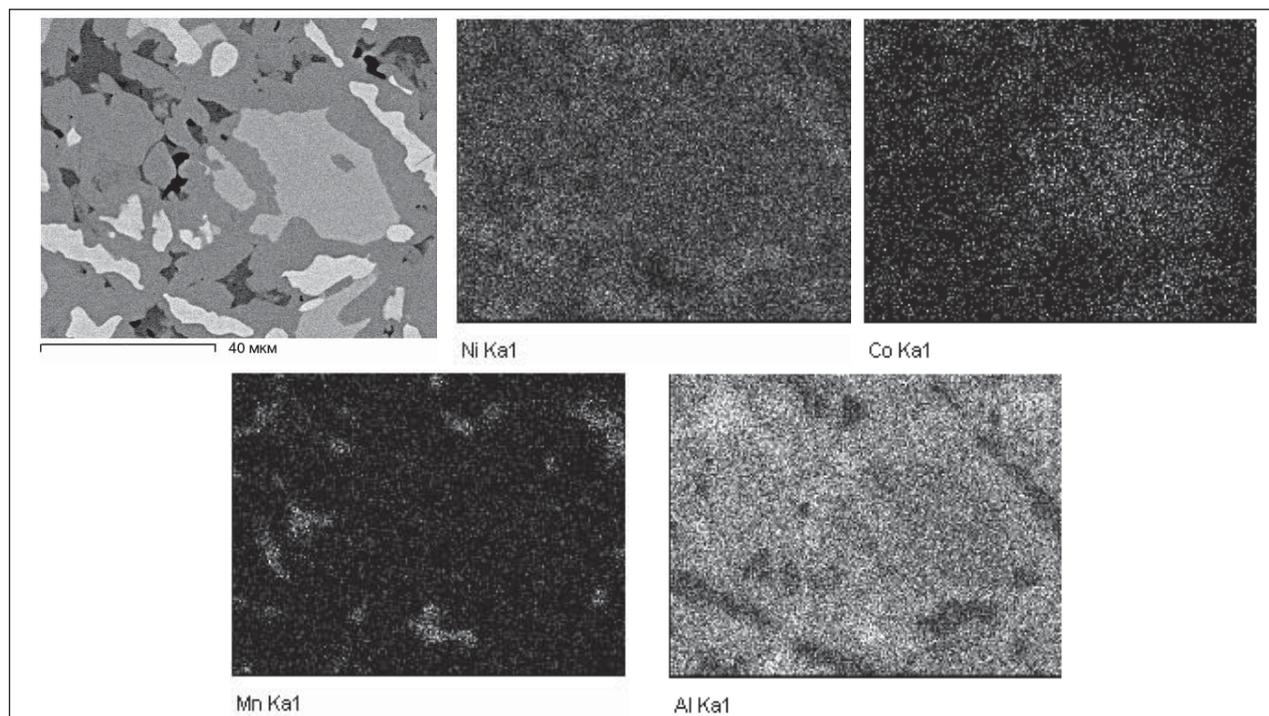


Рис. 5. Распределение элементов по шлифу прекурсора  $\text{NiAl}_3\text{-CoAl}_3\text{-MnAl}_3$  (85% – 10% – 5%)

пературы на образцах прекурсоров NiAl (100%) и NiAl–CoAl (90% – 10%). Оба эти образца не проявляют каталитической активности в реакции окисления пропана в интервале температур от 150 до 500°C.

Активность в реакции окисления CO также достаточно низкая, при 500°C конверсия на NiAl (100%) достигает всего 15%, а на NiAl — CoAl (90% – 10%) чуть больше — 22%.

Причиной этому может быть как низкая удельная поверхность образцов, так и их хими-

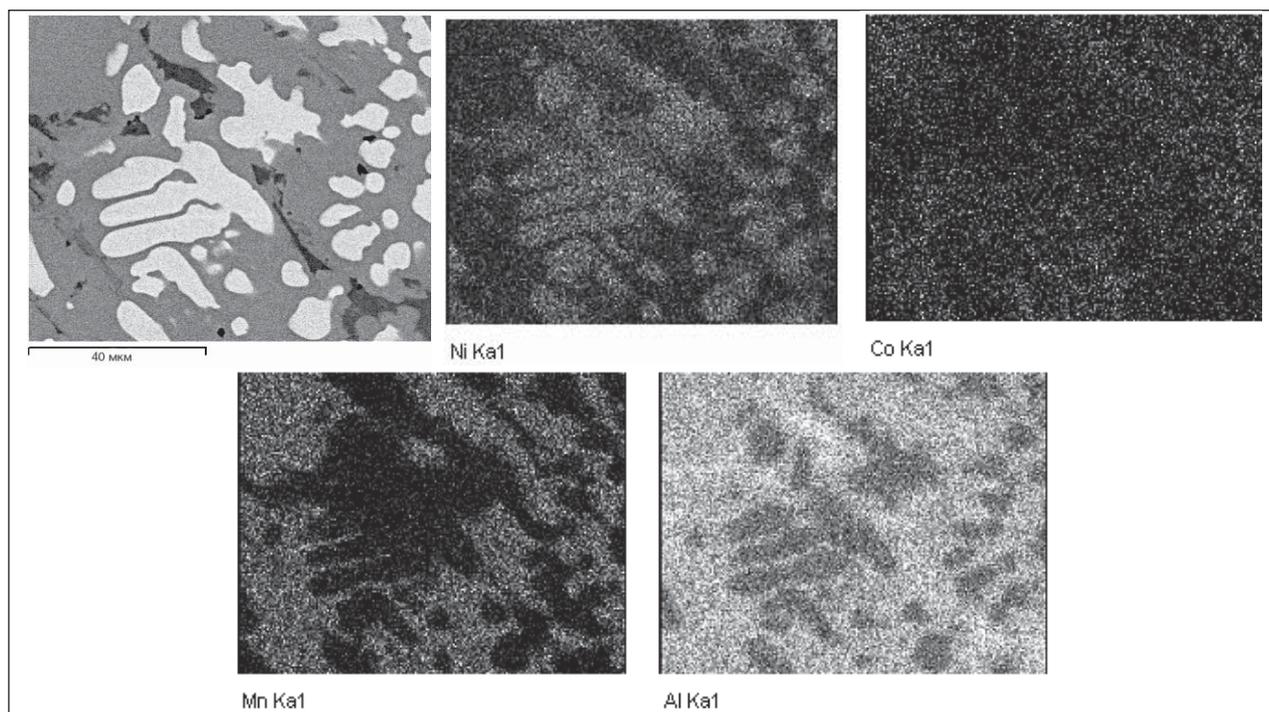


Рис. 6. Распределение элементов по шлифу прекурсора  $\text{NiAl}_3\text{-CoAl}_3\text{-MnAl}_3$  (70% – 10% – 20%)

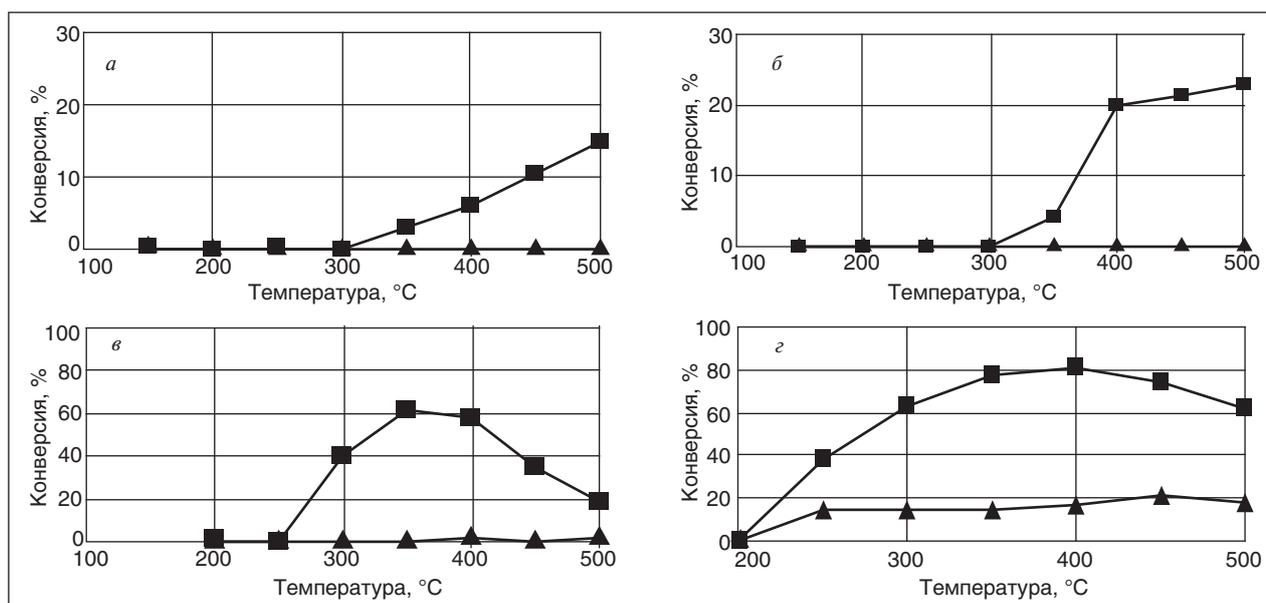


Рис. 7. Конверсия СО и пропана на образце, без обработки: а — NiAl (100%); б — NiAl – CoAl (90% – 10%); в — NiAl-CoAl (80% – 20%); г — NiAl-CoAl (70% – 30%); ■ — конверсия СО; ▲ — конверсия пропана

ческий состав. Алюминий является неактивным компонентом образцов в реакциях окисления. Поскольку его достаточно много в составе интерметаллидов, он затрудняет выход к поверхности атомам активных металлов – Ni и Co — за счет чего может резко снижаться каталитическая активность.

Прекурсоры с содержанием СО 20 и 30% мас. показывают более высокую активность, но при высоких температурах теряют ее. Это может быть связано с тем, что на поверхности образуется непроницаемая оксидная пленка, которая закрывает доступ к каталитически активным центрам.

Данные приведенные на рис. 7 показывают, что синтезированные интерметаллидные прекурсоры обладают определенной окисляющей активностью по отношению к СО и меньшей — по отношению к пропану. Для повышения активности синтезированных интерметаллидных прекурсоров необходимо в дальнейшем отработать технологию их выщелачивания для уменьшения содержания в образовавшейся структуре Al и удаления образовавшейся на поверхности непроницаемой оксидной пленки, что закрывает

доступ к активным центрам Ni и Co в образовавшейся наноструктуре.

Таким образом, в результате данного исследования показано следующее. Исследована возможность использования метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для синтеза интерметаллидных прекурсоров — исходных компонентов для последующего получения высокопористых интерметаллидных нанокатализаторов для процесса глубокого окисления.

Показано, что за счет метода СВС можно синтезировать интерметаллидные прекурсоры с широким варьированием содержания Ni и Co в образующейся наноструктуре.

Показано, что синтезированные методом СВС интерметаллидные прекурсоры содержат набор различных по составу фаз, в том числе фазы с низким содержанием алюминия. Их наличие является предпосылкой устойчивости структуры получаемых из них катализаторов, так как после дополнительной обработки кислотой или щелочью для увеличения удельной поверхности они не разрушаются.

#### Литература

1. Борисова Е. С., Лобынцев Е. А., Полухина И. А. и др. Разработка катализаторов нейтрализации отходящих газов автотранспорта на основе неравномерного распределения активного компонента // Материалы КАТЭК-2007, Санкт-Петербург, 11–14 дек. 2007 г. — Новосибирск: Институт катализа им. Г. К. Борескова, 2007. — С. 73–74.
2. Ханаев В. М., Борисова Е. С., Носков А. С. Оптимизация распределения активного компонента в каталитическом слое // ДАН. — 2002. — Т. 385. — №5. — С. 644–647.
3. Хьюз Р. Деактивация катализаторов. — М.: Химия, 1989. — 300 с.

4. Дорфман, Я. А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. — Алма-Ата.: Наука, 1984. — 352 с.
5. Досумов К., Попова Н. М., Жексенбаева З. Т. Экологически чистое сжигание природного газа-метана в каталитическом генераторе тепла // Материалы КАТЭК-2007, Санкт-Петербург, 11–14 дек. 2007 г. — Новосибирск: Институт катализа им. Г. К. Борескова, 2007. — С. 130–132.
6. Попова Н. М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. — Алматы: Фылым, 2007 г. — 208 с.
7. Якимова М. С., Лермонтов А. С., Полежаева О. С. и др. Глубокое окисление монооксида углерода на катализаторах на основе нанокристаллического церия // Материалы конференции «Научные основы приготовления катализаторов-2008», Туапсе, 4–9 сент. 2008 г. — Новосибирск: Институт катализа им. Г. К. Борескова, 2008. — Т. 2 С. 127–129.
8. Колесников, И. М. Катализ и производство катализаторов. — М.: Техника, 2004. — 400 с.
9. Григорян Э. А., Мержанов А. Г. Катализаторы XXI века // Наука — производству. — 1998. — № 3(5). — С. 30–41.
10. Civera A., Pavese M., Saracco G. et al. Combustion sintesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion // Catalysis Today. — 2003. — №83. — P. 199–211.
11. Завьялова У. Ф., Третьяков Н. Ф., Бурдейная Т. П. и др. Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисления СО и углеводородов // Кинетика и катализ. — 2005. — Т. 46. — № 5. — С. 795.
12. Yukhvid V. I., Sanin V. N., and Merzhanov A. G. The Influence of High Artificial Gravity on SHS Processes. Processing by Centrifugation // Kluwer Academic. — 2001. — P. 185.
13. Юхвид, В. И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // Изв. АН СССР. Металлы. — 1980. — № 6. — С. 61–64.
14. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 204. — № 2. — С. 366–369.
15. Merzhanov A. G. SHS: Twenty years of search and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. — New York, 1990. — P. 1–53.
16. Хитев А. В., Пугачева Е. В., Борщ В. Н. и др. Получение многокомпонентных пористых блоков катализаторов окисления СО и углеводородов методом СВС // Материалы конференции «Научные основы приготовления катализаторов-2008», Туапсе, 4–9 сент. 2008 г. — Новосибирск: Институт катализа им. Г. К. Борескова, 2008. — Т. 2. — С. 118.
17. Санин В. Н., Андреев Д. Е., Пугачева Е. В. и др. Получение интерметаллических катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов // Неорганические материалы. — 2009. — №45(7). — С. 1–8.

C. I. Kolesnikov, V. N. Borshch, M. Yu. Kilyanov, C. Ya. Zhuk, V. N. Sanin, and V. I. Yukhvid

### **Production of Intermetallide Precursors for Deep Oxidation Catalysts Utilizing the Method of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**

*The article presents data on utilizing the method of self-propagating high-temperature synthesis for production of intermetallide precursors for further manufacturing high-porous nanocatalysts of deep oxidation process. Physical and chemical properties and also catalytic activity of intermetallide precursors are investigated.*

**Key words:** carbon monoxide and hydrocarbons oxidation, self-propagating high-temperature synthesis, intermetallide precursors, catalysts' nanostructure.

## **Вниманию специалистов!**

**Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, И. М. Колесников**

### **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕФОРМИНГ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

В книге рассмотрены теоретические основы, химизм и катализаторы процесса реформинга бензиновых фракций. Анализируются влияние технологических параметров и исходного сырья на выход и качество получаемых продуктов. Представлены технологические схемы процессов с периодической и непрерывной регенерацией катализатора, приводится их сравнительная характеристика. На примерах изложена методика расчета основного оборудования установок реформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья, а также может представлять интерес для специалистов в области переработки нефти.

**М.: Издательство «Техника», 2012. — 176 с.**

## Способ повышения эффективности водоизоляционных работ с использованием гидрофобизатора

С. А. Кирсанов, С. К. Ахмедсафин, В. Н. Хлебников, П. М. Зобов  
ООО «Газпром добыча Ямбург»,  
Некоммерческое партнерство «Технопарк Губкинского Университета»

*Предложен способ изоляции водопритока в газовых скважинах, заключающийся в закачке в обводненный интервал водоизолирующего состава с использованием газа в качестве продавочного флюида. Представлены результаты исследований на физических моделях пласта, доказывающие повышение проникающей способности гидрофобизатора, плотности закупорки водопроницаемых каналов и снижение фазовой проницаемости для воды.*

**Ключевые слова:** добыча газа, селективная водоизоляция.

Наиболее распространенным способом проведения водоизоляционных работ в газовых скважинах является закачка гидрофобизатора в обводненный интервал с его последующей изоляцией, например, установкой цементного моста. Гидрофобизирующий состав, проникая в пласт, должен препятствовать дренированию жидкости из обводненной зоны коллектора по трещинам цементного камня в заколонном пространстве и наведенным в процессе вторичного вскрытия и эксплуатации кавернам и трещинам призабойной зоны пласта к интервалу перфорации.

Общим недостатком, в различной степени присущим гидрофобизаторам, в зависимости от состава, является низкая проникающая способность и частичный вынос реагента потоком водогазовой смеси в ствол скважины в процессе эксплуатации.

В ходе ранее проведенных исследований [1–3] эффективности применения нетепловых методов в целях повышения коэффициента извлечения для месторождений высоковязкой нефти было установлено, что нагнетание водогазовой смеси за счет изменения соотношения фазовых проницаемостей обеспечивает более высокий коэффициент нефтеизвлечения при меньшей репрессии на пласт.

Очевидно, аналогичный эффект должен наблюдаться при закачке в обводненный интервал, в ходе проведения водоизоляционных работ, гидрофобизирующего состава с использованием газа в качестве продавочного флюида. В ходе эксперимента исследовали влияние продавки газом гидрофобизирующей композиции на ее водоизолирующие характеристики с целью обоснования метода повышения эффективности воздействия раствора гидрофобизатора. В исследовании использовали водонасыщенные пористые среды из речного песка и породы сеноманского горизонта.

В работе использовали фильтрационную методику, аналогичную примененной ранее в работах [1, 2]. В качестве гидрофобизирующей композиции использовали раствор гидрофобизатора АБР (50 г/л) в смеси стабильного конденсата (80% об.) и мазута (20% об.). Готовили композицию путем смешения компонентов. Композиция устойчива к расслаиванию (при длительном стоянии расслоения и образования осадка не наблюдали).

Методика подготовки моделей пласта заключалась в следующем. Корпуса моделей из нержавеющей стали (длина 34,5 см, диаметр 3 см) с винтовой нарезкой на внутренней стороне (для предотвращения прорыва флюидов вдоль стенок) набивали речным песком или экстрагированной породой сеноманского горизонта. Определение проницаемости проводили по зависимости расхода газа от перепада давления (не менее 5 точек). После измерения проницаемости модели пласта по газу пористые среды насыщали моделью пластовой воды (плотность 1009 кг/м<sup>3</sup>, раствор хлорида натрия в концентрации 18 г/л) и определяли проницаемость моделей по воде. В ходе определения проницаемости по воде через модель пласта фильтровали не менее двух поровых объемом (п.о.) минерализованной воды — модели пластовой воды. Поровый объем моделей пласта определяли весовым методом.

В моделях пласта № 24/10 и 25/10 моделировали газонасыщенные пористые среды с остаточной водонасыщенностью. Для этого через верх вертикально расположенных моделей пласта подавали сжатый воздух при давлении 0,0125 и 0,050 МПа, а снизу собирали вытесненную воду. Периодически (3–4 раза) направление фильтрации меняли, модели пласта переворачивали для более равномерного распределения остаточной воды в пористой среде. В первой серии экспериментов проверяли основную

Табл. 1. Влияние продавливания газом на водоизолирующие параметры композиции

Номер опыта	Продавка газом	Исходная проницаемость, мкм <sup>2</sup>		Фактор сопротивления (относительное значение, %)		Степень водоизоляции, %	
		абсолютная	по воде	максимальный	остаточный	максимальная	остаточная
10/10	Нет	1,59	0,0807	4,5 (100)	3,3 (100)	82	76,7
9/10	Да	1,44	0,733	9,8 (218)	6,3(191)	91	86
20/10	Нет	1,83	0,780	2,60 (100)	2,15(100)	72,2	68,3
19/10	Да	1,63	0,723	11,5 (442)	4,85(226)	92	82,9

идею работы: повышение водоизолирующей способности гидрофобизирующей композиции за счет продавки газом. Для того чтобы исключить влияние глинистых компонентов породы пласта, в качестве пористой среды был выбран молотый речной песок. Были подготовлены две модели пласта, близкие по проницаемости (табл. 1). В качестве минерализованной воды использовали раствор хлорида натрия в воде с концентрацией 18 г/л (плотность 1009 кг/м<sup>3</sup>).

Методика фильтрационного эксперимента заключалась в следующем. Через выход в горизонтально расположенную водонасыщенную модель пласта закачивали раствор композиции в количестве 0,25 п.о. В опыте №9/10 композицию продавливали газом, для чего через верх вертикально расположенной модели пласта закачивали газ (воздух) при давлении 0,0105 МПа. При этом на выходе следили за количеством вытесненной из модели пласта воды (композиция не прорвалась). Затем через модели пласта (через вход при горизонтальном расположении модели пласта) закачивали воду, чтобы определить степень снижения его проницаемости для воды. Результаты экспериментов приведены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

В опытах №9/10 и 10/10 закачка композиции в водонасыщенные пористые среды проходила при относительно небольших факторах сопротивления (максимальные факторы сопротивле-

ния составили 1,81 и 1,39, соответственно), то есть были воспроизведены ранее полученные результаты [1]. Фильтрация композиции в пористую среду в опыте №9/10 происходила достаточно легко. Прорыв газа через пористую среду произошел через 12 мин после начала продавки. По объему вытесненной из модели пласта жидкости (воды) можно оценить, что газонасыщенность пористой среды в момент прорыва газа оставила около 11%. После двух часов продавки газом газонасыщенность модели пласта достигла 32%. В ходе продавки из модели пласта вытеснялась только вода – композиция через модель пласта не прорвалась. После продавки и выдержки для завершения физико-химических процессов в пористой среде через модель фильтровали большое количество воды (всего около 8 п.о.).

В опытах №9/10 и №10/10 переход на закачку воды сопровождался быстрым ростом перепада давления. Однако в опыте №9/10 (после продавки газом) рост перепада давления и фактора сопротивления был более чем в 2 раза выше, чем в опыте №10/10, то есть продавка газом увеличивает водоизолирующее действие композиции. После достижения максимального значения фактор сопротивления начинает снижаться, что объясняется выносом части закачанной композиции из моделей пласта. Следует отметить, что в опыте №9/10 вынос композиции

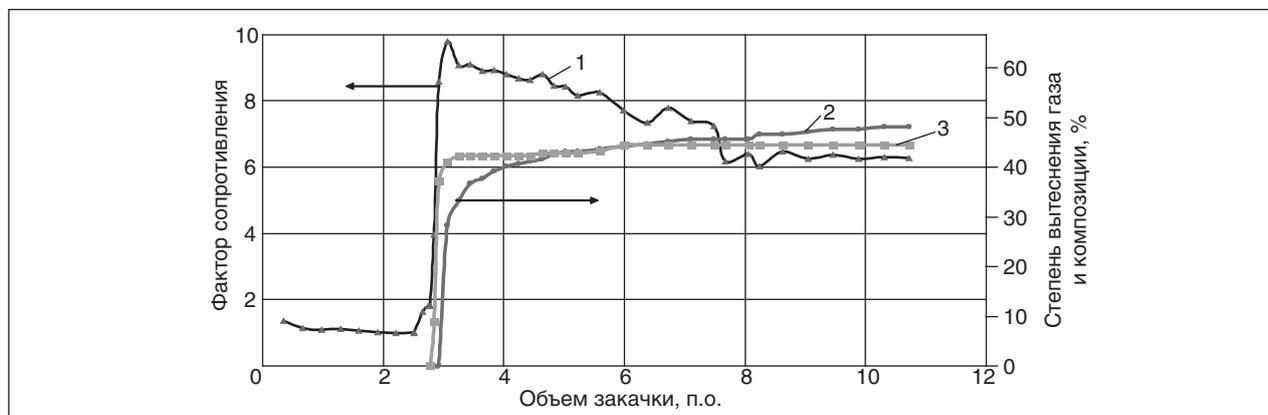


Рис. 1. Динамика фильтрации в опыте №9/10: 1 — фактор сопротивления; 2 — степень вытеснения композиции; 3 — степень вытеснения газа

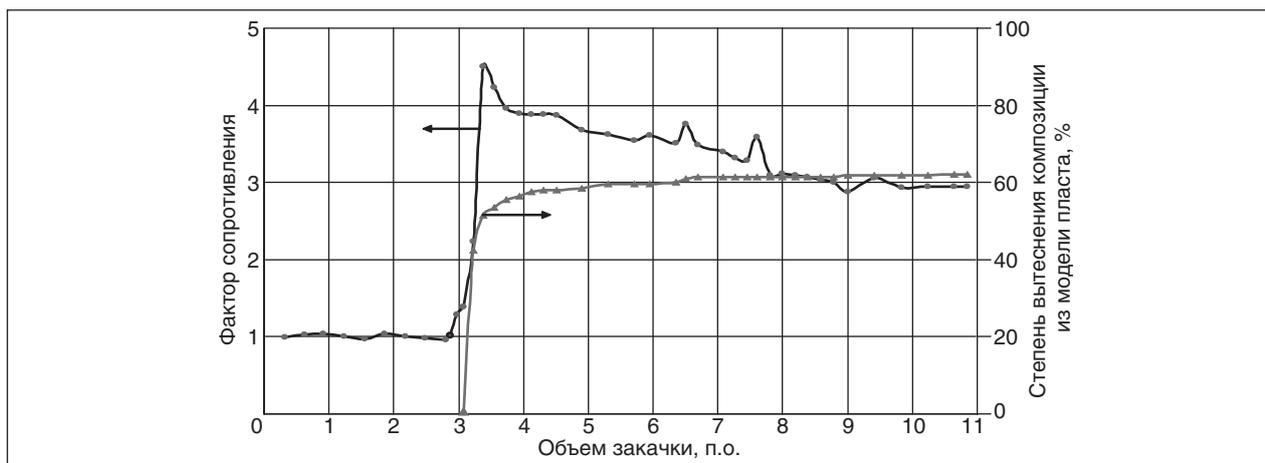


Рис. 2. Динамика фильтрации в опыте №10/10

из модели пласта существенно меньше, а остаточный фактор сопротивления значительно выше, чем в опыте №10/10.

Таким образом, результаты опытов №№9/10 и 10/10 показали следующее. Использование газа в качестве продавочного флюида значительно усилило степень водоизоляции в результате закачки композиции. Факторы обратного сопротивления были в 1,9–2,2 раза выше в том случае, если продавку композиции осуществляли газом. Степень водоизоляции была также выше (на 9%). Продавка газом также положительно отразилась на эффективности закачки композиции: заметно меньший объем композиции был вытеснен водой из модели пласта. Так в опыте №10/10 (без продавки газом) из модели пласта вода вытеснила 62% закачанной композиции, а из модели №9/10 было вытеснено 48,2% закачанного раствора. Разборка модели пласта показала, что глубина проникновения композиции в модель пласта в ре-

зультате продавки увеличилась приблизительно в 2 раза (с 13–16 см до 29–32 см).

Во второй серии экспериментов опыты были проведены с использованием пористой среды из породы сеноманского горизонта. Эксперимент проводился по выше описанной методике. Результаты эксперимента приведены в табл. 1 и на рис. 3, 4. Закачка гидрофобной композиции в водонасыщенные пористые среды в опытах №19/10 и 20/10 сопровождалась умеренным ростом перепада давления (максимальные факторы сопротивления после закачки — 0,25 п.о. состава — 2,6 и 3,17, соответственно). Продавка композиции газом в пористую среду в опыте 19/10 осуществлялась достаточно легко, прорыв газа произошел приблизительно за 15–20 мин. После прорыва газа вытеснение воды из пористой среды продолжилось, и к концу продавки газонасыщенность достигла 19,4%. Прорыва композиции через модель не наблюдали.

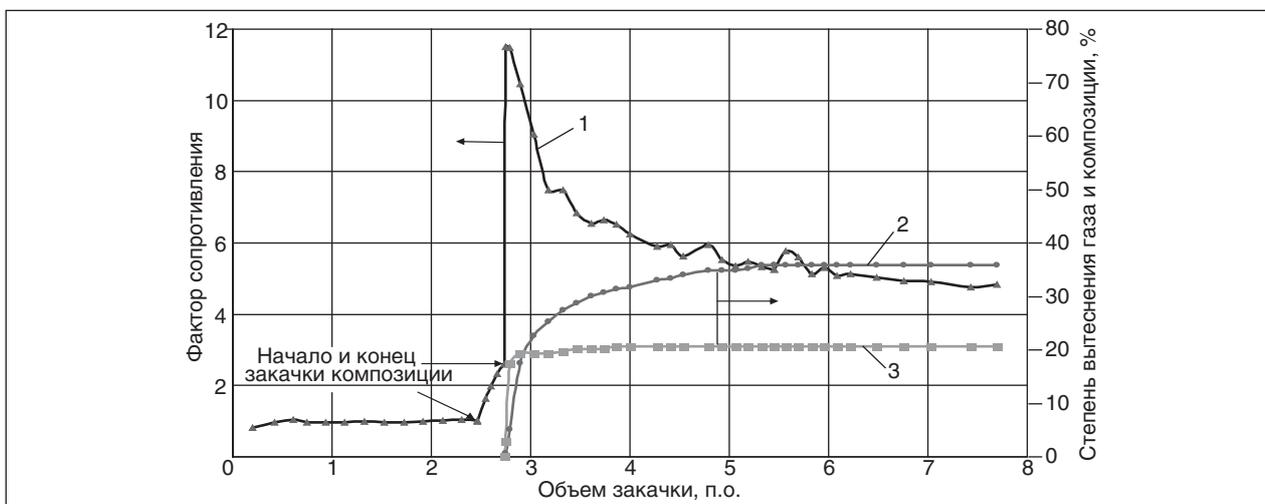


Рис. 3. Динамика фильтрации в опыте №19/10: 1 — фактор сопротивления; 2 — степень вытеснения композиции; 3 — степень вытеснения газа

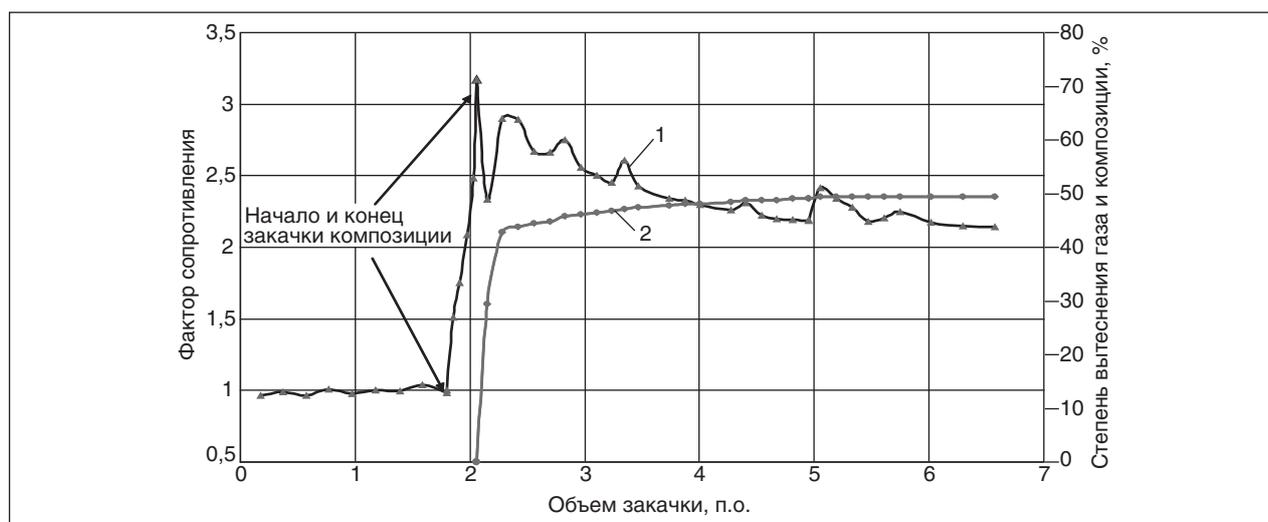


Рис. 4. Динамика фильтрации в опыте №20/10: 1 — фактор сопротивления; 2 — степень вытеснения композиции

Переход на закачивание воды в опыте №19/10 сопровождался значительным ростом перепада давления, фактор сопротивления достиг значения, равного 11,5. В опыте №20/10 фильтрация воды не привела к заметному снижению проницаемости: факторы сопротивления при фильтрации воды были не выше факторов сопротивления при закачке композиции. В целом, результаты опытов №19/10 и 20/10 полностью подтвердили результаты опытов №9/10 и 10/10.

Исследование с использованием пористых сред из породы сеноманского горизонта показало, что в результате продавки газом (воздухом) водоизолирующая эффективность композиции значительно увеличилась. Максимальный и остаточный факторы сопротивления выросли в 4,4 и 2,3 раза, соответственно. Степень водоизоляции (максимальная и остаточная) увеличились на 14–20%. Увеличилась и глубина проникновения состава в пористую среду (приблизительно в 1,5 раза, с 11–12 см до 16–18 см). Степень вытеснения композиции из пористой среды также уменьшается в результате применения продавки воздухом. Так, в опыте №20/10 водой вытеснено 49,3% закачанной композиции, а в опыте 19/10 — 35,8%.

Сопоставление результатов опытов на речном песке и на керне сеноманского горизонта показывает, что в случае модели пласта из заглинизированной породы глубина проникновения композиции в пористую среду заметно ниже, что указывает на более полное вытеснение воды из моделей пласта сеноманского горизонта. Такой рост степени вытеснения указывает на то, что развитая поверхность глинистых минералов поглощает большее количество реагента, чем кварцевый песок.

Цель третьей серии экспериментов заключалась в исследовании влияния продавки газом композиций на динамику восстановления проницаемости газонасыщенных пористых сред после обработки. Предполагается, что продавка газом гидрофобизирующей композиции позволяет создать газонасыщенные каналы в обрабатываемых интервалах пласта, что должно облегчить пуск скважин после обработки в работу. Для оценки влияния продавки газом на скорость восстановления проницаемости пористых сред для газа после закачки композиции были проведены опыты №24/10 и №25/10. Результаты экспериментов приведены в табл. 2, 3 и на рис. 5.

При проведении экспериментов №24/10 и 25/10 были приготовлены модели пласта с очень близкой проницаемостью по газу и воде, одинаковой геометрией пористой среды и близкими поровыми объемами (табл. 2, 3). Последующие операции при подготовке моделей пласта к работе и проведении экспериментов осуществляли параллельно, чтобы исключить влияние внешних факторов.

Методика эксперимента в опытах №24/10 и 25/10 была следующей. Корпуса моделей пласта набивали экстрагированным спирто-бензольной смесью песчаником сеноманского горизонта Тазовского месторождения. После определения проницаемости по газу модели пласта насыщали минерализованной водой (моделью пластовой воды плотностью 1009 кг/м<sup>3</sup>). Определяли проницаемость моделей пласта минерализованной водой. Затем моделировали в пористых средах остаточную водонасыщенность путем выдувания воды из моделей пласта газом (воздухом). В модели пласта №24/10 и 25/10 с остаточной

Табл. 2. Условия проведения и результаты фильтрационного опыта №25/10

Этап	Закачиваемый флюид Вид работ	Объем закачки, п.о.	Время экспери- мента, ч	Перепад давления, МПа	Скорость фильтра- ции, мл/ч	T, °C	Направле- ние филь- трации
1	Минерализованная вода (закачка через вход)	2,31	–	0,0106	47,7	25	→
2	Моделирование остаточной водонасыщенности (продувка газом)	–	20,0	0,0125–0,050	–	23–26	↓↑*
3	Композиция (закачка через выход)	0,32	–	0,0132	30,3	25	→
4	Продавка газом (через выход)	–	2,0	0,00125	–	25–26	↓
Остановка фильтрации на 42,5 ч							
5	Фильтрация газа (моделирование процесса ввода скважины в работу), фильтрация через вход	–	31	0,0120–0,0135	–	21–24	↓

\*Направление фильтрации несколько раз меняли для более равномерного распределения воды по длине модели пласта. Композиция: раствор гидрофобизатора АБР (50 г/л) в смеси стабильного конденсата (80% об.) и мазута (20% об.). Характеристика модели пласта: керн — экстрагированная порода Тазовского месторождения; проницаемость по газу — 1,56 мкм<sup>2</sup>, по минерализованной воде — 0,553 мкм<sup>2</sup>; поровый объем — 112,1 см<sup>3</sup>; начальная водонасыщенность — 40,5%; длина — 34,5 см, диаметр — 3 см.

водонасыщенностью через выход закачивали по 0,32 п.о. раствор гидрофобизирующей композиции 50 г/л гидрофобизатора АБР в смеси (по объему) 80% стабильного конденсата и 20% топочного мазута. Количество закачанного раствора определяли весовым методом (на выходе из моделей пласта композиция не появилась).

В опыте №25/10 гидробофизирующий состав продавливали в пласт воздухом (через выход). Для чего сверху, через вход вертикально расположенной модели пласта, подавали газ с давлением 0,0125 МПа. Прорыв газа произошел через 15–20 мин. При этом жидкость не была вытеснена из модели пласта, и стало возможным приступить к измерению скорости газа на выходе из модели пласта пенным ротаметром. Продавка газом продолжалась 2 часа, но ни воды, ни композиции на выходе из модели пласта зафиксировано не было. После закачки и продавки композиции модели пласта оставляли в покое на 42–42,5 ч. После от-

стоя моделировали пуск скважин в работу. Для этого сверху, через вход вертикально расположенных моделей пласта подавали газ (воздух) при давлении 0,0120–0,0135 МПа. Обе модели пласта были присоединены параллельно к общему источнику газа (линии сжатого воздуха) и выдувание проводили одновременно. Одновременная продувка позволила избежать влияния колебаний давления на входе в модели пласта и температуры в комнате на результаты эксперимента.

Данные, представленные на рис. 1–5, показывают, что в результате продавки газом композиции в пористую среду значительно изменилась динамика восстановления проницаемости в ходе фильтрации газа. Модель пласта в опыте №25/10 изначально имела проницаемость 0,315 мкм<sup>2</sup>, которая в результате 31-часовой продувки возросла до 0,586 мкм<sup>2</sup>. В опыте №24/10 прорыву газа предшествовала фильтрация жидкости: из модели пласта было вытеснено около 4 мл ком-

Табл. 3. Условия проведения и результаты фильтрационного опыта №24/10

Этап	Закачиваемый флюид Вид работ	Объем закачки, п.о.	Время экспери- мента, ч	Перепад давления, МПа	Скорость фильтра- ции, мл/ч	T, °C	Направле- ние филь- трации
1	Минерализованная вода (закачка через вход)	1,66	–	0,0104	47,2	28	→
2	Моделирование остаточной водонасыщенности (продувка газом)	–	23	0,0125–0,050	–	23–26	↓*
3	Композиция (закачка через выход)	0,32	–	0,0192	32,5	27	→
Остановка фильтрации на 42,5 ч							
4	Фильтрация газа (моделирование процесса ввода скважины в работу), закачка через вход.	–	31	0,0120–0,0135	–	21–24	↓

\*Направление фильтрации несколько раз меняли для более равномерного распределения воды по длине модели пласта. Композиция: раствор гидрофобизатора АБР (50 г/л) в смеси стабильного конденсата (80% об.) и мазута (20% об.). Характеристика модели пласта: керн — экстрагированная порода Тазовского месторождения; проницаемость по газу — 1,67 мкм<sup>2</sup>, по минерализованной воде — 0,522 мкм<sup>2</sup>; поровый объем — 112,9 см<sup>3</sup>; начальная водонасыщенность — 43,0%; длина — 34,5 см, диаметр — 3 см.

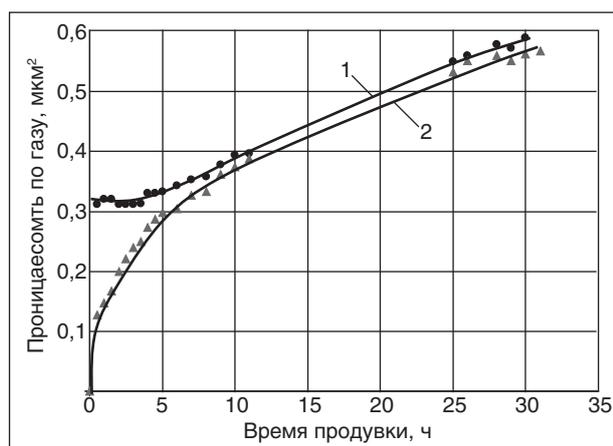


Рис. 5. Влияние продавки газом гидрофобизирующей композиции на динамику восстановления проницаемости при продувке пористых сред газом: 1 — опыт №25/10 (с продавкой композиции газом); 2 — опыт №24/10 (без продавки композиции газом)

позиции (11% от общего объема закачки), только после чего началась фильтрация газа. Сопоставление динамики восстановления проницаемости по газу в опытах № 24/10 и 25/10 показывает, что влияние продавки газом композиции особенно заметно на начальном этапе продувки (в первые 8–10 часов эксперимента).

Вторым важным результатом эксперимента является уменьшение выноса композиции (жидкости) из пористой среды в результате более равномерного распределения гидрофобизирующего состава в пористой среде. В опыте с продавкой газом (№25/10) вынос композиции составил 4,4% от объема закачки, а в опыте без продавки газом (№24/10) — 24%.

Разборка моделей пласта показала, что продавка газом увеличивает глубину распространения состава в пористой среде: в опыте №24/10 глубина проникновения состава визуально оценивалась в 14–17 см от входа в модель пласта, а в опыте №25/10 — в 20–25 см.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов показали, что продавка газом гидрофобизирующей композиции для водонасыщенных пористых сред: увеличивает глубину проникновения состава в водонасыщенные пористые среды в 1,5–2 раза; увеличивает водоизолирующую способность композиции в 1,9–4,4 раза; уменьшает степень обратного выноса композиции из пористой среды в 1,29–1,38 раза.

Для газонасыщенных пористых сред с остаточной водонасыщенностью продавка гидрофобизирующей композиции в пласт газом: уменьшает отрицательное воздействие закачки жидкости на проницаемость коллектора по газу; ускоряет процесс восстановления проницаемости пористой среды по газу после закачки композиции; уменьшает вынос композиции из пористой среды при фильтрации газа; увеличивает глубину проникновения состава в газонасыщенные пропластки.

Предлагаемый способ является универсальным, технически легко реализуемым и не требующим дополнительных затрат.

Исследование проводится в рамках Федеральных целевых программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.».

#### Литература

1. Исследования по созданию лабораторных основ технологии селективной водоизоляции в газовых скважинах. Разработка рекомендаций по применению составов и способов селективной водоизоляции на месторождениях Заказчика. Отчет о НИР по этапу 2 договора № С1–1129 по теме: «Технологии удаления воды и гидрофобизации призабойной зоны пласта газовых скважин». — М.: ООО «ЮРД-центр», 2007.
2. Лабораторные исследования по созданию технологии добычи вязкой нефти сеноманского горизонта Тазовского нефтегазового месторождения. Отчет о НИР по этапу 2 договора № С1–1128 по теме: «Технологии добычи вязкой нефти применительно к Тазовскому нефтегазовому месторождению». — М.: ООО «ЮРД-центр», 2007.
3. Лысенко В. Д. Инновационная разработка нефтяных месторождений. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. — 516 с.

S. A. Kirsanov, S. K. Akhmedsafin, V. N. Khlebnikov, and P. M. Zobov

#### The Method for Improving Water Shutoff Works Efficiency Using Water Repellent

*The article deals with the method of isolation of water inflow, which consists in injection water repellent into a watered interval utilizing gas as forcing fluid. The results of testing on physical formation models prove increase of water repellent penetration quality, closeness of plugging of water-permeable channels and decrease of water relative permeability.*

**Key words:** gas production, selective water shutoff.

## Анализ показателей эксплуатации и фонда скважин месторождения Эль-Боури

Т. С. Зиновкина, А. С. Акрам  
Институт проблем нефти и газа РАН,  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*В статье отражены основные результаты анализа разработки месторождения Эль-Боури. В зависимости от динамики отборов нефти, газа и воды скважины были разделены на 5 групп. Построена зависимость накопленной добычи нефти из скважин каждой группы от числа дней их работы. В результате анализа этой зависимости были установлены показатели эксплуатации скважин, обеспечивающие их наиболее продуктивную работу. Выполненный анализ разработки и выработки запасов месторождения Эль-Боури позволил сформулировать ряд рекомендуемых мероприятий для его дальнейшей эксплуатации.*

**Ключевые слова:** месторождение Эль-Боури, анализ показателей эксплуатации скважин, показатели разработки.

Месторождение Эль-Боури является морской структурой, которая расположена примерно в 120 км северо-западнее г. Триполи. Ловушки для углеводородов служат антиклинальные структуры разных амплитуд, залежи тектонически экранированы. Нефтеносная зона имеет форму тонкой нефтяной оторочки с большой газовой шапкой. Продуктивные пласты принадлежат группе пород Метлауи (период эоцена), которая образует нуммулитовым, доломитовым и микритовым пластами (от кровли до подошвы).

Балансовые запасы нефти продуктивных отложений группы пород Метлауи месторождения Эль-Боури составляют 2288 млн бар., газа — 3956 млрд фут.<sup>3</sup>. На месторождении пробурены 87 скважин, эксплуатация осуществляется без воздействия на пласт. В эксплуатации по состоянию на 31 октября 2005 г. находятся 46 скважин. Все скважины, пробуренные на месторождении фонтанирующие. Нагнетательные скважины на месторождении отсутствуют. За анализируемый период (1988–2005 гг.) добыча нефти по данному объекту составила 381,18 млн бар. (60,61 млн м<sup>3</sup>), газа — 604,27 млн фут.<sup>3</sup> (17,13 млн м<sup>3</sup>), воды — 71,2 млн бар. (11,16 млн м<sup>3</sup>). Максимальное значение добычи нефти 2,66 млн бар./год (423 тыс. м<sup>3</sup>/год) было достигнуто в 1991 г. Текущий КИН к концу октября 2005 г. достигнут 16,66%

(табл. 1). Накопленный ВНФ на эту дату составил 0,19 при текущем 0,33.

На сегодняшний день разбурена восточная часть залежи (рис. 1), распределение отборов жидкости и газа в ее пределах неравномерно. Четко выделяются две зоны в пределах которых отобрано большое количество нефти (назовем их восточная и западная). В обеих зонах большая часть скважин пробурена между газонефтяным и водонефтяным контурами, но западная зона нарушена несколькими тектоническими разломами, по которым произошел быстрый прорыв к забоям скважин газа и пластовой воды. Из скважин западной зоны газа и пластовой воды отобрано в разы больше, чем из остальной разбуренной части залежи.

Такое неравномерное распределение отборов нефти, газа и пластовой воды рассматриваемой залежи характеризует продуктивный пласт как сильно неоднородный; значительное влияние оказывают тектонические разломы, что необходимо учитывать при проектировании дальнейшей разработки месторождения.

На рис. 2 показана динамика основных показателей разработки пород группы Метлауи месторождения Эль-Боури. Выделяется две стадии эксплуатации объекта.

I стадия: стадия освоения эксплуатационного объекта, продолжительностью 2 года 4 месяца.

Табл. 1. Показатели выработки запасов нефти и газа залежи Метлауи месторождения Эль-Боури (2005 г.)

	Запасы		Накопленная добыча	Степень извлечения нефти (от начальных балансовых/от начальных извлекаемых), %
	балансовые	извлекаемые		
Нефть, млн бар.	2288	491,4	381,18	16,66/77,57
Газ, млрд фут. <sup>3</sup>	3956	553,8	0,60427	0,02/0,11

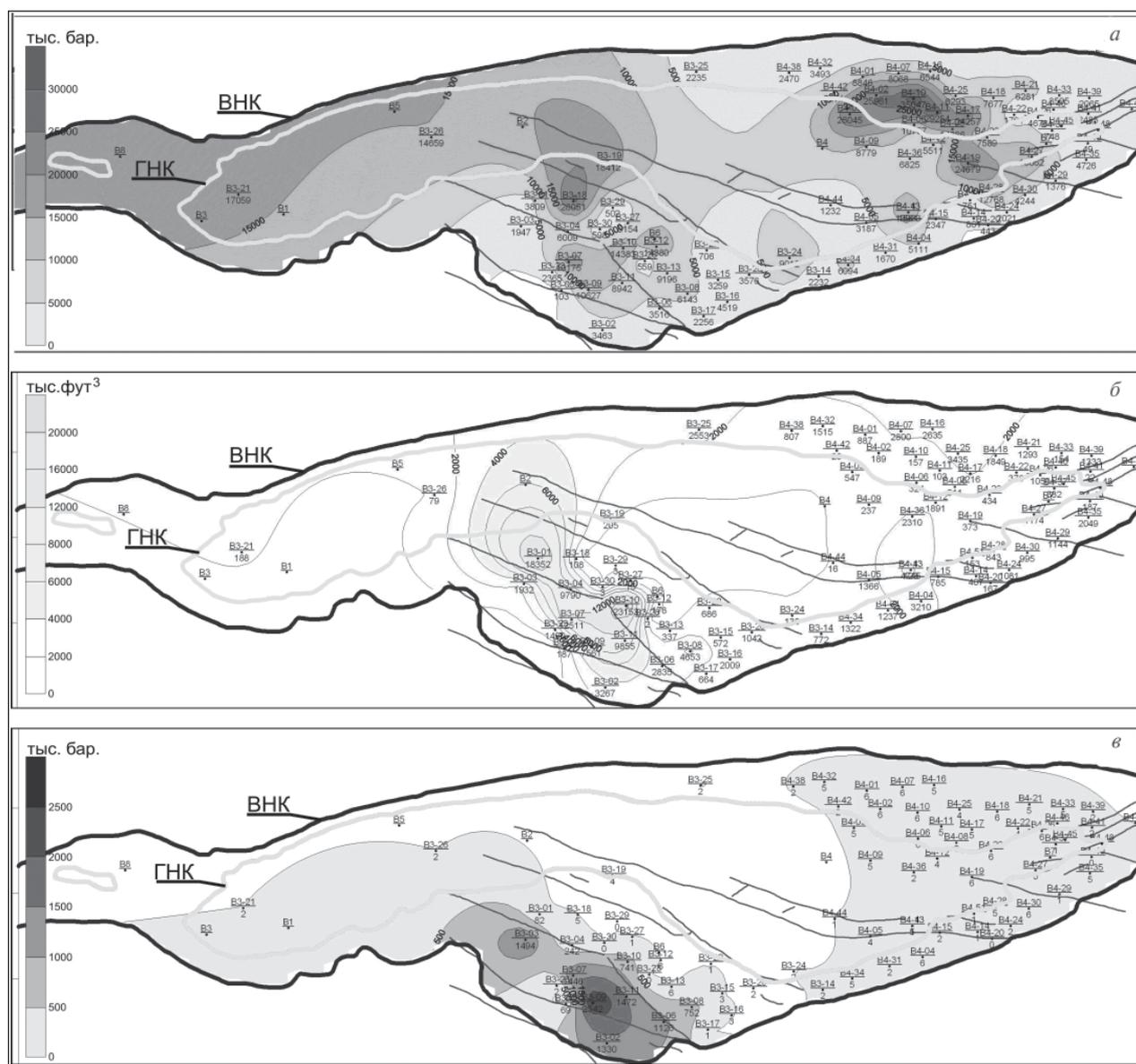


Рис. 1. Восточный купол месторождения Эль-Бури. Накопленные отборы из скважин в 1988–2005 гг.: а — нефти, тыс. бар.; б — газа, тыс. фут.<sup>3</sup>; в — пластовой воды, тыс. бар.

Нефть в первом периоде добывалась за счет упругих сил пластовых флюидов (в том числе и газа) и породы, а также за счет вытеснения водой. За первый период добыто 40,2 млн бар. (6,4 млн м<sup>3</sup>) нефти, газа — 1,1 млн м<sup>3</sup>, обводненность продукции составила 3,25%.

II стадия: стадия сохранения достигнутого наибольшего годового уровня добычи нефти продолжается до конца анализируемого периода.

В течение первых двух лет достигается и сохраняется максимальный уровень добычи нефти, после чего он начинает плавно снижаться вплоть до 1997 г. В 1998–2001 гг. в эксплуатацию введены 12 скважин, в результате чего происходит увеличение темпов добычи нефти до уровня 2

млн бар./мес. Данный уровень добычи сохраняется в течение 4 лет, после чего начинает снижаться, что, возможно, вызвано уменьшением числа скважин, находящихся в эксплуатации. Добыча нефти к концу рассматриваемого периода составила 1,65 млн бар./мес. (263 тыс. м<sup>3</sup>/мес.).

Сопоставить фактические и проектные показатели разработки не представляется возможным, так как мы не имеем никаких технологических схем и проектов эксплуатации отложенной группы пород Метлауи. Известно лишь, что дебиты скважин и коэффициент нефтеотдачи ниже запланированных.

Таким образом, к концу 2005 г. выработано почти 78% от начальных извлекаемых запасов

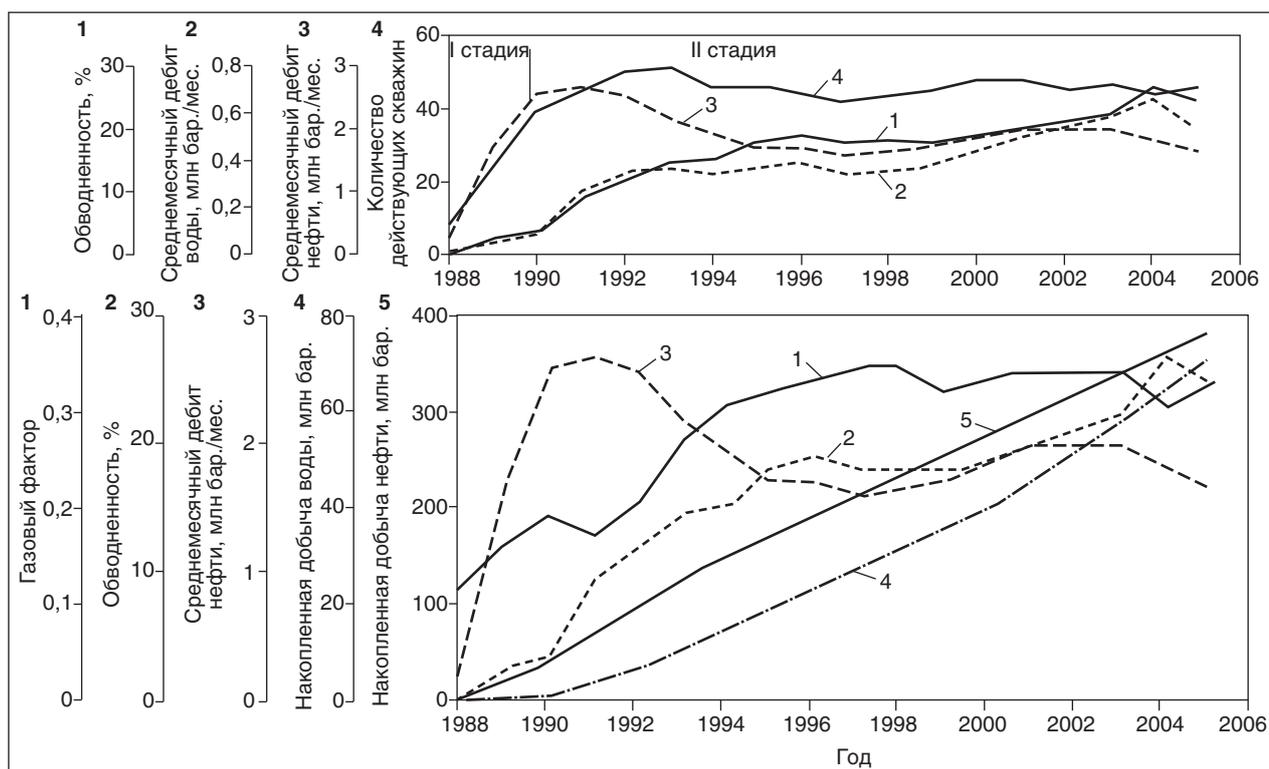


Рис. 2. Динамика основных показателей разработки пород группы Метлауи месторождения Эль-Боури

нефти, запасы нефти месторождения выработаны неравномерно, западная часть месторождения не охвачена процессом разработки (на западном куполе в эксплуатации находятся две скважины ВЗ-21 и ВЗ-26).

Описать изменение пластового давления в зонах отбора и закачки не представляется возможным в связи с отсутствием данных, но известно, что в результате проводимой эксплуатации месторождения произошел резкий перепад пластового давления.

Динамика действующего фонда скважин месторождения Эль-Боури приведена в табл. 2.

Средняя добыча нефти из одной скважины по состоянию на 1 ноября 2005 г. составляет 1173,347 бар./сут., газа — 2177,192 фут.<sup>3</sup>/сут., жидкости — 1562,924 бар./сут. У 41% действующего фонда скважин дебит жидкости составляет

1200–2400 бар./сут., 37% действующего фонда скважин эксплуатируется с дебитом жидкости 400–1200 бар./сут., дебит жидкости 17% действующего фонда более 2400 бар./сут. (табл. 3).

Средняя обводненность добываемой продукции в октябре 2005 г. составляет 25%, однако диапазон изменения довольно широк и изменяется от долей единицы до 72%. Обводненность продукции 37% скважин находится в диапазоне 10–25%, у 26% скважин обводненность продукции меньше 10%. (табл. 4).

Скважины, находящиеся в эксплуатации можно разделить на 5 групп в зависимости от динамики отборов нефти, газа и воды (табл. 5).

Группа I. Характеризуется высокими начальными дебитами нефти (~ 60–150 тыс. бар./мес.), которые сохраняются в течение 1–1,5 лет, после чего происходит их быстрое снижение, при этом

Табл. 2. Динамика действующего фонда скважин месторождения Эль-Боури

Год	Действующий фонд скважин	Год	Действующий фонд скважин	Год	Действующий фонд скважин
1988	8	1994	49	2000	50
1989	24	1995	48	2001	51
1990	41	1996	47	2002	50
1991	47	1997	47	2003	50
1992	52	1998	47	2004	50
1993	53	1999	49	2005	52

Табл. 3. Распределение скважин по дебитам жидкости

Дебит жидкости, бар./сут.	Число скважин	Действующий фонд скважин, %
< 400	2 (В3-09, В4-03)	4
400–1200	17 (В3-01, В3-27, В3-29, В3-30, В4-02, В4-04, В4-06, В4-08, В4-09, В4-10, В4-11, В4-19, В4-23, В4-30, В4-34, В4-37, В4-44)	37
1200–2400	19 (В3-04, В3-13, В3-21, В3-23, В3-28, В4-01, В4-07, В4-13, В4-16, В4-18, В4-21, В4-26, В4-28, В4-35, В4-36, В4-39, В4-42, В4-43, В4-51)	41
> 2400	8 (В3-10, В3-12, В3-25, В3-26, В4-27, В4-33, В4-38, В4-41)	17

Табл. 4. Распределение скважин по обводненности продукции

Обводненность, %	Число скважин	Действующий фонд скважин, %
< 2	7 (В3-01, В3-26, В3-27, В3-28, В3-29, В3-30, В4-41)	15
2–10	5 (В4-10, В4-33, В4-02, В4-42, В4-44)	11
10–25	17 (В3-04, В3-10, В3-12, В3-21, В4-01, В4-03, В4-06, В4-08, В4-09, В4-11, В4-19, В4-23, В4-26, В4-27, В4-28, В4-43, В4-51)	37
25–50	9 (В3-13, В3-23, В4-16, В4-18, В4-21, В4-35, В4-37, В4-38, В4-39)	20
> 50	8 (В3-09, В3-25, В4-04, В4-07, В4-13, В4-30, В4-34, В4-36)	17

обводненность продукции резко возрастает. Средняя продолжительность работы скважины этой группы – 5 лет. Средняя обводненность продукции к моменту закрытия скважин составляла 72%. Средняя накопленная добыча нефти одной скважины составляет 3,6 млн бар. (от 1 до 8,9 млн бар.).

Средняя добыча нефти из одной скважины изменяется от 0,9 до 3,6 тыс. бар./сут., в среднем для группы — 1,9 тыс. бар./сут. Динамика годовых показателей разработки типичной скважины этой группы показаны на рис. 3.

Группа II. Характеризуется высокими начальными дебитами нефти (60–100 тыс. бар./мес.), которые сразу же начинают постепенно снижаться, как и дебиты газа, обводненность продукции в ходе работы скважины возрастает. Пять скважин второй группы закрыты в связи с высокой обводненностью продукции (~ 70%), средняя продолжительность работы скважин — 8 лет. Четыре скважины данной группы к рассматриваемому моменту находятся в работе (три из них — в течение 14 лет). Средняя накопленная добыча нефти одной скважины

составляет 6,1 млн бар. (от 1,6 до 11 млн бар.). Средняя добыча нефти одной скважины в сутки изменяется от 0,4 до 2,7 тыс. бар./сут. (средняя 1,5 тыс. бар./сут.). Динамика годовых показателей разработки типичной скважины этой группы показаны на рис. 3.

Группа III. Характеризуется высокими начальными дебитами нефти (~40–140 тыс. бар./мес.), которые сохраняются в течение 5–9 лет, после чего происходит их постепенное снижение, при этом обводненность продукции возрастает. Скважины этой группы находятся в работе на протяжении 10–16 лет. Средняя обводненность продукции к 1 ноябрю 2005 г. составляла 55%. Средняя накопленная добыча нефти одной скважины составляет 9,7 млн бар. (от 3,4 до 19,2 млн бар.). Средняя добыча нефти одной скважины в сутки изменяется от 1 до 3,6 тыс. бар./сут., в среднем для группы — 1,9 тыс. бар./сут. Динамика годовых показателей разработки типичной скважины этой группы показаны на рис. 3.

Группа IV. Характеризуется стабильными дебитами нефти в первый период работы скважин (~ 50 тыс. бар./мес.), через 8–13 лет происходит

Табл. 5. Распределение скважин в зависимости от динамики отборов нефти газа и воды

Группа	Номера скважин
I	В3-04, В3-06, В3-11, В3-14, В3-17, В3-20, В3-22, В4-14, В4-15, В4-24, В4-29, В4-31
II	В3-02, В3-03, В3-16, В3-23, В4-01, В4-04, В4-05, В4-07, В4-12, В4-13, В4-16, В4-22, В4-23, В4-25, В4-27, В4-28, В4-32, В4-34, В4-35, В4-38, В4-39
III	В3-07, В3-08, В3-09, В3-15, В4-18, В4-30
IV	В3-10, В3-12, В4-21, В4-33
V	В3-18, В3-19, В3-21, В3-24, В3-26, В3-27, В4-02, В4-03, В4-06, В4-08, В4-09, В4-10, В4-11, В4-17, В4-19, В4-36, В4-42

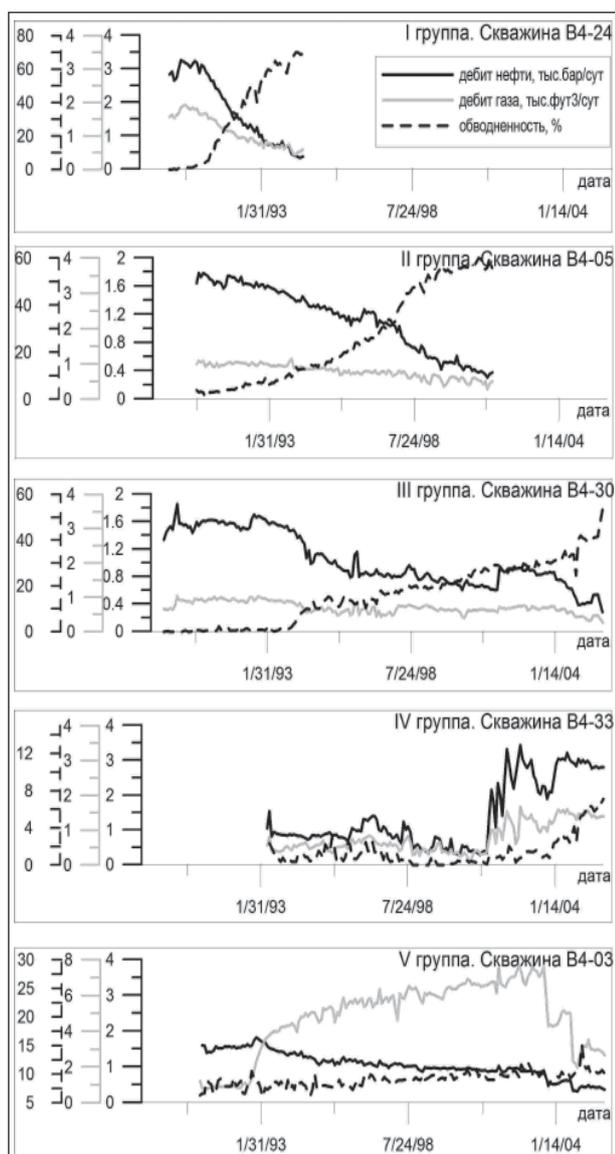


Рис. 3. Динамика показателей работы скважин

увеличение дебитов нефти до уровня 90 тыс. бар./мес. Обводненность продукции скважин не превышает 10%. Средняя накопленная добыча нефти одной скважины составляет 9,8 млн бар. (от 6,2 до 14,4 млн бар.). Средняя добыча нефти одной скважины в сутки изменяется от 1,2 до 2,4 тыс. бар./сут., в среднем для группы — 1,8 тыс. бар./сут. Динамика годовых показателей разработки типичной скважины этой группы показаны на рис. 3.

Группа V. Характеризуются резким увеличением дебитов газа от начальных 50 до 150–200 тыс. фут.<sup>3</sup>/мес., дебиты нефти рассматриваемой группы изменяются за время работы скважин от 50–100 до 10–20 тыс. бар./мес. (к 01.11.2005 г.). Обводненность продукции скважин не превышает 10%. Средняя накопленная добыча нефти

одной скважины составляет 4,5 млн бар. (от 1,6 до 7,7 млн бар.). Средняя добыча нефти одной скважины в сутки изменяется от 0,5 до 3,2 тыс. бар./сут., в среднем для группы — 1,2 тыс. бар./сут. Динамика годовых показателей разработки типичной скважины этой группы показаны на рис. 3.

Анализ зависимости накопленной добычи нефти от числа дней работы скважины (рис. 4) приводит к выводу, что высокие начальные дебиты нефти приводят к быстрому обводнению продукции скважин и ее закрытию, при этом накопленная добыча нефти таких скважин не превышает в большинстве случаев 5 млн бар. (скважины I группы). Наибольшие накопленные отборы нефти получены в скважинах III группы (10–19 млн бар.). Следовательно, необходимо ограничивать начальные дебиты скважин на уровне 40–60 тыс. бар./мес., обеспечивая таким образом большую продолжительность стабильного периода работы скважины, как следствие — большие накопленные отборы нефти. Также необходимо четко регулировать уровень ГФ продукции скважин. Именно высоким ГФ объясняются малые накопленные дебиты скважин V группы. Следует обратить внимание на то, что скважины, проработавшие меньше половины изучаемого периода, в данном анализе не учитывались.

Выполненный анализ разработки и выработки запасов месторождения Эль-Боури позволил сформулировать ряд рекомендуемых мероприятий для дальнейшей эксплуатации месторождения. Концепция дальнейшей разработки месторождения Эль-Боури строится на основных принципах:

- 1) разбуривание западной части структуры;
- 2) бурение вертикальных (вдоль разломов) и горизонтальных многоствольных добывающих скважин;
- 3) применение гидроразрыва пласта для интенсификации притока нефти в добывающих скважинах, расположенных на тектонически не нарушенной территории;
- 4) в целях увеличения продуктивности добывающих скважин — проведение глубокопроникающих солянокислотных обработок с гидроразрывом пласта.

Система разработки нефтяной части газо-нефтяной залежи предусматривает использование смешанного режима залежи и вытеснение нефти контурной водой и газом газовой шапки. При этом скважины следует располагать по равномерной сетке и перфорировать в них

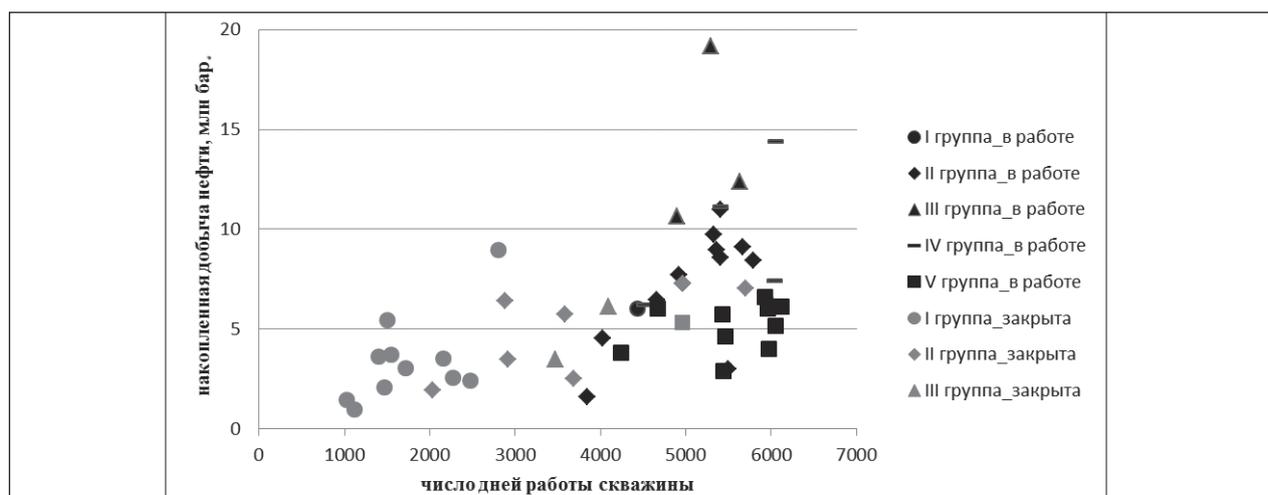


Рис. 4. Зависимость накопленной добычи нефти скважины от числа дней работы скважины

лишь часть нефтенасыщенной толщины со значительным отступлением от водонефтяного

и газоводного контактов во избежание конусообразований.

T. S. Zinovkina, and A. S. Akran

### Analysis of Performance and Well Stock of El-Bouri Oil Field

*The main results of analysis of El-Bouri oil field development are presented. The wells were divided into 5 groups according to dynamics of oil, gas and water withdrawal. The relationship between cumulative oil production for wells of each group and length of their exploitation was built. From the results of analysis of this relationship records of wells' operation were specified, which provide the most effective operation of wells. The performed analysis allowed to state a number of recommended procedures for further El-Bouri oil field exploitation.*

**Key words:** El-Bouri oil field, analysis of records of oil wells' operation, performance characteristics of oil field development.

## Вниманию специалистов!

Б. П. Туманян

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

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

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

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

## Возможность удаления жидкостных скоплений из пониженных участков трубопровода методом продувки

Е. С. Потапенко  
ООО «Газпром трансгаз Ставрополь»

*Статья посвящена предотвращению гидратообразований при эксплуатации магистральных газопроводов, особенно при транспортировке газа, содержащего тяжелые углеводородные фракции. Описано экспериментальное исследование возможности использования энергии газового потока для выноса из газопровода жидкостных скоплений.*

**Ключевые слова:** гидратные пробки, гидратообразование, очистка трубопроводов, экспериментальное исследование, продувка.

В настоящее время довольно актуальной проблемой в области транспортировки газа является гидратообразование и борьба с ним.

В процессе транспортирования природного газа в пониженных участках трубопровода, при снижении температуры грунта и повышении давления, образуются жидкостные скопления. Данный процесс приводит к возникновению гидратных пробок, снижающих пропускную способность трубопровода, а подвижные «слаги», представляют угрозу установленному оборудованию на трубопроводе. При определенных скоростях газового потока жидкостное скопление приводится в движение, что может привести к нарушению режимов работы газопровода. В настоящее время решение данной проблемы стоит весьма остро, несмотря на то, что она достаточно

известна [1–3], должного научного анализа получено не было. Выполненная работа посвящена изучению безопасного удаления жидкостных скоплений из пониженных участков трубопровода методом продувки.

Для разработки методики выноса скоплений, выполнены экспериментальные исследования. Автором разработана экспериментальная установка (рис. 1).

Данная установка состоит из воздуходувки 1, прозрачного трубопровода 2, газового счетчика 3, подключенного к компьютеру 4, прозрачного мерного цилиндра для исследуемой жидкости 5 с краном 11, а также системы пониженного участка трубопровода 6, устройства регулирования расхода газа кранами 9 и 10, емкостью для приема

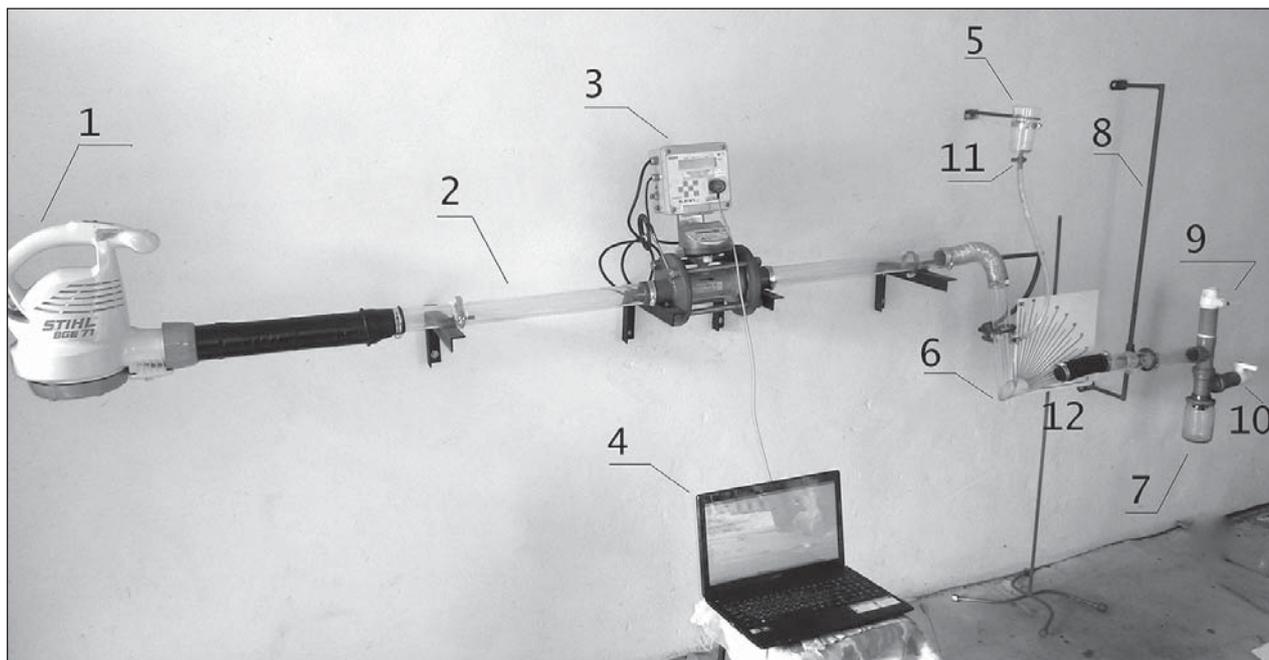


Рис. 1. Экспериментальная установка

**Характеристики исследуемых жидкостей**

Вид жидкости	Плотность, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость, $\eta$ , сСт (мм <sup>2</sup> /с <sup>2</sup> )
Авиационное масло	860	10
Вода	1000	1
Глицерин	1260	30
Дизельное топливо	860	5

жидкости 7, устройства для регулирования угла наклона  $\alpha$  к горизонту 8 и угломера 12.

Принцип работы установки: воздух нагнетается воздуходувкой 1 в трубопровод 2. Объемный расход воздуха (газа) учитывает газовый счетчик 3 с помощью компьютера. На компьютере 4 установлено специальное программное обеспечение, позволяющее пересчитывать объемный расход в массовый и рассчитывать скорость потока. В систему 6 из присоединенного устройства 5 поступает исследуемая жидкость. Поступившая жидкость остается в прозрачном трубопроводе. Он расположен под определенным углом наклона  $\alpha$  к горизонту, который измеряется угломером по типу транспортира. При помощи кранов 9 и 10 регулируется скорость газового потока в трубопроводе установки. При полностью открытом кране 9 скорость газа в установке 11 м/с, а при открытых 9 и 10 кранах — 18 м/с. Угол наклона  $\alpha$  к горизонту изменяется устройством 8.

Прозрачность всей системы трубопроводов позволяет отслеживать поведение жидкостного скопления в трубопроводе при различных условиях, а именно: угле наклона  $\alpha$ , свойствах самой жидкости, различных скоростях воздуха (газа).

Эксперименты проводились в нормальных условиях при температуре окружающей среды 20°C, атмосферном давлении 730 мм рт. ст. (101,3 кПа), что дает основание делать достоверные выводы.

Для постановки эксперимента автором использованы четыре вида жидкости: вода, дизельное топливо, глицерин и авиационное масло. Они различны по физико-химическому составу. Для наглядности эксперимента все жидкости были окрашены в различные цвета: вода приобрела розовый цвет после добавления к ней перманганата калия (марганцовки), глицерин — зеленый после добавления бриллиантовой зелени, а дизельное топливо и авиационное масло имеют естественный желтый и темно-желтый цвет, соответственно.

Каждая из исследуемых жидкостей характеризуется плотностью и вязкостью, отличной друг от друга (таблица).

Во всех экспериментах были применены одни и те же углы наклона: 2, 4, 6, 8 и 10°. При каждом угле наклона для каждого вида жидкости было определена скорость воздуха, при которой происходит вынос жидкостного скопления. Эксперимент для каждого угла и для каждой жидкости проводился 5 раз, затем вычислялось усредненное значение скорости выноса.

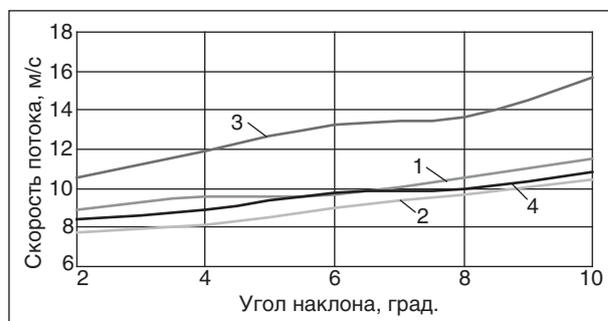
По данным эксперимента построен график зависимости скорости выноса от угла наклона восходящего участка трубопровода для каждого вида жидкости (рис. 2.).

На графике представлена зависимость: с ростом угла наклона к горизонту  $\alpha$  прямо пропорционально возрастают скорости выноса жидкости. В зависимости от физико-химических свойств каждой жидкости начальная скорость выноса различна.

Так, например, при одном и том же угле наклона  $\alpha$ , равном 2, минимальная скорость выноса наблюдается у дизельного топлива ( $\rho = 860$  кг/м<sup>3</sup>; скорость выноса  $v = 7,8$  м/с); при этом же угле наклона авиационное масло с равнозначной плотностью характеризуется скоростью выноса  $v = 8,2$  м/с; на то, чтобы вынести воду с плотностью 1000 кг/м<sup>3</sup>, требуется  $v = 9,6$  м/с; наконец, самым «трудновыносимым» является глицерин ( $\rho = 1260$  кг/м<sup>3</sup>;  $v = 11,6$  м/с).

На графике отражено равномерное возрастание углов наклона к горизонту, а также соответствующие им скорости выноса жидкостей. Единственная жидкость, разительно отличающаяся от других, — это глицерин. На его перемещение из трубы восходящего потока требуется наибольшая скорость выноса. Это объясняется его большей плотностью и вязкостью по сравнению с другими жидкостями.

Математически, при помощи программы MS Excel, получены функции зависимости ско-



**Рис. 2. Характеристики влияния угла наклона на скорость потока газа: 1 — вода; 2 — дизельное топливо; 3 — глицерин; 4 — авиационное масло**

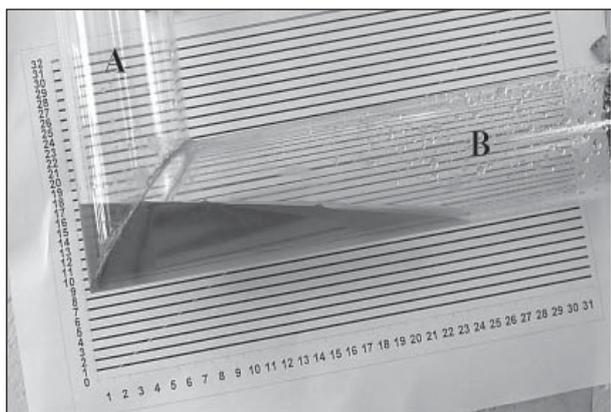


Рис. 3. Первоначальное положение – скорость газа равна нулю

рости выноса от угла наклона для каждого вида жидкости:

- вода  $f(x) = -0,0042x^4 + 0,1075x^3 - 0,9306x^2 + 3,3984x + 5,0289$ ;

- дизельное топливо  $f(x) = 0,0023x^4 - 0,0558x^3 + 0,4864x^2 - 13,955x + 8,96$ ;

- глицерин  $f(x) = 0,0092x^4 - 0,2046x^3 + 1,538x^2 - 3,9409x + 13,798$ ;

- авиационное масло  $f(x) = 0,0059x^4 - 0,14x^3 + 1,1436x^2 - 3,4088x + 11,65$ .

Для того чтобы понять, как ведет себя жидкостное скопление при различных скоростях газового потока проведем следующий эксперимент. В пониженный участок трубопровода б заливается жидкость, объемом 100 мл. Условно разделим пониженный участок трубопровода на нисходящий участок (А) и восходящий (В).

Жидкостное скопление представляет собой воду, подкрашенную марганцовкой. Угол между восходящим участком трубопровода и линией горизонта  $\alpha$  равен  $10^\circ$ .

Включаем воздуходувку 1. Кранами 9 и 10 изменяем скорость потока воздуха в трубопро-

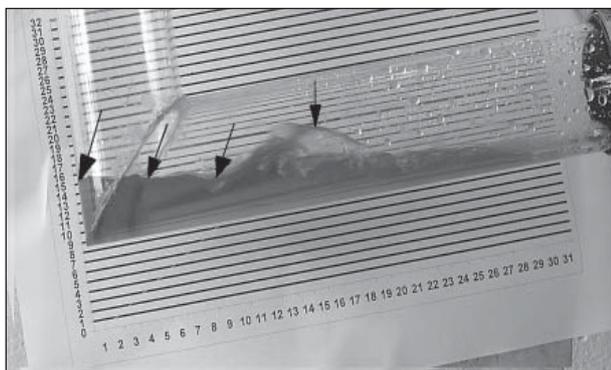


Рис. 4. Положение жидкости при скорости газа 3,89 м/с

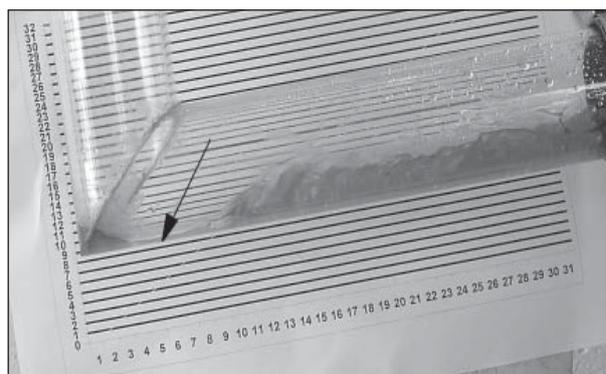


Рис. 5. Смещение скопления

воде. Счетчик газа 3 совместно с компьютером 4 рассчитывают скорость потока газа. Фотоаппарат фиксируются различные положения жидкостного скопления при различных скоростях потока воздуха. Для более точного определения положения жидкости при различной скорости газа позади пониженного участка трубопровода расположена шкала, параллельная участкам трубопровода.

Первоначальное состояние — установка не включена, скорость потока воздуха равна нулю. Граница раздела газ (воздух) — жидкость параллельна линии горизонта, жидкость находится в состоянии покоя (рис. 3).

Включаем установку. Постепенно увеличиваем скорость газового потока. На поверхности жидкостного скопления наблюдаются волны. При увеличении скорости жидкостное скопление начинает совершать колебательные движения, то есть оно раскачивается. Скопление жидкости сместилось вдоль оси восходящего участка трубопровода, а граница поверхности жидкости в нисходящем участке трубопровода — на отметки 15 (в начальном положении 18) (рис. 4).

При скорости газа, равной 9,6 м/с, происходит смещение жидкостного скопления вдоль восходящего участка трубопровода и скопление, параллельное оси трубопровода (рис 5).

Вынос жидкостного скопления происходит при скорости газа, равной 10 м/с. При данной скорости потока для данного трубопровода, существование данного жидкостного скопления невозможно.

### Выводы

1. Экспериментальные исследования критической скорости газового потока, влияющей на вынос жидкостных скоплений.

2. Исследования показывают возможность очистки внутренней полости газопровода от

жидкостных скоплений, используя энергию струи транспортируемого газа.

3. Выявленные закономерности выноса жидкостных скоплений из пониженных участков трубопровода позволяют разработать методику

очистки внутренней полости методом продувки, что позволяет снизить эксплуатационные затраты на магистральных газопроводах и повысить их надежность. Это особенно эффективно для рельефных подводных морских газопроводов.

#### Литература

1. Селиверстов В. Г. Аналитические основы очистки полости и испытания газонефтепроводов. — М. ООО «ИРЦ Газпром», 2008. — 326 с.
2. Маргунов Г. Д., Коротаев Ю. П. Современное состояние и технический прогресс в области подготовки газа к дальнему транспорту // Газовая промышленность. — 1967. — №14. — С. 1–21.
3. Российская газовая энциклопедия. (Гл. редактор Р. Вяхирев). — М.: Большая российская энциклопедия, 2004. — 527 с.

Ye. S. Potapenko

#### The Possibility of Liquid Congestions Removal from a Depressed Sites of a Pipeline by Gas Stream Blowdown

*The article deals with prevention the problem of gas hydrate formation at the main gas pipelines, especially at transportation of the gas containing heavy hydrocarbon fractions. An experimental investigation on a possibility of gas stream energy utilization for carrying out liquid congestions from a gas pipeline is described.*

**Key words:** hydrate plugs, gas hydrate formation, hydrate plugs removal, experimental investigation, gas stream blowdown.

### 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.**