ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ СЕРВИСА

научный журнал

№ 1 (34) 2010

СОДЕРЖАНИЕ

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

А. Н. Асяев, В. Е. Емельянов, Е. А. Никитина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА СПИРТА И СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНОЙ ФРАКЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ БИОЭТАНОЛЬНОГО ТОПЛИВА Е85 3

И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе, Л. И. Ружинская

МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ 8

С. Л. Булавинов

МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА 11

Ю. Н. Киташев, Ю. Н. Карташев, А. И. Котов, А. Г. Поляков, Е. Г. Горлов

ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОКОНВЕРСИИ ОСТАТОЧНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ДОБАВОК 15

СТАНДАРТИЗАЦИЯ, СЕРТИФИКАЦИЯ, ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ

Б. П. Туманян, И. С. Старчевой

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ДОБРОВОЛЬНОЙ СЕРТИФИКАЦИИ «РЕЗЕРВУАРОСТРОЕНИЕ» 19

Главный редактор
М. Н. БУТКЕВИЧ

Редакционная коллегия:
В. Н. АЗАРОВ,
В. М. АРТЮШЕНКО,
А. И. БЕЛОВ,
Б. В. БОЙЦОВ,
В. А. ВАСИЛЬЕВА,
С. Г. ЕМЕЛЬЯНОВ,
Г. И. ЛАЗАРЕВ,
И. Н. ЛОГАЧЕВА,
Е. А. ЛУКАШЕВ
(зам. главного редактора),
Л. В. МОРОЗОВА,
А. В. ОЛЕЙНИК,
И. Э. ПАШКОВСКИЙ
Н. А. ПЛАТОНОВА,
Е. Ю. ПОЛИКАРПОВ,
А. В. ПУТИЛОВ,
К. Л. САМАРОВ,
А. В. СУВОРИНОВ,
Б. П. ТУМАНЯН,
Л. М. ЧЕРВЯКОВ,
В. С. ШУПЛЯКОВ

Редактор
Н. Н. ПЕТРУХИНА

Оформление и верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

ПРОБЛЕМЫ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ И УСЛУГ

В. Г. Спиркин, П. А. Тарарышкин, И. И. Ткачев

МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ПОМОЩЬЮ АМИНООКСИЭФИРОВ 23

ЭКСПЕРТИЗА, ДИАГНОСТИКА, НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ

К. И. Куприянова, Б. П. Сергиев, Н. А. Лукьяненко

К ВОПРОСУ СОЗДАНИЯ СИСТЕМЫ СОПРОВОЖДАЮЩЕЙ ДИАГНОСТИКИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ В УСЛОВИЯХ РАСШИРЕННЫХ РАМОК МЕЖДУ КАПИТАЛЬНЫМИ РЕМОНТАМИ..... 28

Э. А. Микаэлян, А. В. Коротков

ОБСЛЕДОВАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ..... 36

СЕРВИС, РЕМОНТ И ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБСЛУЖИВАНИЕ

В. И. Балаба

НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВЫЙ СЕРВИС НУЖДАЕТСЯ В САМОРЕГУЛИРОВАНИИ 44

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

С. В. Дейнеко

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ И ПОВЫШЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ МОДЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ 49

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

О. Н. Кулиш, С. А. Кужеватов, М. Н. Орлова, Е. В. Иванова, И. Ш. Глейзер

СОКРАЩЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА В АТМОСФЕРУ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ 55

Н. Н. Васильева, С. А. Гарелина, Н. Н. Климовский

ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ В ВОДОРОД И ДРУГИЕ ЛИКВИДНЫЕ ВЕЩЕСТВА 60

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

При перепечатке любых материалов ссылка на журнал «Теоретические и прикладные проблемы сервиса» обязательна.

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

Журнал зарегистрирован в Министерстве РФ по делам печати, телерадиовещания и средствам массовой коммуникации. Свидетельство о регистрации ПИ № 77-9918 от 10.10.2001 г.

ISSN 1815-218X

Подписной индекс в каталоге агентства «Роспечать» 46831

Материалы авторов не возвращаются.

Тираж 1000 экз.

© Журнал «Теоретические и прикладные проблемы сервиса», 2010

Исследование влияния качества спирта и состава углеводородной фракции на физико-химические и эксплуатационные показатели биоэтанольного топлива Е85

А. Н. Асяев, В. Е. Емельянов, Е. А. Никитина
ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», г. Москва

В настоящей статье рассмотрена проблема получения и применения топлив с содержанием этанола более 70%. Исследовано влияние характеристик и состава углеводородной фракции на испаряемость биоэтанольных топлив. Показано, что добавление этанола позволяет существенно увеличить детонационную стойкость топлива, причем наличие воды в спирте также ведет к повышению октанового числа. Установлена возможность получения биоэтанольных топлив из прямогонныхй фракций и этанола без очистки от примесей и абсолютирования.

Ключевые слова*:* биотоплива, биоэтанол, спирто-углеводородные композиции, испаряемость, детонационная стойкость.

Во всем мире растет интерес к использованию энергии, источником которой является растительное сырье. К таким видам энергии относят биогаз, биоэтанол и биодизельное топливо. Данная тенденция связана не только с дефицитом традиционных энергоресурсов, но и со стремлением защитить окружающую среду и улучшить экологическую обстановку. В развитых странах использование биотоплива рассматривается как возможность сокращения выбросов парниковых газов, а также как важный инструмент диверсификации энергетических ресурсов. В развивающихся странах применение биотоплив стимулирует развитие аграрного сектора и способствует созданию дополнительных рабочих мест. И для первых, и для вторых, использование биотоплива — это способ повышения уровня энергетической безопасности и независимости.

Некоторые страны активно проводят программы внедрения биотоплив, в основном за счет их введения в состав традиционного нефтяного топлива. В Европе производство и применение биотоплив регулируется Директивой 2003/30/ЕС. В результате выполнения этой директивы доля возобновляемых источников сырья в производстве топлив в Европе будет возрастать и в 2010 году составит 5,75%, а к 2020 — более 10%. Швеция до 2020 года планирует полностью отказаться от нефтяных моторных топлив и перевести транспорт на биотоплива. 23 апреля 2009 г. принята новая Директива Европейского парламента 2009/30/ЕС, посвященная вопросам сокращения вредных выбросов в атмосферу. Одним из главных аспектов, проходящим через всю политику Сообщества, является сокращение выбросов парниковых газов, значительный вклад в выделение которых вносит применение топлива на автомобильном транспорте. Директивой поставлена задача по снижению выбросов CO_2 легковыми автомобилями до уровня 120 г/км к 2012 году. Важно отметить, что мониторинг будет проводиться не только на стадии применения топлив, но и на этапах его производства. Решением этой проблемы является декарбонизация, т.е. обезуглероживание транспортного топлива.

Для решения поставленных задач за рубежом интенсивно ведутся работы по снижению расхода топлива автомобилями и развитию автомобильных технологий, обеспечивающих работу двигателя на топливах с высоким содержанием биокомпонентов: биоэтанола, биодизеля и др.

Применение спиртов в качестве моторных топлив и высокооктановых добавок известно с начала прошлого века, однако их широкое промышленное применение началось лишь в 80–90-е годы XX века. Наибольшее распространение биоэтанол получил в Бразилии и США, а из европейских стран – в Швеции. Хорошо известны такие преимущества этанола, как высокая детонационная стойкость и низкая токсичность.

Интерес к производству топливного этанола в России, помимо решения экологических проблем, связан с наличием свободных мощностей для его производства. В настоящее время спиртовая отрасль производит примерно 680 тыс. т этанола в год из растительного сырья. Это коли-

Табл. 1. **Физико-химические и эксплуатационные показатели углеводородных фракций**

Показатель	Регуляр-92	Изомеризат	Прямогонная фракция
Октановое число:			
по исследовательскому методу	92,0	81,5	62,6
по моторному методу	83,0	80,0	61,3
Плотность при 15°С, кг/м³	756	646	679
Объемная доля углеводородов:			
олефиновых	0,1	0,1	0
ароматических	41,6	4,0	2,8
парафиновых,	56,6	88,8	88,2
в том числе *i*-C_7	0,4	0,1	19,2
нафтеновых	1,7	7,1	9,0
Давление насыщенных паров, кПа	60,5	95	43
Фракционный состав: объем испарившегося бензина, %, при температуре:			
70°С	19	95	47
100°С	45	97	98
150°С	89	97	99
конец кипения, °С	195	117	118
остаток в колбе, % (по объему)	0,9	0	0
остаток и потери, % (по объему)	3	3	1

чество может быть удвоено, так как мощности предприятий загружены наполовину.

Топливный этанол может использоваться и как добавка к традиционному бензину, так и в качестве основного топлива. За рубежом применяют топлива с добавкой 5, 10 и 20% этанола, а также топлива с содержанием спирта 70% и выше.

Особый интерес представляет топливо Е85, содержащее 75–85% биоэтанола и 25–15% бензина. Указанное топливо намного экологичнее бензина, имеет высокую детонационную стойкость, более стабильно по сравнению с «газохолами». Во многих странах топливо Е85 пользуется государственной поддержкой, поэтому в среднем оно на 20–30% дешевле стандартного бензина.

Применение спиртов в составе автомобильных бензинов имеет ряд особенностей, которые связаны с низкой теплотой сгорания и высокой теплотой испарения этилового спирта. Это, в свою очередь, вызывает трудности при запуске двигателя и приводит к увеличению расхода топлива. В связи с этим эксплуатация автомобиля на топливе Е85 требует доработки двигателя.

Ведущие зарубежные автомобильные компании достаточно широко производят автомобили с гибкой топливной системой (Flexible Fuel Vehicle – FFV), которая позволяет использовать в качестве топлива традиционный нефтяной бензин или его смеси с этанолом в любом соотношении, в том числе топливо Е85.

Этанол оказывает существенное влияние на физико-химические и эксплуатационные показатели спиртовых топлив: испаряемость, октановое число, коррозионные свойства, фазовую стабильность и другие.

В России проведены широкие исследования и испытания, направленные на решение технических проблем, связанных с добавлением 5–10% биоэтанола в автомобильные бензины. Комплекс проведенных работ и многолетний зарубежный опыт позволяют сделать вывод о том, что технические проблемы, связанные с применением топлив с содержанием этанола до 10% — так называемых «газохолов» — могут быть успешно решены. Систематические исследования топлив, содержащих 70% спирта и более, в нашей стране не проводились, отсутствуют техническая документация и технология производства топлив с содержанием этанола более 10%.

Для улучшения низкотемпературного запуска и повышения приёмистости двигателя в топливо Е85 добавляют 25–15% углеводородных фракций или товарного бензина. С целью определения требований к качеству углеводородных фракций были проведены исследования влияния их состава на физико-химические и эксплуатационные показатели биоэтанольных топлив Е85: испаряемость и детонационную стойкость.

Табл. 2. **Физико-химические показатели качества спиртов**

Показатель	Требования ГОСТ Р 53200–2008	Этанол абсолютированный	Этанол обводненный
Объемная доля этилового спирта, %	92,1	99,8	96,2
Объемная доля метилового спирта, %	0,5	Отс.	0,05
Массовая доля воды, %	1,0	0,3	5,7
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см^3	5,0	0,4	0,2
Кислотность (в пересчете на уксусную кислоту), мг/дм^3 (% мас.)	56 (0,007)	6,6 (0,0008)	5,2 (0,0006)
pH	6,5-9,0	8,5	6,7
Содержание серы, ppm	0,003	Отс.	Отс.

Для исследования были выбраны фракции с различной детонационной стойкостью, углеводородным составом и испаряемостью: изомеризат, прямогонная фракция и товарный бензин Регуляр-92. Физико-химические и эксплуатационные показатели указанных углеводородных фракций представлены в табл. 1.

Также представляла интерес оценка влияния качества спирта и содержания в нем воды на физико-химические и эксплуатационные свойства получаемого топлива Е85. Объектом исследования были выбраны спирты, полученные из растительного сырья, отличающиеся содержанием воды — абсолютированный и обводненный. Физико-химические показатели спиртов представлены в табл. 2.

Для оценки влияния состава углеводородной фракции на показатели испаряемости биоэтанольных топлив были определены фракционный состав и давление насыщенных паров (ДНП) топливных композиций, приготовленных компаундированием углеводородных компонентов и абсолютированного спирта в различных концентрациях.

На рис. 1 и 2 представлена зависимость испаряемости — объемной доли выпаривания при 70°С (И70), и ДНП спирто-углеводородных композиций от массовой доли этанола.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что показатели испаряемости (И70 и ДНП) спирто-углеводородных композиций отличаются от расчетных значений. Видно, что происходит увеличение объемной доли выпаривания при 70°С и ДНП, причем максимум И70 наблюдается при концентрации этанола в топливе 5–20%. При содержании спирта 5–10% ДНП спирто-углеводородных композиций возрастает на 3–7 кПа. Неаддитивное поведение кривых испаряемости связано с образованием азеотропов, имеющих температуру кипения ниже 70°С: этанол–гексан (58°С); этанол–2,4-диметилпентан (65°С); этанол–3,3-диметилпентан (67°С); этанол–2-метилгексан (69°С); этанол-3-метилгексан (69°С); этанол-3-этилпентан (70°С). Высота пика зависит от состава исходной углеводородной фракции. Чем выше содержание компонентов, способных образовывать азеотропные смеси с этанолом, тем более выражен максимум. Так, наибольший прирост испаряемости имеет композиция, включающая прямогонную фракцию, которая содержит макси-

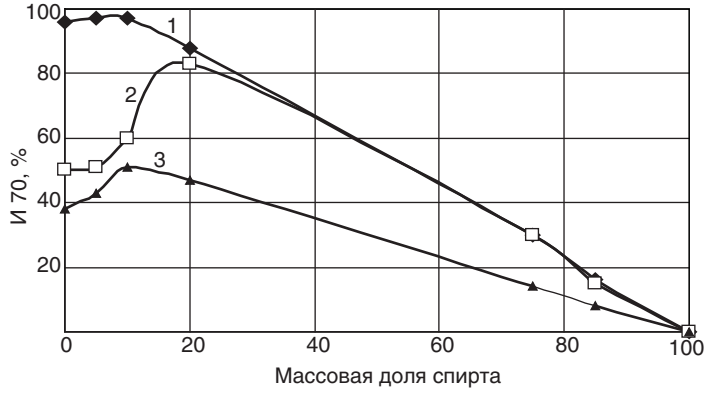


Рис. 1. **Зависимость объемной доли выпаривания при 70°С спиртоуглеводородных смесей от содержания этанола: 1 — изомеризат; 2 — прямогонная фракция; 3 — Регуляр-92**

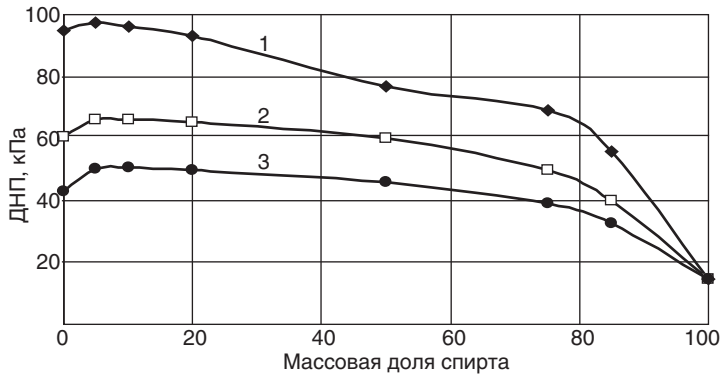


Рис. 2. **Зависимость ДНП спирто-углеводородных композиций от содержания этанола: 1 — изомеризат; 2 — Регуляр-92; 3 — прямогонная фракция**

мальное количество изопарафинов C_7, образующих низкокипящие азеотропы с этанолом. ДНП получаемого биоэтанольного топлива напрямую зависит от ДНП добавляемой углеводородной фракции. При дальнейшем увеличении концентрации этанола в смеси ДНП постепенно падает, стремясь к значению для чистого спирта.

Одним из важнейших эксплуатационных показателей автомобильных бензинов является детонационная стойкость. Известно, что введение этанола в бензин повышает его октановое число. Представляет интерес исследование детонационной стойкости спиртового топлива Е85, получаемого с добавлением различных углеводородных фракций.

По данным зарубежной литературы известно, что в топливо Е85 в зимний период добавляют 25% углеводородов, а в летний — 15%. На основе абсолютированного и обводненного спиртов (табл. 2) были приготовлены биоэтанольные топлива с добавлением 25 и 15% углеводородных компонентов, указанных в табл. 1.

Для полученных образцов биоэтанольных топлив были определены октановые числа по моторному и исследовательскому методам. Исследовательские октановые числа для всех образцов биоэтанольных топлив превышали 105 единиц. Результаты определения октановых чисел по моторному методу приведены в табл. 3.

Детонационная стойкость биоэтанольных топлив значительно превышает данный показатель для углеводородных базовых топлив, что обусловлено высоким октановым числом этанола. Наличие воды в спирте также повышает детонационную стойкость топлива. Это связано с охлаждением заряда рабочей смеси, цилиндра и его деталей. Вода непосредственно не участвует в процессе сгорания, но она имеет высокую теплоту испарения, и ее пары, обладая большой теплоемкостью, оказывают существенное влияние на скорость горения рабочей смеси, температуру и давление рабочего цикла. Вода снижает тепловые нагрузки двигателя и повышает коэффициент наполнения цилиндра.

В результате проведенных исследований показано, что характеристики и состав углеводородной фракции в значительной степени влияют на испаряемость топлива Е85. Октановое число углеводородной фракции в меньшей степени влияет на детонационные характеристики топлива Е85. Для получения топлива Е85 могут использоваться как товарные бензины, так и отдельные фракции.

Установлено, что наличие воды в спир-

Табл. 3. **Детонационная стойкость испытуемых образцов**

Углеводородный компонент	Октановое число по моторному методу								
	Без добавления этанола	Е75а*		Е75о**		Е85а*		Е85о**	
		Эксп.	Δ	Эксп.	Δ	Эксп.	Δ	Эксп.	Δ
Регуляр-92	83,0	90,0	–0,5	91,3	–0,4	90,4	–1,1	91,6	–1,3
Изомеризат	80,0	90,8	+1,0	91,5	+0,5	90,8	–0,3	91,7	–0,7
Прямогонная фракция	61,3	90,7	+5,6	91,1	+4,8	91,4	+3,2	94,0	+4,4

*а – абсолютированный этанол.

**о – обводненный этанол.

Δ – изменение экспериментального значения по отношению к расчетному.

те повышает октановое число топлива Е85. Следовательно, для производства указанных топлив может быть использован как абсолютированный, так и обводненный этиловый спирт. Таким образом, для получения топлива Е85 могут применяться прямогонная фракция и этанол без стадий очистки от примесей и абсолютирования.

A.N. Asyaev, V.E. Emelianov, E.A. Nikitina

Study on alcohol quality and composition of hydrocarbon fraction influence on physicochemical parameters and performance of bioethanol fuel E85

The present article deals with the problem of obtaining and using of fuel with ethanol content as high as 70%. The influence of parameters and composition of hydrocarbon fraction on bioethanol fuels vaporizability was researched. It was shown, that addition of ethanol helps to increase fuel antiknock value significantly. It should be noted, that water presence in alcohol also results in octane number improvement. The possibility of bioethanol fuel production from straight-run cuts and ethanol without purification and dehydration was put forward.

Keywords: biofuel, bioethanol, alcohol-hydrocarbon blend, vaporizability, antiknock value.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

Мембранное разделение жидких углеводородов

И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе, Л. И. Ружинская
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Институт проблем информатики (Украина)

На мембранной первапорационной установке из нестабильного газового конденсата были выделены широкие бензиновые (при 40°С) и дизельные (при 120°С) фракции. В обоих случаях давление в процессе разделения было атмосферным. Экспериментально доказано отсутствие наложения фракций. Показано, что при проведении процесса разделения происходит только перераспределение низко- и высокомолекулярных соединений и не протекают химические превращения.

Ключевые слова*:* мембрана, первапорация, газовая хроматография, разгонка, фракция, температура кипения.

Традиционные технологии переработки жидких углеводородов — нефти, газового конденсата, жидких продуктов пиролиза и т.д., в том числе и с применением современных аппаратов тонкой ректификации, не позволяют четко разделять светлую составляющую исходного сырья по причине содержания в ней компонентов, имеющих близкие температуры кипения. Кроме того, данные технологические установки весьма громоздки, энергоемки, опасны из-за высоких давлений и температур, требуют значительных эксплуатационных затрат, а также вызывают загрязнение окружающей среды*.

Первапорационное мембранное разделение лишено вышеперечисленных недостатков и позволяет при атмосферном давлении и сравнительно низких температурах выделять из любых жидких углеводородных смесей широкую бензиновую (при 40°С), керосиновую (при 60°С) и дизельную (при 120°С) фракции.

Целью данной работы было разделение нестабильного газового конденсата на экспериментальной мембранной первапорационной установке и проведение исследования полученных фракций с помощью фракционной разгонки и последующего газохроматографического анализа выделенных светлых фракций для определения их состава, а также качественного и количественного перераспределения в них низко- и высококипящих соединений. На рис. 1 представлена аппаратурно-технологическая схема экспериментальной первапорационной мембранной установки, работа которой осуществляется по следующей схеме. Из колбы 11 через загрузочный штуцер 3 и вентиль B_4 подается нестабильный газовый конденсат, который затем насосом 17 нагнетается в теплообменник 3, где нагревается до необходимой температуры и поступает в мембранный аппарат 1, из которого отбензиненное сырье выводится в колбу 11. В мембранном аппарате из смеси извлекается требуемая фракция углеводородов, которая в виде паров поступает в холодильники-конденсаторы 5 и 6 и затем собирается в колбах 12 и 13. Для интенсификации процесса первапорации применяются нагреватели 9, 10 и компрессоры 19 и 20. Для извлечения дизельной фракции отбензиненное сырье из колбы 11 насосом 17 через вентиль B_3 подается в колбу 14, из которой насосом 18 прокачивается через теплообменник 4 и направляется во второй мембранный аппарат 2. Далее процесс происходит в последовательности, описанной выше. Для вывода из колбы 14 остатков углеводородной смеси – масляных компонентов – используются насос 18, вентиль B_5 и штуцер выгрузки В.

Процесс разделения проводили при атмосферном давлении; температура выделения бензиновой фракции составляет 40°С, дизельной — 120°С. В качестве материала мембран использовалась полимерная композиция на основе синтетического каучука, которая была предварительно подвергнута определенной физико-химической обработке для создания активного поверхностного слоя. Для выделения бензиновой и дизельной фракций применялись два различных типа полимерных мембран. В табл. 1 представлены результаты определения фракционного состава исходного сырья и выделенных бензиновой и дизельной фракций.

Очевидно, что бензиновая фракция была выделена полностью при температуре мембранного разделения 40°С и атмосферном давлении, а при температуре 120°С была полностью отделена дизельная фракция. На рис. 2 приведены аппроксимированные кривые газохроматографических

*Membranes For Gas Separation // Chemical & Engineering News. – October 3. 2005. — Vol. 83. — № 40. — P. 49–57.

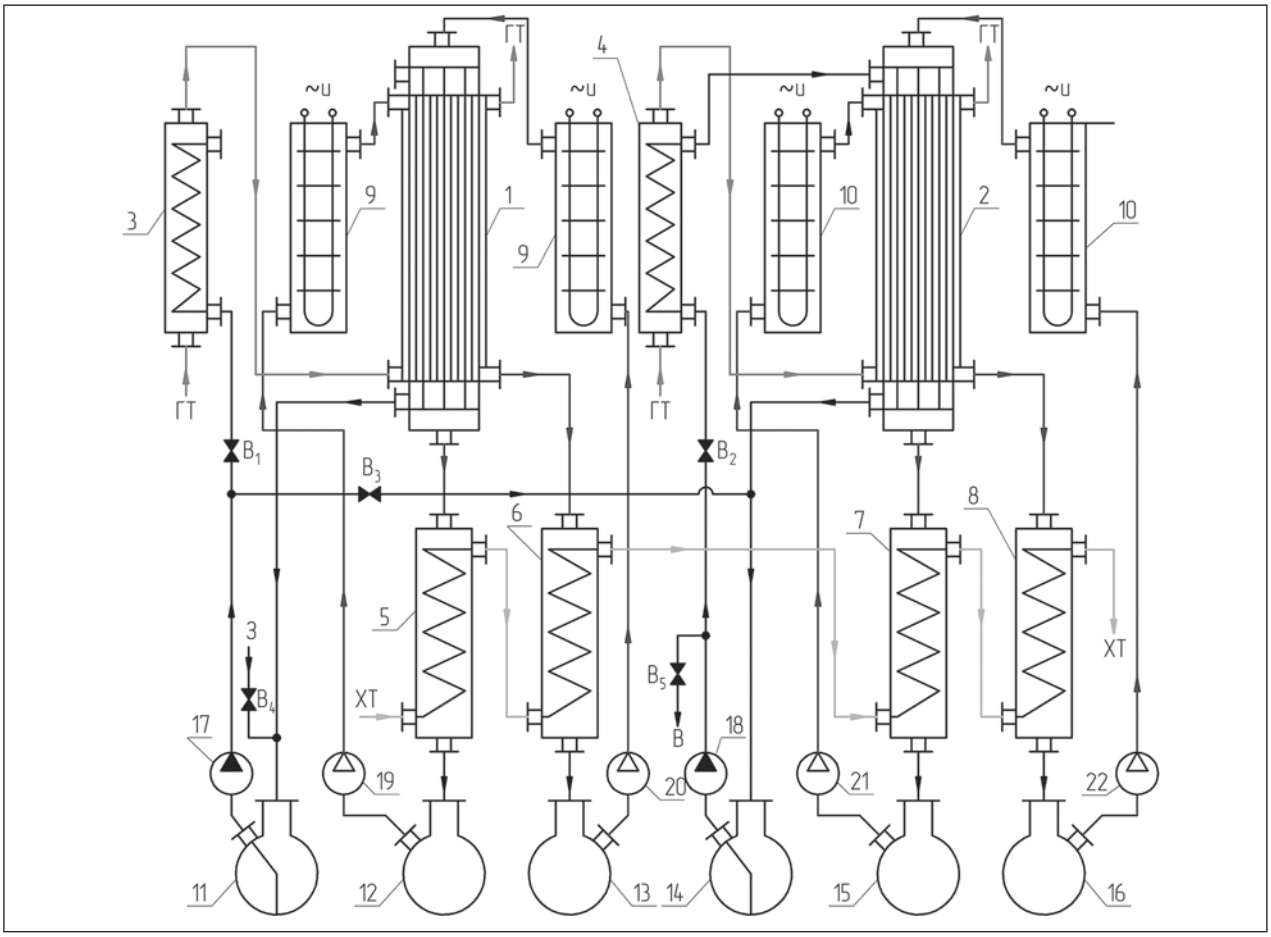


Рис. 1. **Аппаратурно-технологическая схема экспериментальной первапорационной мембранной установки**

спектров* сырья, а также бензиновой и дизельной фракций. Кривая 1 соответствует исходному газовому конденсату. Ее симметричность указывает на примерно равное содержание в нем низко- и высокомолекулярных соединений. Это подтверждается компьютерной обработкой газохроматографических спектров, в результате которой был получен количественный состав исследуемых образцов. Результаты этого анализа приведены в табл. 2. Внешний вид газохроматографической кривой для бензиновой фракции (рис. 2, кривая 2) существенно отличается от кривой для газового конденсата. Пик этой кривой сдвигается в сторону меньшего времени удерживания, что соответствует снижению до минимума содержания высокомолекулярных соединений. Этот факт подтверждается компьютерной обработкой. Таким образом, в бензиновой фракции после мембранного разделения преобладают низкомолекулярные соединения. Противоположная картина наблюдается при исследовании

* Газохроматографические анализы были проведены в Институте ядерных исследований (Израиль).

Табл. 1. **Определение фракционного газового конденсата ГАТ «Черноморнефтегаз» и выделенных из него бензиновой и дизельной фракций по ГОСТ 2177-99**

Отгоняется, % об.	Температура выкипания, °С		
	Исходный газовый конденсат	Бензиновая фракция	Дизельная фракция
н.к.	79	77	199
10	104	90	228
20	112	99	236
30	120	104	238
40	139	110	245
50	149	117	230
60	160	129	256
70	179	135	265
80	210	148	276
90	290	171	300
к.к.	350	214	(96%) 330
Остаток + потери	3,0%	2,5%	
Остаток в колбе	1,0%	1,2%	

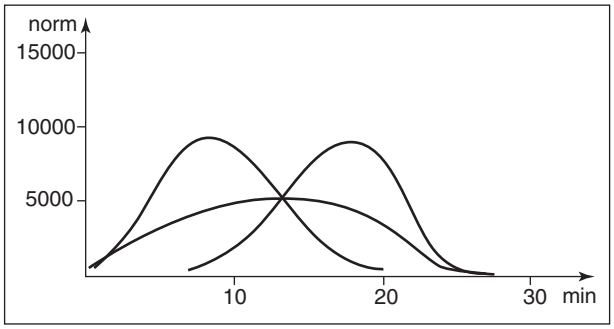


Рис. 1. **Аппроксимация газохроматографических спектров (C_6–C_{26})**

образца выделенной дизельной фракции (рис. 2, кривая 3). Максимум кривой в этом случае смещен в сторону большего времени удерживания, что свидетельствует о содержании соединений с более высоким содержанием углерода. Это подтверждают данные компьютерной обработки. В табл. 2 представлены количественный состав и плотность исследованных образцов.

Полученные экспериментальные результаты однозначно подтверждают возможность выделения с помощью первапорационного мембранного разделения четко ограниченных температурами начала и конца кипения светлых фракций из различного сырья. Значительным преимуществом данного процесса является отсутствие наложения фракций. Кроме того, низкие температуры проведения процесса исключают образование продуктов окисления.

Табл. 2. **Количественный состав высоко- и низкомолекулярных углеводородов в исследуемых образцах**

Показатель	Исходная смесь	Бензиновая фракция	Дизельная фракция
Содержание C_6–C_{10}, %	44	92	10
Содержание C_{11}–C_{26}, %	56	8	90
ρ, кг/м³	783,7	740,0	814,0

Указанные выше факты подтверждают преимущество мембранного разделения по сравнению с традиционными методами и указывают на большие перспективы применения данной технологии в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

I.A. Burtnaya, O.O. Gachechiladze, L.I. Ruzhinskaya

Membrane Separation of Liquid Hydrocarbons

Wide gasoline (separation at 40°C) and diesel (separation at 120°C) fractions were recovered from unstable gas condensate at membrane pervaporation unit. In either case process pressure was atmospheric. It is shown by experiments, that cuts overlapping didn't take place. It is also demonstrated, that chemical reactions didn't occur at the separation process and only redistribution of low and high molecular weight compounds took place.

Keywords: membrane, pervaporation, gas chromatography, distillation, fraction, boiling temperature.

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.

Мембранная технология для переработки и утилизации попутного нефтяного газа

С. Л. Булавинов
ЗАО «Газоразделительные Системы»

В статье рассматривается принципиально новая мембрана Carbo PEEK, которая лишена таких недостатков существующих мембран, как необходимость предварительной подготовки газа для удаления химически агрессивных или легко конденсируемых компонентов. Рассмотрены основные области применения установок мембранного разделения.

Ключевые слова*:* извлечение водорода, концентрирование водорода, подготовка попутного нефтяного газа, мембранная технология, мембранные установки для извлечения азота, половолоконная мембрана, разделение воздуха, газоразделение.

В настоящее время мембраны используются с целью очистки природного и попутного нефтяного газа (ПНГ) для выделения из них кислых примесей (CO_2 и H_2S) и обеспечения соответствия газа требованиям для транспортировки по газопроводам. Мембраны используются также в процессах добычи нефти третичными методами для отделения углекислого газа от метана и повторной закачки CO_2 в пласт. Газы часто содержат химически агрессивные или легко конденсируемые компоненты, снижающие производительность мембран и степень утилизации ПНГ. Для удаления этих компонентов или поддержания их концентрации ниже критической для работоспособности мембран требуется дорогостоящая предварительная подготовка, что ограничивает сферу применения традиционных мембран при утилизации ПНГ и очистке природного газа, приводит к их функциональной усложненности, а также повышает эксплуатационные затраты. Кроме того, существующие мембраны для удаления кислых компонентов при утилизации ПНГ концентрируют тяжелые углеводороды в ретентате, что может привести к их конденсации в объёме мембранного элемента. В данной работе рассматривается принципиально новая мембрана Carbo PEEK, которая лишена вышеперечисленных недостатков.

Среди существующих методов разделения газов мембранная технология является самой молодой. К ее преимуществам относятся, прежде всего низкая капиталоемкость и отсутствие движущихся деталей, что исключает необходимость в обслуживании. Модульная схема мембранной установки позволяет легко перенастраивать процесс в ручном или автоматическом режиме при изменении технологических параметров — состава, расхода — что является обычным явлением в процессе эксплуатации. Кроме того, модульная схема позволяет проектировать и поставлять установки любой необходимой производительности от десятков до сотен тысяч кубических метров газа в час.

На сегодняшний день в России и странах СНГ успешно работают компании, занимающиеся разработкой и производством установок промышленного газоразделения. Ведущей компанией в области некриогенного газоразделения является компания ГРАСИС, которая производит и поставляет, в частности, мембранные установки выделения азота для различных отраслей промышленности: добычи, транспорта, хранения и переработки нефти и газа; нефтехимических и химических предприятий; объектов хранения и переработки продуктов питания; металлургии; фармацевтики и др.

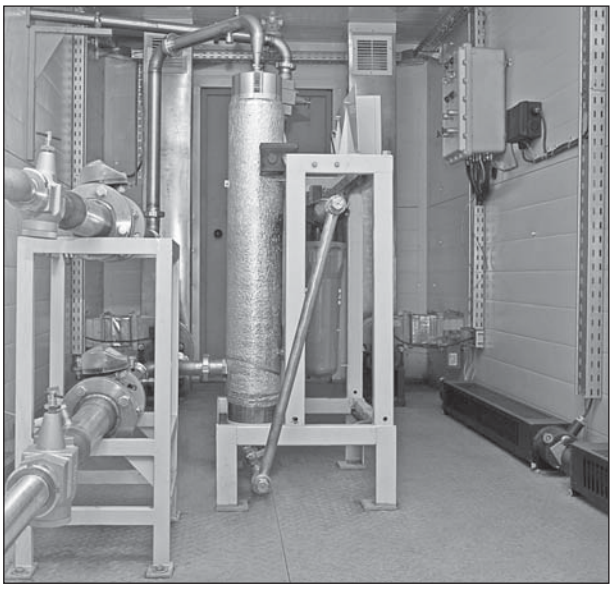


Рис. 1. **Мембранная установка подготовки попутного нефтяного газа**

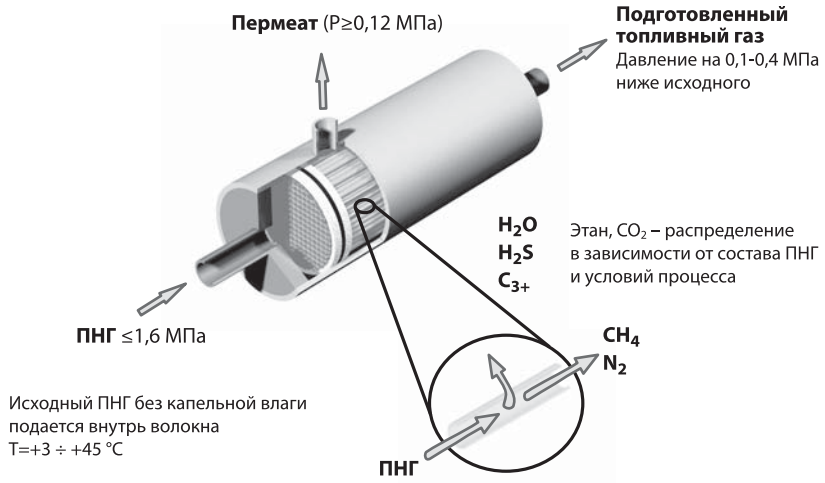


Рис. 2. **Схема распределения газовых потоков в мембранном модуле**

Мощность установок мембранного разделения изменяется в широких пределах от 50 до 5000 нм³/ч азота с чистотой от 90 до 99,95%.

Мембранные установки могут использоваться также для выделения водорода из различных водородсодержащих потоков на химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятиях. Установки имеют производительность по исходному газу до 50000 нм³/ч и характеризуются чистотой производимого водорода до 99,5%.

Для проведения мембранного разделения углеводородных газовых смесей в настоящее время разработана уникальная технология CarboPEEK. К областям применения мембран CarboPEEK прежде всего относится выделение метановой фракции из попутного газа, извлечение ценных углеводородов из отходящих потоков нефтехимических производств.

На рис. 1 представлен общий вид мембранной установки подготовки попутного нефтяного газа.

Указанные мембраны отличаются высокой химической устойчивостью и эффективностью при разделении потоков природного газа: процесс мембранного газоразделения фактически оптимизируется по мере увеличения концентрации тяжелых углеводородов без негативного влияния конденсации жидкости. На рис. 2 приведена схема распределения газовых потоков в мембранном модуле.

Технология мембранного разделения активно внедряется по нескольким направлениям в рамках подготовки природного газа. Регулирование точки росы природного газа по углеводородам, подготовка топливного газа для использования в генераторах электроэнергии, а также выделение углеводородов из отходящих потоков нефтехимии и нефтепереработки стали первыми направлениями разработки и внедрения мембранной технологии. На рис. 3 приведена напорная схема подготовки попутного нефтяного газа.

Мембранное разделение углеводородных газовых смесей представляет собой базовый процесс, который может использоваться в различных целях.

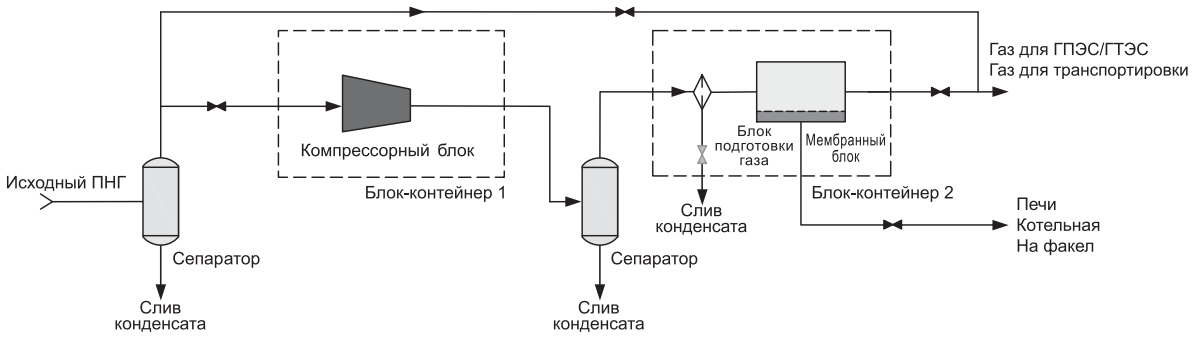


Рис. 3. **Напорная схема подготовки попутного нефтяного газа**

Табл. 1. **Пример подготовки топливного газа для ГПЭС**

Показатель	Входящий поток	Ретентат — «сухая» фракция	Пермеат — «жирная» фракция	Извлечение, %
Расход, м³/ч	5000	3000	2000	–
Давление, МПа	1	0,9	0,12	–
Температура, °С	20	15	20	–
Молекулярная масса	23,43	19,95	28,64	–
Концентрация, % мол.:				
метана	72,27	82,53	56,90	91,5
азота	2,47	3,62	0,75	31,5
углекислого газа	4,15	3,43	5,24	50,5
этана	7,58	4,92	11,57	61,0
пропана	8,51	3,92	15,39	72,3
бутанов	3,57	1,33	6,92	77,6
пентанов	0,92	0,18	2,02	88
гексана	0,40	0,057	0,91	91,5
воды	0,13	0,016	0,30	92,5
Метановое число	53,7	70,7	21	–
Низшая теплота сгорания, МДж/м³	42,5	36,2	51,9	–
Число Воббе (высшее), МДж/м³	52,6	48,6	58,3	–
Относительная плотность	0,802	0,688	0,97	–
Содержание C_{4+}, % мол.	4,89	1,56	9,87	–

Во-первых, это подготовка топливного газа перед генератором электроэнергии с турбо- или поршневым приводом. Мембрана обеспечивает достижение метанового числа в соответствии с требованиями поставщика генератора, что, в свою очередь, обеспечивает соответствующую производительность генератора по электроэнергии. В табл. 1 представлены данные работы мембранной установки при подготовке топливного газа для газопоршневых электростанций.

Во-вторых, мембраны используются для регулирования точки росы природного газа по углеводородам в процессе разработки месторождений нефти и газа, подготовки газа к транс-

Табл. 2. **Пример осушки газа на ГПС**

Показатель	Входящий поток	Ретентат — «сухая» фракция	Пермеат — «жирная» фракция	Извлечение, %
Расход, м³/ч	17360	13890	3470	–
Давление, МПа	3,1	2,9	0,14	–
Температура, °С	25	25	25	–
Молекулярная масса	21,74	20	28,69	–
Концентрация, % мол.:				
метан	79,89	84,29	62,31	15,6
азот	3,01	3,62	0,59	3,9
углекислый газ	0,62	0,25	208	67,2
кислород	0,35	0,39	0,18	10,5
этан	4,28	3,56	7,12	33,3
пропан	6	4,35	12,6	42,0
бутаны	4,25	2,80	9,98	47,0
пентаны	1,16	0,55	3,50	60,4
гексан	0,33	0,12	1,10	66,0
вода	0,11	0,006	0,52	95,4
Температура точки росы по углеводородам (при 1,5 МПа), °С	+25	–5,0	–	–
Температура точки росы по влаге (при 1,5 МПа), °С	+25	–24	–	–

Табл. 3. **Пример подготовки сероводородсодержащего газа для использования в качестве топлива**

Показатель	Входящий поток	Ретентат — «сухая» фракция	Пермеат — «жирная» фракция	Извлечение, %
Расход, м³/ч	3300	2000	1300	–
Давление, МПа	1,2	1,15	0,14	–
Температура, °С	25	25	25	–
Молекулярная масса	29,27	24,96	35,75	–
Концентрация, % мол.:				
метана	41,3	51,7	25,7	25
азота	9,7	15,2	1,6	6,6
углекислого газа	0,74	0,19	1,55	84,3
этана	20,9	18,3	24,8	47,4
пропана	18,7	12,3	28,3	60,5
бутанов	6,1	1,9	12,4	80,9
пентанов	1,1	0,20	2,4	85,8
гексана	0,26	0,02	0,60	92,6
воды	0,15	0,005	0,38	99,3
сероводорода	0,87	0,025	2,14	98,3
Метановое число	43	55	–	–
Низшая теплота сгорания, МДж/м³	51,8	41,9	–	–
Число Воббе (высшее), МДж/м³	57,2	50	–	–
Относительная плотность	1,004	0,859	–	–
Содержание C_{4+}, % мол.	7,5	2,1	–	–

портированию по трубопроводам. Одновременно мембрана CarboPEEK обеспечивает снижение точки росы по воде, поэтому не требуется введение в схему дополнительного блока осушки. В табл. 2 приведен пример осушки газа на газоперекачивающей станции.

Возможным направлением применения мембранных сепараторов является выделение углеводородов из технологических потоков на нефтехимических и газоперерабатывающих заводах, например, отделение пропилена из отходящего газа на установках производства пропилена и полипропилена, улавливание этилена из отходящих потоков производства этилена и полиэтилена, выделение фракций C_{3+} или углеводородных газов, образующихся в процессах полимеризации, риформинга, крекинга, гидроочистки и др. В настоящее время на многих предприятиях вышеперечисленные ценные компоненты не улавливаются, т.к. их отделение традиционными методами требует серьезных капитальных затрат.

Кроме того, мембранная технология применяется для переработки сероводородсодержащих газовых смесей, в частности при подготовке газа для его использования в качестве топлива в энергетике в газопоршневых (ГПЭС) и газотурбинных электростанциях (ГТЭС), в печах для подогрева нефти и в котельных. Содержание сероводорода в газе, поступающем на подготовку, может достигать 2,0–3,5% об. В табл. 3. представлен пример работы мембраной установки при подготовке сероводородсодержащего газа для использования последнего в качестве топлива.

Таким образом, высокая химическая устойчивость, эффективность разделения смесей, возможность извлечения ценных компонентов из отходящих газов при помощи мембран CarboPEEK делают их перспективными для широкого применения в нефте- и газопереработке и нефтехимии.

S.L. Bulavinov

Membrane Technology for Associated Petroleum Gas Processing and Disposal

The present article is concerned with a principally new membrane Carbo PEEK, which doesn't have draw-backs of conventional membranes, such as necessity for gas pretreatment to remove chemically aggressive. The main application fields of membrane separation units are concerned.

Keywords: hydrogen recovery, hydrogen enrichment, associated petroleum gas treatment, membrane technology, membrane units for nitrogen recovery, hollow fiber membrane, air separation, gas separation.

Технология термоконверсии остаточного нефтяного сырья в присутствии органоминеральных наноструктурных добавок

Ю. Н. Киташев, Ю. Н. Карташев, А. И. Котов, А. Г. Поляков, Е. Г. Горлов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Приведено описание эффективной технологии переработки тяжелого нефтяного остаточного сырья в светлые нефтепродукты в присутствии наноструктурированных добавок на основе органоминеральных компонентов. Изучено модифицирующее воздействие нанодобавки на дисперсную наноструктуру нефтяного остатка, обеспечивающее высокий выход светлых нефтепродуктов и их высокое качество. Промышленное внедрение рассматриваемой технологии позволит решить проблему переработки тяжелых нефтяных остатков и расширить их сырьевую базу за счет использования тяжелой сернистой нефти.

Ключевые слова: наноструктура, нефтяные остатки, термоконверсия, нефтяные дисперсные системы.

Текущее состояние нефтеперерабатывающей промышленности РФ характеризуется относительно невысокой глубиной переработки нефти. Стандартный путь увеличения эффективности нефтепереработки за счет строительства установок гидрокрекинга или каталитического крекинга имеет ряд ограничений, к числу которых следует отнести высокие капитальные и эксплуатационные затраты. Альтернативным способом решения указанной проблемы является разработка технологических подходов по увеличению глубины переработки нефти на НПЗ, базирующихся на принципах нанотехнологии.

Нефтяные системы представляют собой уникальные объекты со сложной структурой. Значительный вклад в развитие этой области науки принадлежит З.И. Сюняеву, который ввел понятие «нефтяная дисперсная система» [1]. Новый подход позволил понять причины многих необъясненных экспериментальных и технологических эффектов, наблюдаемых в нефтепереработке. З.И. Сюняевым высказана [2] и экспериментально доказана идея о возможности регулирования свойств нефтяной дисперсной системы посредством внешних воздействий различной природы с целью получения определенных технологических результатов. При этом происходят фазовые переходы, а свойства нефтяной дисперсной системы меняются экстремально. Особенно заметно это проявляется при обработке тяжелого остаточного нефтяного сырья.

Благодаря современным исследованиям обнаружено большое количество наноструктурных компонентов в тяжелых нефтях и остатках. Одним из способов модифицирующего воздействия на дисперсную наносистему является введение твердых добавок. В качестве последних могут эффективно использоваться специально подготовленные твердые наноструктурированные органоминеральные добавки: горючие сланцы, природные и синтетические цеолиты или их смеси.

Горючие сланцы, как известно, являются полезными ископаемыми из группы твердых каустобиолитов и состоят из минеральной части, к которой относятся кальциты, доломит, гидрослюда, шпат и др. и органической части (кероген), которая составляет от 30 до 70% массы сланца.

В процессе приготовления органоминеральной добавки горючий сланец подвергается активирующей механической обработке путем измельчения на щековой мельнице, а затем на вибромельнице с отбором фракции с размером частиц менее 50 мкм. Размер пор минеральной части горючего сланца составляет от 0,3 до 5 нм, а величина удельной поверхности 200–400 м^2/г.

К цеолитам относят синтетические или природные алюмосиликаты определенного структурного типа, характеризующиеся заданным значением мольного отношения SiO_2/Al_2O_3. Все типы цеолитов также отличаются регулярной пористой структурой с размером пор 0,25–0,6 нм. Величина удельной поверхности может составлять до 2000 м^2/г. Размеры кристаллов природных и синтетических цеолитов обычно составляют несколько микрометров.

Подготовленная органоминеральная добавка вводится в дисперсную наносистему нефтяного остатка. Для достижения оптимальных результатов применяется метод ультразвукового кавитационного смешения в специальном аппарате, который обеспечивает максимальную гомогенизацию смеси и эффективное внедрение активированных частиц добавки в дисперсную наноструктуру.

Механизм воздействия органоминеральных добавок на дисперсную наносистему нефтяного

остатка может быть представлен следующим образом. Нагревание системы до температуры 420–450°С приводит к выделению из частиц горючего сланца органической составляющей, т.е. смолы и образованию уникальной пористой наноструктуры его минеральной части. При этом достигается двоякий эффект. Сланцевая смола способствует увеличению выхода светлых дистиллятов, которые адсорбированы в наноассоциатах молекул асфальтосмолистых веществ остатка. Пористая поверхность минеральной части, которая составляет от 200 до 2000 м^2/г, обладает повышенным сродством к тяжелым углеводородам и эффективно адсорбирует их из объема среды, при этом на внутренней поверхности нанопор начинается процесс их термического расщепления и конденсации.

В этот момент на внутренней поверхности пор минеральной части органоминеральной добавки образуется наноуглеродная трубка, которая удерживается внутри Ван-дер-Ваальсовыми силами. Современными исследованиями [3] показано, что образование и рост наноуглеродных трубок ускоряются металлами, прежде всего кобальтом или никелем. Как известно [4], указанные металлы, в особенности никель, в заметных количествах присутствуют в тяжелых нефтях и остатках их переработки. Концентрация никеля в мазуте тяжелой нефти может достигать 600–1000 ppm. Минеральная часть некоторых сланцев и природных цеолитов также содержит переходные металлы. Возможно, что именно никель и другие переходные металлы, содержащиеся в нефтяных остатках и минеральной части сланцев, являются природными катализаторами роста углеродных нанотрубок в порах минеральной части добавки.

Наиболее вероятным современным предположением о протекании роста наноуглеродных трубок является так называемый «механизм скутера», согласно которому атомы никелевого катализатора присоединяются к оборванным связям на открытых концах или краях трубки и, обегая ее по краю, способствуют захвату атомов углерода из объема и встраиванию их в стенку трубки [5]. Переход ионов никеля в каталитически активное металлическое состояние обеспечивается окружающей восстановительной средой, которая содержит углерод в составе кокса, водород и высокой температурой.

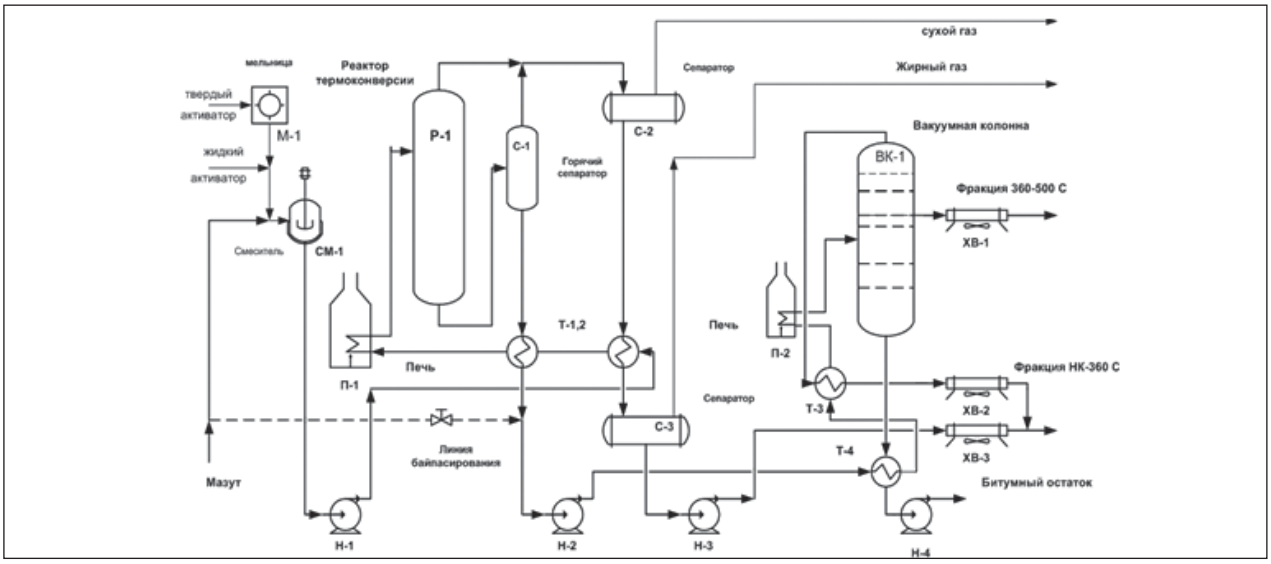
Одновременно происходит ассоциация отдельных атомов переходных металлов в нанокластеры, содержащие до нескольких десятков атомов на внутренней поверхности пор. Объединению нанокластеров в монослой препятствуют как низкая концентрация металлов, так и наличие в окружающей нефтяной дисперсной системе различного рода природных ПАВ, которые изолируют внешний периметр нанокластера металла. Как показали последние исследования, каталитическая активность нанокластеров металлов весьма высока, а при определенных значениях электронных «магических» чисел их состава она может быть и аномально высокой.

Таким образом, на внутренней поверхности пор минеральной части добавки фактически происходит «самосборка» высокоэффективного катализатора, активными компонентами которого являются изолированные нанокластеры переходных металлов. Заметим также, что никель, молибден и хром, прежде всего, являются активными катализаторами гидрирования и гидрогенолиза углеводородов, а также селективного расщепления серосодержащих соединений нефти. Наличие в среде сероводорода приводит к образованию еще более активных нанокластеров, включающих сульфиды никеля и молибдена.

В результате происходит гидрогенолиз и насыщение водородом разорванных углеродных связей более легких продуктов крекинга внутри углеродной трубки. Водород выделяется при формировании трубки из молекул тяжелых углеводородов, а также из углеводородных молекул — доноров водорода, добавляемых в сырье в виде жидкого активатора. Одновременно протекает и реакция селективного удаления серы из сырья и продуктов реакции. Несмотря на то, что в результате интенсивного протекания побочных реакций время жизни подобной каталитической системы невелико, она весьма эффективна, прежде всего, за счет очень высокой удельной активности нанокластеров металлов, развитой поверхности минеральной добавки и ее практически коллоидного распределения в дисперсной системе нефтяного остатка.

Рассмотренный механизм полностью подтверждается экспериментальными данными, которые свидетельствуют о значительно меньшем содержании ненасыщенных и серосодержащих углеводородов в продуктах реакции по сравнению с классическими вариантами термического крекинга. Так, йодное число полученного газойля составляет 10–12 г I_2 на 100 г по сравнению с 40–50 для газойлей традиционного термического крекинга. Кроме того, та же степень конверсии сырья достигается при температуре на 50°С ниже.

Отметим, что указанные результаты нельзя однозначно объяснить с позиций традицион-



Принципиальная схема блока термоконверсии в присутствии наноструктурированных добавок

ного кислотного катализа на алюмосиликатах, так как минеральная часть добавки содержит значительное количество ионов щелочных металлов, полностью подавляющих кислотные центры. Хорошо известно, что как известняки — основная минеральная часть сланца, так и цеолиты проявляют активность в процессе крекинга только после специальной обработки, направленной на удаление ионов щелочных металлов, которая получила название декатионирования.

Можно сказать, что разрабатываемая технология впервые технически реализует принцип «самосборки» высокоэффективного катализатора на основе нанокластеров переходных металлов в промышленном процессе нефтепереработки.

Принципиальная технологическая схема процесса термоконверсии тяжелых нефтяных остатков по предлагаемой технологии представлена на рисунке. Исходное остаточное нефтяное сырье поступает в ультразвуковой кавитационный смеситель СМ-1, где смешивается в необходимой пропорции с предварительно обработанной в диспергаторе М-1 твердой добавкой. При необходимости в смеситель СМ-1 может подаваться и жидкий модификатор дисперсной наноструктуры остатка, выделенный предварительно из горючего сланца. Подготовленное сырье насосом Н-1 подается через теплообменники предварительного нагрева Т-1,2 в трубчатую печь П-1 и, после нагрева до 420–450°С, в реактор термоконверсии Р-1, где происходят основные реакции. Давление в реакторе Р-1 составляет 0,4–1,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,0–1,5 $ч^{-1}$.

Жидкие продукты термоконверсии поступают в горячий сепаратор С-1, где происходит выделение основного количества легких продуктов реакции, выкипающих до 360°С. Из сепаратора С-1 эти продукты в паровой фазе поступают в сепаратор высокого давления С-2, в котором отделяется сухой газ, состоящий главным образом из углеводородов C_1–C_2. Жидкая фаза из сепаратора С-2 поступает в сепаратор низкого давления С-3, где от нее отделяется жирный газ, в состав которого главным образом входят углеводороды C_3–C_4. Жидкая фаза из сепаратора С-3 проходит через воздушный холодильник ХВ-3 и выводится с установки. Жидкий продукт из горячего сепаратора С-1 после рекуперации тепла в Т-1 поступает в печь П-2 и далее — в вакуумную колонну ВК-1. Использование колонны вакуумной ректификации диктуется необходимостью более полного извлечения ценных дистиллятных фракций из продуктов процесса. Верхний погон колонны ВК-1 — легкий газойль, выкипающий в пределах 360–420°С, после охлаждения поступает на смешение с выводимой с установки фракцией н.к.–360°С. Средний погон вакуумной колонны с интервалом кипения 420–500°С — тяжелый газойль – направляется на рециркуляцию с целью повышения выхода легких дистиллятов. Остаток колонны ВК-1 направляется на производство битума и битумной вяжущей основы.

В качестве сырья процесса могут использоваться различные остатки — мазут, битум — полученные из тяжелых сернистых нефтей месторождений Оренбургской области, Татарстана и других регионов. Дополнительным видом сырья может служить тяжелая битуминозная нефть.

Принципиальная схема блока термоконверсии в присутствии наноструктурированных добавок

Наименование	Выход, % мас.
Взято:	
Сырье и добавки	100,0
Получено:	
Бензиновая фракция	19,4
Дизельная фракция	35,3
Компонент судового топлива	6,0
Сжиженный газ	6,3
Битумное вяжущее	17,3
Рециркулят (тяжелый газойль)	10,5
Топливный газ и потери	5,2
Итого:	100,0

В таблице представлен примерный материальный баланс процесса.

В технологическую схему установки термоконверсии должен быть введен блок реакторов гидрооблагораживания получаемой широкой дистиллятной фракции (н.к.–420°С), который необходим для производства продуктов, отвечающих требованиям современных стандартов.

Процесс термоконверсии тяжелых нефтяных остатков в присутствии наноструктурных органоминеральных добавок обладает следующими важными преимуществами:

• отсутствует специальная стадия предварительной деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья;

• процесс осуществляется без применения специальных катализаторов и водорода;

• попутно протекают реакции гидрогенолиза сернистых соединений со снижением содержания серы на 50–60%;

• аппаратурное оформление процесса отличается использованием несложного оборудования, производство которого освоено отечественным машиностроением.

Указанные факторы дают возможность существенно снизить энергоемкость, а также капитальные и эксплуатационные затраты на переработку тяжелого нефтяного сырья, повысить общую эффективность переработки нефти за счет высокого выхода светлых нефтепродуктов на установке термоконверсии — до 60% (при работе в режиме без рециркуляции). Перечисленные особенности позволяют сделать вывод, что указанный процесс является перспективным и конкурентоспособным с большинством современных процессов деструктивной переработки подобного сырья.

Литература

1. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. В серии «Мир материалов и технологий». — М.: Техносфера, 2005. — 334 с.
2. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Природные нанообъекты в нефтегазовых средах. — М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. — 104 с.
3. *Капустин В.М., Кукес С.Г., Бертолусини Р.Г.* Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. — М.: Химия, 1995. — 304 с.
4. *Туманян Б.П., Фукс И.Г.* Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов: Сборник материалов, посвященных научной деятельности проф. Г.И. Фукса. — М.: Техника, 2001. — 96 с.
5. *Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика — новая область науки. — М.: Знание, 1958. — 64 с.
6. *Сюняев З.И.* Прикладная физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем: Учебное пособие. — М.: МИНХ и ГП им. И.М.Губкина, 1981. — 98 с.
7. *Сюняев З.И. Сафиева Р.З., Сюняев Р.З.* Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 226 с.
8. *Каминский Э.Ф., Хавкин В.А.* Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. — М.: Техника, 2001. — 384 с.

Yu.N. Kitashov, Yu.N. Kartashev, A.I. Kotov, A.G. Polyakov and E.G. Gorlov

The Technology for thermal conversion of oil residual feed in presence of organo-mineral nanostructural additives

The description of an efficient technology for heavy oil feed processing into light products in presence of nanostructural additives, based on organo-mineral components was given. Modifying influence of the additive on dispersed nanostructure of oil residue was investigated. The influence involved results in high light products yield and their perfect quality. The technology commercialization will enable to solve the problem of heavy residue processing and will help to expand feed base by using heavy sulphur crudes.

Keywords: nanostructure, oil residues, thermal conversion, oil dispersed systems.

Создание системы добровольной сертификации «Резервуаростроение»

Б. П. Туманян, И. С. Старчевой
НО «Ростехэкспертиза»,
ООО «Глобалтэнксинжиниринг»

С целью повышения качества работ и услуг и уровня безопасности при разработке, изготовлении и эксплуатации резервуаров, а также аттестации специалистов в области резервуаростроения, Ассоциацией «Ростехэкспертиза» и инженерной компанией «Глобалтэнксинжиниринг» предложено создание системы добровольной сертификации СДС «Резервуаростроение». Объектами сертификации СДС «Резервуаростроение» будут являться работы и услуги по проектированию, изготовлению, монтажу резервуаров различных конструкций, а также по проведению их технической диагностики. Определен порядок сертификации продукции и систем производства работ.

Ключевые слова*:* резервуаростроение, система добровольной сертификации, техническая диагностика, экспертиза промышленной безопасности, качество работ.

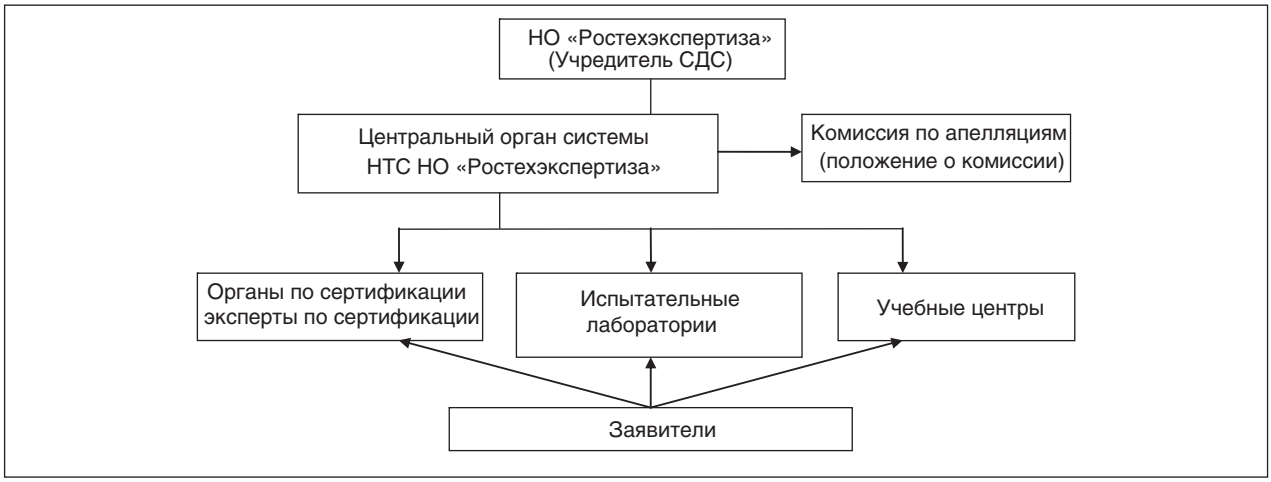
Известно, что качество любой продукции закладывается на всех этапах ее создания, каждый из которых регламентируется соответствующими правилами и стандартами. Стандартизация в России существовала в советское время, а в современной России ей уделяют с каждым годом все больше внимания. Сегодня трудно представить современное развивающееся промышленное предприятие без системы менеджмента качества, удовлетворяющей требованиям международного стандарта ИСО-9001-2008 или, например, без системы экологического менеджмента по ИСО-14001. Более того, стандарты становятся основой для обеспечения не только качества, но и, прежде всего, безопасности продукции. Примером этому является переход к саморегулируемым организациям в строительстве, где основными регламентирующими документами являются стандарты и правила, разработанные профессиональными участниками рынка, а ответственность за их нарушение лежит на членах саморегулируемых организаций.

Проектирование, изготовление и эксплуатация особо опасных производственных объектов не возможны без специально разработанных в отраслевых организациях стандартов. В этой связи Российская ассоциация экспертных организаций техногенных объектов повышенной опасности «Ростехэкспертиза» и инженерная компания «Глобалтэнксинжиниринг» выступили с предложением создания *системы добровольной сертификации (СДС) «Резервуаростроение»*, целью которой будет являться объединение усилий организаций и специалистов этой отрасти для обеспечения высоких стандартов качества выполнения работ в области резервуаростроения.

Основные задачи СДС «Резервуаростроение» состоят в повышении качества работ в области резервуаростроения и, в конечном итоге, повышение уровня промышленной безопасности резервуарных парков. Объектами сертификации СДС «Резервуаростроение» являются работы по проектированию конструкций металлических резервуаров, созданию проектов производства монтажных работ, изготовлению, и монтажу резервуаров, а также работы по проведению технического диагностирования и экспертизы промышленной безопасности. Все работы подразделяются в соответствии с видами резервуаров — вертикальные цилиндрические, горизонтальные цилиндрические, газгольдеры высокого и низкого давления, шаровые резервуары, изотермические резервуары и т.д. Также в СДС «Резервуаростроение» могут быть сертифицированы отдельные проекты, конструкции резервуара и возведенные резервуары.

Требования, на соответствие которым будет осуществляться добровольная сертификация, устанавливаются национальными стандартами Российской Федерации, правилами безопасности, стандартами организаций, и другими нормативными документами. В частности для вертикальных цилиндрических стальных резервуаров все работы будут сертифицироваться на требования Национального стандарта ГОСТ Р 52910–2008 и стандарта организации «Ростехэкспертиза» СТО-СА-03-002–2009.

Организационная структура СДС «Резервуаростроение» представлена на рисунке. Систему добровольной сертификации создает и регистрирует в соответствии с действующим законодательством РФ НО Ассоциация «Ростехэк-



Организационная структура СДС «Резервуаростроение»

спертиза» — юридическое лицо, учреждающее и формирующее центральный орган СДС.

Центральный орган системы добровольной сертификации:

– организует разработку и утверждает документы для функционирования системы;

– создает Комиссию по апелляциям;

– проводит аккредитацию и инспекционный контроль органов по сертификации, испытательных лабораторий (центров) и учебных центров;

– взаимодействует с руководящими органами других систем сертификации, а также органами государственной власти Российской Федерации по вопросам функционирования СДС «Резервуаростроение».

• Органы по сертификации:

– принимают заявки от заявителей и проводят работы по сертификации в соответствие с областями аккредитации;

– выдают, приостанавливают или прекращают действие выданных сертификатов соответствия; осуществляют инспекционный контроль за объектами, прошедшими сертификацию;

• Эксперты по сертификации проводят непосредственно работы по сертификации;

• Испытательные лаборатории осуществляют испытания резервуаров, их конструктивных элементов;

• Учебные центры занимаются оказанием образовательных услуг по подготовке, переподготовке и повышению квалификации участников СДС «Резервуаростроение»;

• Заявители обеспечивают соответствие объектов сертификации установленным к ним требованиям.

Области аккредитации органов по сертификации, испытательных лабораторий и учебных центров связываются с видами резервуаров и разновидностями работ. Таким образом, например, будут существовать органы по сертификации работ по изотермическим резервуарам, или по вертикальным цилиндрическим стальным резервуарам, аккредитованных по работам по проектированию, изготовлению, монтажу соответствующих резервуаров.

Критерии аккредитации для органов по сертификации подразделяются на общие и специальные.

Общими критериями являются:

– наличие необходимых для осуществления деятельности помещений, оборудования, офисной техники, лицензионных компьютерных программ и других материальных ресурсов;

– наличие утвержденных руководителем организации правил делопроизводства, ведения архива документов по выполненным работам в СДС «Резервуаростроение»;

– наличие действующего долгосрочного договора о допуске к электронной нормативно — правовой базе или библиотеке нормативно – технической документации.

К специальным критериям относятся:

– наличие специалиста с высшим профессиональным образованием и практическим опытом работы в указанной области аккредитации не менее 5 лет. При этом такой специалист должен иметь опыт самостоятельного или авторского участия в создании более 5 успешно эксплуатирующихся резервуаров 1 или 2 класса опасности;

– отсутствие у заявителя ошибок или действий, которые привели или потенциально могли бы привести к авариям, ущербам, причинению вреда т.п.;

– наличие сотрудника с высшим образованием и опытом работы не менее двух лет в области «сертификация и стандартизация»;

– наличие у заявителя или его сотрудников патентов, полезных моделей, или научных публикаций в областях аккредитации.

Специальные критерии аккредитации испытательных лабораторий:

– наличие не менее двух специалистов с высшим профессиональным образованием и практическим опытом работы в указанной области аккредитации не менее 5 лет;

– наличие аттестованного испытательного оборудования и поверенных средств измерений, необходимых для испытаний, исследований и проверки элементов объектов резервуаростроения;

– наличие методик проведения сертификационных испытаний.

К специальным критериям аккредитации для учебных центров относятся:

– осуществление сотрудниками центра образовательной деятельности не менее 3 лет;

– подготовка заявителем дипломированных специалистов по востребованным в области резервуаростроения специальностям;

– наличие согласованных с НТС НО «Ростехэкспертиза» образовательных программ;

– наличие внутренних документов для приема квалификационных экзаменов у подготавливаемых специалистов.

Для получения аккредитации в СДС «Резервуаростроение» заявитель подает заявку в орган по аккредитации, а именно в Научно-технический совет Ассоциации «Ростехэкспертиза» с указанием желаемой области аккредитации и приложением документов, подтверждающих соответствие критериям аккредитации. Расширение области аккредитации осуществляется по идентичной схеме, как и для получения первичной аккредитации.

Как было отмечено ранее, объектами сертификации в СДС «Резервуаростроение» могут являться как системы производства работ, так и непосредственно единичные объекты, то есть конкретная продукция — проекты, конструкции резервуаров и собственно резервуары. Конкретная продукция проверяется только на соответствие требованиям нормативных документов, регламентирующих правила выполнения работ по ее созданию. Тогда схема сертификации будет выглядеть следующим образом:

Способы доказательства соответствия	Проверка производства	Инспекционный контроль сертифицируемых объектов
Испытания каждого образца	«–»	«–»

Сертификация же систем производства работ происходит в два этапа. На первом этапе осуществляется контроль отдельно взятых типовых единиц готовой продукции. Второй этап связан с контролем самой системы производства и включает:

– проверку материально-технической базы предприятия, наличие необходимых помещений, оборудования, лицензионных программ и пр.;

– проверку организационной структуры, то есть наличие квалифицированных аттестованных специалистов, владеющих требованиями нормативных документов, на соответствие которым проводится сертификация.

Схема сертификации в этом случае принимает следующий вид:

Способы доказательства соответствия	Проверка производства	Инспекционный контроль сертифицируемых объектов
Испытания типа	Сертификация производства	Контроль сертифицированной системы производства. Испытания образцов, взятых у изготовителя

Для прохождения сертификации заявитель обращается в орган по сертификации, имеющий соответствующую аккредитацию, с заявлением и документами, подтверждающими соответствие объекта сертификации установленным к нему требованиям. Орган по сертификации назначает экспертов, которые проводят проверку и выдают заключение о соответствии или не соответствии объекта сертификации установленным требованиям. Расширение области сертификации и повторная сертификация проводятся по той же схеме что и первичная сертификация.

В случае сертификации системы производства работ, согласно схеме сертификации, в период действия сертификата 1 раз в год проводится плановый инспекционный контроль. По его результатам принимается решение о продолжении действия сертификата, приостановке или его отмене.

В сертификате соответствия указывается наименование организации, получившей сертификат, срок действия сертификата, виды сертифицированных работ по видам резервуаров и орган по сертификации, выдавший сертификат. На оборотной стороне представляются наименования нормативных документов, на соответствие которым проходила сертификация.

Система добровольной сертификации «Резервуаростроение» позволит повысить уровень специалистов и обеспечить высокое качество работ по резервуаростроению, отобрать наиболее профессиональные организации, квалифицированно выполняющие требования современных нормативно-правовых документов в области резервуаростроения. Одновременно оказывается содействие заказчикам резервуаров в компетентном выборе организаций, осуществляющих работы по подготовке проектной документации, изготовлению, монтажу и экспертизе промышленной безопасности резервуаров. В конечном итоге внедрение СДС «Резервуаростроение» приведет к повышению уровня промышленной безопасности резервуарного парка России.

B.P. Tumanyan, I.S. Starchevoy

Foundation of «Rezervuarostroenie» - Facultative Certification System

Russian Association of Experts Organizations for Industrial High Risk Sites and engineering company «Globaltanksengineering» suggested the foundation of a facultative certification system «Rezervuarostroenie». The target of this suggestion was the quality of work and service improvement, increasing of safety level at engineering, building and exploitation of tanks, and also qualification of specialists in tanks construction field. The works and services in design, production, construction of different tanks and their technical diagnostics will be the objects of the facultative certification system. Product and works certification scheme was determined.

Keywords: tanks construction, facultative certification system, technical diagnostics, industrial safety expert review, the quality of work.

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ. ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

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

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

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

С. В. Дейнеко

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

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

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

Построение моделей объектов проводится на основе реальных статистических данных.

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

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

Методы оценки и улучшения противоизносных свойств дизельных топлив с помощью аминооксиэфиров

В. Г. Спиркин. П. А. Тарарышкин, И. И. Ткачев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «Альянс-Менеджмент», UOP «Service LTD»

Исследована возможность улучшения эксплуатационных и экологических свойств газоконденсатных и гидроочищенных дизельных топлив с помощью многофункциональной присадки. Предложено использование в качестве многофункциональной присадки к дизельным топливам композиции ЭЦФА, содержащей N,N-диметилформамид и этилцеллозольв в объемном соотношении 1:2,7. Показано, что присадка ЭЦФА при введении в оптимальной концентрации улучшает смазывающую способность газоконденсатного и гидроочищенного дизельных топлив. ЭЦФА является недефицитным, относительно дешевым, экологически безопасным продуктом, поэтому может рассматриваться как перспективная многофункциональная присадка к дизельным топливам.

Ключевые слова: дизельное топливо, присадка, гидроочистка, диметилформамид, этилцеллозольв, износ, моющие свойства, газоконденсат.

Мировое производство и применение нефтяных и альтернативных моторных топлив непрерывно возрастает, что приводит к значительному загрязнению окружающей среды продуктами сгорания. Поэтому во всех странах мира проблеме улучшения экологических свойств топлив уделяется большое внимание. Специальным техническим регламентом «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» для двигателей экологического класса 4 предусмотрено использование дизельного топлива с содержанием серы не более 50 мг/кг, концентрацией полициклических ароматических углеводородов не выше 11%.

Однако топлива с улучшенными экологическими свойствами, подвергнутые глубокой очистке гидрированием, обладают низкой смазывающей способностью – пятно износа по методике HFRR превышает 500-700 мкм при норме не более 460 мкм. Опыт применения гидроочищенных и газоконденсатных топлив показывает, что при содержании серы в топливе менее 0,05% мас. требуется применение противоизносных присадок, улучшающих смазывающие свойства топлив и позволяющих значительно повысить срок службы и надежность работы двигателей.

Особый интерес представляют многофункциональные присадки или добавки, одновременно улучшающие несколько экологических и эксплуатационных свойств топлив. Такие свойства характерны для соединений, содержащих в молекуле полярные функциональные группы и обладающих поверхностно-активными свойствами. Использование присадок с высокой адсорбционной и хемосорбционной способностью позволяет получать топлива с хорошими противоизносными и моюще-диспергирущими свойствами. Моющие присадки удаляют смолисто-асфальтеновые и коксовые частицы с поверхности деталей цилиндро-поршневой группы и системы впрыска двигателей, повышают качество топливовоздушной смеси, уменьшают выбросы продуктов неполного сгорания топлив. Но, как правило, такие присадки имеют сложное строение, дефицитны и дорогостоящи. Таким образом, необходима недефицитная присадка с невысокой стоимостью, имеющая оптимальное сочетание смазывающей и моющей способности.

Были проведены исследования газоконденсатных дизельных топлив Ново-Уренгойского месторождения (ТУ 51-125–86), показатели качества которых представлены в табл. 1.

Известны достаточно эффективные противоизносные присадки, такие, как разработан-

Табл. 1. **Показатели качества газоконденсатных дизельных топлив Ново-Уренгойского месторождения**

Показатель	Значение
Плотность при 20^{0}С, кг/м^3	796
Кинематическая вязкость при 20^{0}С, мм^2/с	1,66
Фракционный состав:	
50% выкипает при температуре, °С	173
96% выкипает при температуре, °С	350
Содержание серы, % мас.	0,042
Температура застывания, °С	–11
Предельная температура фильтруемости, °С	–6

ная Я.Б. Чертковым и В.Н. Зреловым ИПОДА («ТП») — изопропилоктадециламин, а также применяемые в реактивных топливах дистиллированные нафтеновые кислоты. Присадки этих типов многофункциональны. Бифункциональными свойствами обладает разработанная ВНИИНП присадка ПМАМ-2, содержащая в макромолекуле эфирные функциональные группы.

С целью подбора присадок к дизельным топливам с наиболее активными функциональными группами, модифицирующими металлическую поверхность в зоне трения, дополнительно проводились исследования соединений с дитиофосфатной (типа присадки ПАФ-4) [1], эфирной (типа присадки ЭФ-357) [2] функциональными группами и продуктов с наноразмерными частицами (силикат магния, серпентинит) [3]. Испытания газоконденсатного топлива, чистого и с добавлением присадки, показали, что наибольшей эффективностью в снижении коэффициента трения и других триботехнических показателей характеризуется трибополимерная эфирсодержащая присадка (ЭФ-357).

Учитывая полученные результаты и литературные данные, можно сделать вывод, что для улучшения смазывающей способности и моющих свойств газоконденсатного топлива представляют интерес соединения с амино- и амидоэфирными группами в молекуле. Поэтому авторами исследовалась возможность использования в качестве присадки к дизельному топливу амидооксиэфирного продукта (ЭЦФА).

ЭЦФА — это опытная жидкость, состоящая из смеси 66,8% N,N-диметилформамида, 25,5% этилцеллозольва и 6,7% натрийэтилцеллозольва. ЭЦФА ранее использовалась в вооруженных силах в качестве дегазирующего средства после воздействия химического оружия. Более 10 тыс. тонн этой жидкости до сих пор хранятся на складах в различных регионах России и СНГ.

К настоящему времени срок хранения ЭЦФА истек, и требуется его уничтожение или утилизация. Очевидно, что последнее мероприятие предпочтительнее по экологическим и экономическим причинам. Понятно, что ЭЦФА не может использоваться по прямому назначению, в то же время возможности немедицинского применения пока не выявлены. Данный факт определяет низкую стоимость ЭЦФА, поэтому добавка данного продукта в дизельное топливо практически не увеличит его цену.

ЭЦФА представляет собой композицию гетероатомных соединений, содержащих в молекуле активные амидные и эфирные функциональные группы, которые обуславливают хемосорбционные свойства продукта. Таким образом, ЭЦФА в составе топлива будет способствовать улучшению его поверхностных свойств: противоизносных и моющих.

Также можно сделать предположение, что использование ЭЦФА в качестве присадки к дизельному топливу может улучшить его эксплуатационные и экологические свойства, а также решить проблему экологически безопасной утилизации и позволит получить значительный экономический эффект при реализации топлива улучшенного качества.

В настоящей статье приведены исследования применения ЭЦФА в качестве противоизносной присадки к газоконденсатному и гидроочищенному дизельным топливам. Моющие свойства ЭЦФА являются предметом дальнейших исследований и публикаций.

Этилцеллозольв (моноэтиловый эфир этиленгликоля, $C_2H_5O(CH_2)_2OH$, $t_{пл}$ –70°С, $t_{кип}$ 135,6°С, $t_{всп}$ 43°С, ПДК 200 мг/л) [3] получают взаимодействием оксида этилена с этанолом и применяют в качестве растворителя нитратов и ацетатов целлюлозы, природных и синтетических смол; как текстильно-вспомогательное вещество; в реактивных топливах для предотвращения образования кристаллов льда; в качестве третьего компонента при азеотропной ректификации спиртов и углеводородов. Проф. В.Г. Спиркиным было показано, что указанное соединение улучшает противоизносные свойства гидроочищенных реактивных топлив.

N, N-диметилформамид (ДМФА, $HCON(CH_3)_2$, $t_{пл}$ –61°С, $t_{кип}$ 153°С, $t_{всп}$ 58°С, ПДК 10 мг/л) [3] хорошо растворяется в воде и органических растворителях. Его получают взаимодействием муравьиной кислоты или метилформиата с диметиламином, а также карбонилированием диметиламина. N, N-диметилформамид применяют в качестве растворителя полиакрилонитрила, полиуретанов, полиимидов; для выделения ацетилена и диеновых углеводородов из газов пиролиза. Известно, что некоторые азотистые соединения могут обладать смазывающими свойствами. Например, присадка ИПОДА (изопропилоктадециламин, i-C_3H_7NHR, R = C_{18}), разрабатывалась с целью улучшения противоизносных свойств реактивных топлив. Исходя из этого авторы сделали предположение, что N,N-диметилформамид также может обладать смазывающими свойствами [4].

Противоизносные свойства смазочного материала в узле трения исследуют методом ступенчатого нагружения в широком интервале изменения частоты вращения вала. Испытания

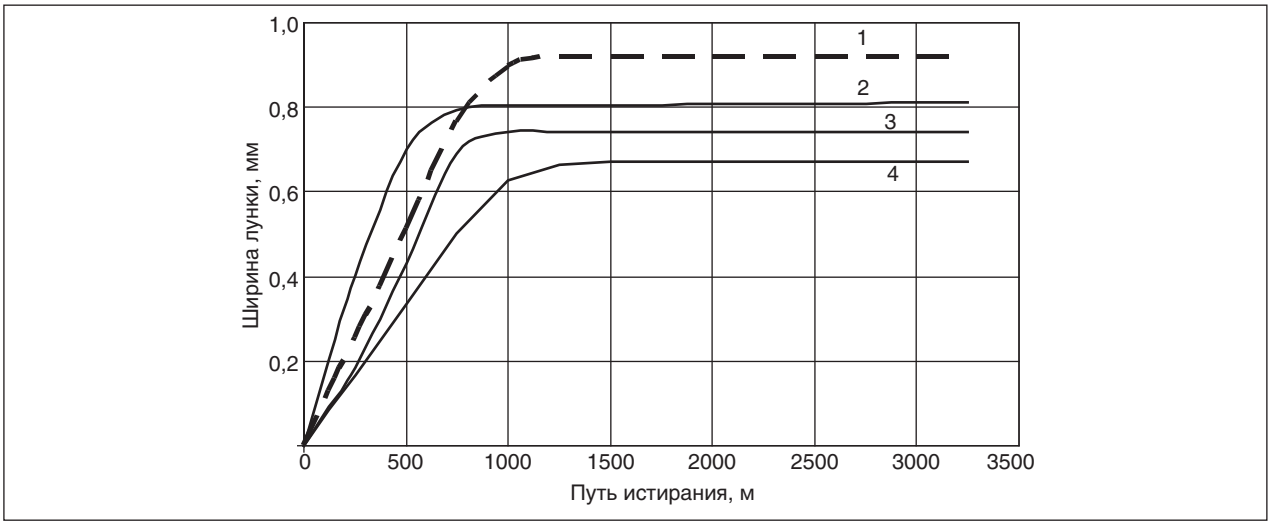


Рис. 1. **Зависимость ширины лунки при добавлении в газоконденсатное дизельное топливо ЭЦФА: 1 — чистое топливо; 2 — топливо с 0,005% об. ЭЦФА; 3 — топливо с 0,01% об. ЭЦФА; 4 — топливо с 0,02% об. ЭЦФА**

состоят в вытирании под нагрузкой вращающимся с частотой 500 мин$^{-1}$ роликом диаметром 30 мм, шириной 10 мм, изготовленным из стали 45 (HRC 48-53), замерах образующейся лунки на пластине из той же стали (HRC 38-43) шириной 6 мм и высотой 15 мм, длиной 40 мм. Рабочие поверхности обоих образцов отшлифованы и отполированы до значения параметра шероховатости поверхности R_a 0,02–0,05 мкм. В зону контакта подают дизельное топливо со скоростью около 1 мл (4 капли) в минуту. Общая продолжительность испытания 100 мин, что обеспечивает путь трения на нижнем образце 3500 м.

По предварительным исследованиям была выбрана оптимальная нагрузка 70 Н. При этом величина износа характеризовалась постоянной величиной на пути от 1000 до 4500 м. При добавлении ЭЦФА в газоконденсатное дизельное топливо в концентрациях до 0,02% об. наблюдалось значительное снижение величины износа, что показано на рис. 1.

Известно, что компонент данной присадки — этилцеллозольв — находит применение в реактивных топливах в концентрациях 0,1–0,2% об. для предотвращения образования кристаллов льда при длительном полете самолета. Поэтому ЭЦФА может использоваться и в дизельных топливах для улучшения низкотемпературных свойств.

Исследования эффективности применения присадки проводились на дизельном топливе с улучшенными экологическими свойствами (городское) марки ДЭКп-З, минус 15°С–0,05 (ТУ 38.401-58-170–96). В табл. 2 приведены основные показатели качества образца исследуемого дизельного топлива.

Противоизносные свойства указанного дизельного топлива до и после добавления присадки ЭЦФА изучались по описанной выше методике.

Результаты эксперимента представлены в табл. 3 и на рис. 2 и 3. Из приведенных данных

Табл. 2. **Основные показатели качества образца исследуемого дизельного топлива**

Показатель	Значение
Содержание серы, % мас.	0,039
Кинематическая вязкость при 20°С, мм^2/с	4,15
Плотность при 20°С, кг/м^3	830
Предельная температура фильтруемости, °С	–15
Температура застывания, °С	–25
Температура помутнения, °С	–7
Фракционный состав:	
50% выкипает при температуре, °С	265
96% выкипает при температуре, °С	353
Цетановое число	52

Табл. 3. **Влияние присадки ЭЦФА в различных концентрациях на противоизносные свойства топлива ДЭКп-З**

Концентрация ЭЦФА, % об.	Показатели	
	p_0, МПа	$(K = \text{tg}\alpha)\cdot 10^{-3}$
0	12,68	0,055
0,05	22,82	0,031
0,1	32,78	0,002
0,2	67,44	0,001

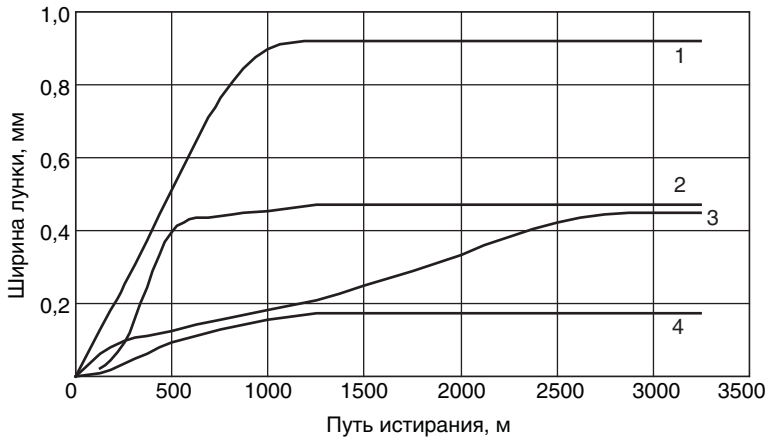


Рис. 2. **Зависимость ширины лунки от пути истирания образцов топлив: 1 — чистое топливо; 2 — топливо с 0,05% об. ЭЦФА; 3 — топливо с 0,1% об. ЭЦФА; 4 — топливо с 0,2% об. ЭЦФА**

видно, что чистое топливо характеризуется низкими противоизносными свойствами: большим значением фактора износа K ($0{,}055 \cdot 10^{-3}$) и малым значением критического давления p_0 (12,68 МПа). При добавлении присадки снижается величина K и возрастает p_0.

Из рис. 2 следует, что при добавлении в топливо присадки ЭЦФА снижается величина износа. При концентрации присадки 0,05% об. величина конечного износа снижалась примерно в 2 раза, а при концентрации 0,2% об. — в 5 раз.

На рис. 3 представлены результаты исследования зависимости интенсивности износа от контактного давления.

Как видно из рис. 3, при добавлении в топливо 0,2% об. присадки ЭЦФА фактор износа K (тангенс угла наклона линии 4) уменьшается в 55 раз. Критическое давление p_0 возрастает примерно в 5 раз по сравнению с чистым топливом.

Следует отметить, что ЭЦФА более эффективна в гидроочищенном топливе по сравнению с газоконденсатным. По-видимому, это можно объяснить содержанием в последнем некоторого количества гетероатомных примесей, образующих инертные ассоциаты с полярными соединениями присадки.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что ЭЦФА позволяет значительно улучшить противоизносные и, вероятно, моющие и экологические свойства дизельных топлив, является недефицитным, от-

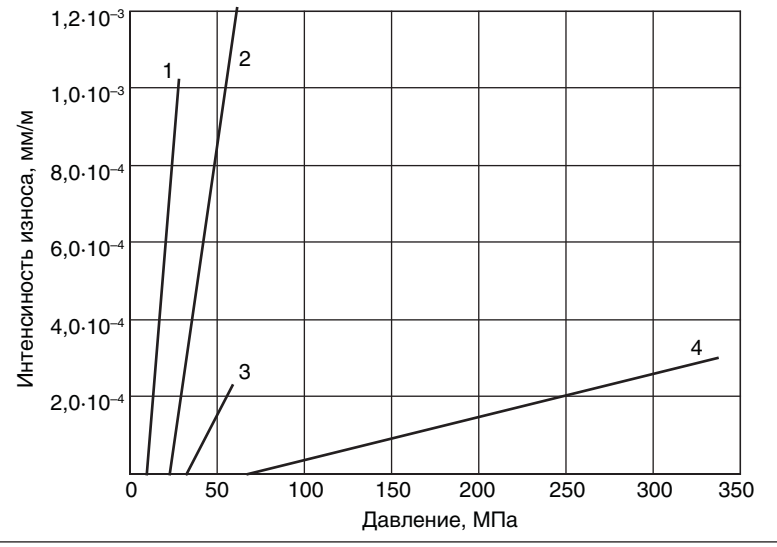


Рис. 3. **Зависимость интенсивности износа от давления: 1 — чистое топливо; 2 — топливо с 0,05% об. ЭЦФА; 3 — топливо с 0,1% об. ЭЦФА; 4 — топливо с 0,2% об. ЭЦФА**

носительно дешевым, экологически безопасным продуктом, поэтому может рассматриваться как перспективная многофункциональная присадка к дизельным топливам. В настоящее время проводятся исследования моющих свойств ЭЦФА в составе дизельного топлива.

Литература

1. Справочник по триботехнике. Т. 1 // Под общ. ред. М. Хебды и А.В. Чичинадзе. — М.: Машиностроение, 1990. — 412 с.
2. *Балабанов В.И*. Безразборное восстановление трущихся соединений автомобиля. — М.: Аст-Наука, 2002. — 60 с.
3. *Зуев В.В*. Энергоплотность, свойства минералов и энергетическое строение земли. — СПб.: Наука, 1995. — 128 с.
4. Химия. Большой энциклопедический словарь. // Гл. ред. И.Д. Кнунянц. 2-е изд. Х46. Большая российская энциклопедия. — 1998. — 792 с.

V.G. Spirkin, P.A. Tararyshkin, I.I. Tkachev

Methods for Improving Antiwear Properties of Diesel Fuel Using Aminooxy Esters

A possibility of hydrotreated and gas-condensate diesel fuel performance and environmental properties improvement by mean of multipurpose additive was investigated. A composition, which contains N,N-dimethyl formamide and ethyl cellosolve in volume ratio 1:2.7 was recommended as multipurpose diesel fuel additive. It is shown, that optimal concentration of additive involved improves lubrication performance of hydrotreated and gas-condensate diesel fuel. The additive is not in short supply, relatively inexpensive and environmentally friendly. That is why it can be conceded as a progressive multipurpose diesel fuel additive.

Keywords: diesel fuel, additive, hydrodesulphurization, dimethyl formamide, ethyl cellosolve, wear, detergency, gas condensate.

Вниманию специалистов!

В. Г. Спиркин, И. Г. Фукс, Т. Н. Шабалина, И. Р. Татур, Б. П. Тонконогов

ХИММОТОЛОГИЯ ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ. СБОРНИК УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ (электронная версия)

М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009. — 695 с.

Сборник является обобщением многолетнего опыта преподавания и научной работы в области химмотологии топлив и смазочных материалов в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина на кафедре химии и технологии смазочных материалов и химмотологии. При его написании использовались материалы исследований, выполненных на факультете химической технологии и экологии, а также ряд общепризнанных монографий известных учёных: С.С. Намёткина, Н.И. Черножукова, К.К. Папок, С.Э. Крейна, И.Г. Фукса, С.Р. Сергиенко, Б.В. Лосикова, А.А. Гуреева, Я.Б. Черткова, Г.Ф. Большакова и др.

Сборник «Химмотология топлив и смазочных материалов» объединяет 4 учебных пособия: «Химмотология топлив» (2002), «Химия смазочных масел» (2003), «Основы химмотологии» (2004) и «Химмотология масел» (2008). Он будет полезен студентам, бакалаврам, магистрам и аспирантам при подготовке к экзаменам, защите дипломных проектов и диссертаций. Сборник также может служить справочным пособием для специалистов нефтегазового комплекса и других отраслей промышленности в процессе их профессиональной деятельности и повышении квалификации в области химии, технологии, экологии, применения топлив и смазочных материалов.

Заказы на электронную книгу «Химмотология топлив и смазочных материалов» принимаются по e-mail: masla@gubkin.ru или по тел.: 8(499)135-70-16. Контактное лицо: Стулова Галина Андреевна.

Возможна оплата по безналичному расчёту.

К вопросу создания системы сопровождающей диагностики, обеспечивающей промышленную безопасность в условиях расширенных рамок между капитальными ремонтами

К. И. Куприянова, Б. П. Сергиев, Н. А. Лукьяненко
ЗАО «ГИАП-ДИСТцентр», г. Москва

Рассматриваются вопросы выявления деградационных зон в емкостной аппаратуре. Описаны факторы, снижающие прочность цилиндрической оболочки сосудов, и соответствующие им коэффициенты для расчета резерва ее прочности. Приведены значения коэффициентов, учитывающих геометрию сосудов, а также коррозионное воздействие и остаточные напряжения, возникающие в сварных швах при их изготовлении. На примере десорбера с большим значением наработки установлен комплекс мероприятий по контролю в межремонтный период, необходимых для эксплуатации при увеличенном межремонтном интервале. Описаны методы сопровождающей диагностики в период капитального ремонта и в процессе работы аппарата.

Ключевые слова*:* неразрушающий контроль, коррозия, оценка резерва прочности, сопровождающая диагностика, определение зон контроля, деградационные зоны.

Согласно работам [1–4], предпосылками создания системы сопровождающей диагностики оборудования, обеспечивающими промышленную безопасность в условиях увеличенных межремонтных интервалов, являются исчерпывающая информация о наличии в объекте контроля зон, в которых наиболее вероятно ожидать проявление деградационных процессов любого характера, а также наличие необходимых технических средств и квалифицированных специалистов по неразрушающему контролю.

В настоящей статье остановимся на вопросах выявления деградационных зон в емкостной аппаратуре и трубопроводных системах, а также рассмотрим некоторые вопросы оптимизации самой системы.

Очевидно, что при учете всех конструктивных особенностей оборудование, рассчитанное и сконструированное согласно нормативно-технической документации, обладает достаточной надежностью. В этом случае сопровождающая диагностика может быть сведена только к контролю отклонений от нормального технологического процесса, так как в случае подтверждения неразрушающим контролем отсутствия конструктивных, заводских и технологических дефектов в элементах сосуда или трубопровода их безопасность зависит только от обеспечения состояния среды, значений давления и температуры в пределах, допустимых регламентом.

Однако невозможность учета всех факторов, действующих на элементы конструкции, в том числе человеческого, процессного и иных, приводит к неполной оценке в свете надежности и безопасности конструкции в целом. В таких случаях нельзя исключить возможность возникновения дефектов и необходимость их контроля. Следствием этого является уточнение возможных дефектных зон. Прежде всего, воздействие этих факторов будет проявляться в зонах с повышенным уровнем напряжений. Следовательно, они и будут являться зонами, определяющими надежность конструкции в целом.

Допустим, что надежность φ_1 гладкой неослабленной цилиндрической оболочки, рассчитанной согласно действующим нормам по расчету на прочность, может быть принята равной 1. Существуют факторы, ограничивающие или снижающие надежность оболочки, т.е. способные изменить в реальной конструкции величину базисной надежности. Все эти факторы имеют свою количественную оценку, отличную от единицы. Для оценки резерва прочности какого-либо элемента необходимо перемножение этих факторов согласно формуле

$$\varphi = \prod_{i=1}^{n} \varphi_i \ .$$

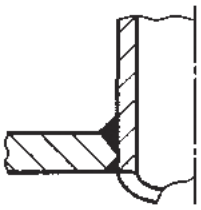
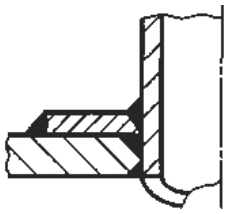
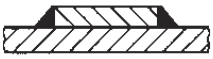
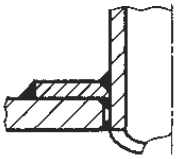
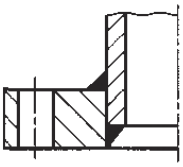
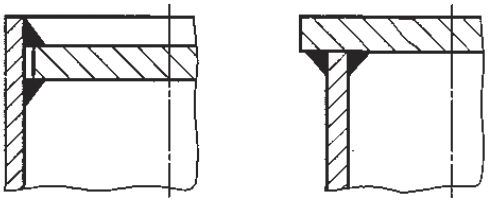
Наибольшее численное значение φ характеризует наименее надежный узел с наибольшей вероятностью появления дефектов.

Ниже приведены наиболее часто встречающиеся факторы, снижающие прочность, и соответствующие им коэффициенты φ.

Коэффициент толстостенности $\varphi_d = 1…1{,}2$.

Коэффициенты, учитывающие остаточные

Табл. 1. **Коэффициенты, учитывающие остаточные напряжения, возникающие при изготовлении сосуда в сварных швах**

Тип сварного шва или соединения элементов	Пример сварного шва	$\varphi_{сш}$
Сварные швы сосуда с подкладным листом по всей длине		1,2
Стыковые и тавровые сварные швы с полным проваром без плавного перехода		
Сварные швы штуцеров с укрепляющим кольцом с полным проваром		1,5
Сварные швы подкладных листов		
Сварные швы штуцеров с укрепляющим кольцом и конструктивным зазором		
Сварные швы плоских приварных фланцев с конструктивным зазором		
Сварные швы приварки плоских крышек		

напряжения, возникающие при изготовлении сосуда в сварных швах, а также геометрию сосуда для некоторых случаев представлены в табл. 1, 2*.

В связи с тем, что довольно часто фактические механические свойства материалов, заложенных в конструкцию, выше проектных значений, а разрешенное давление ниже расчетного, то вероятность возникновения повреждения в таком объекте будет ниже.

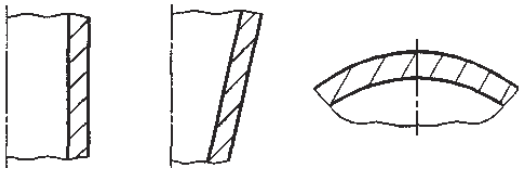
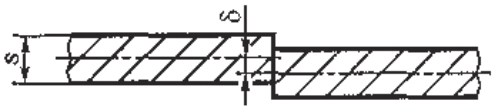
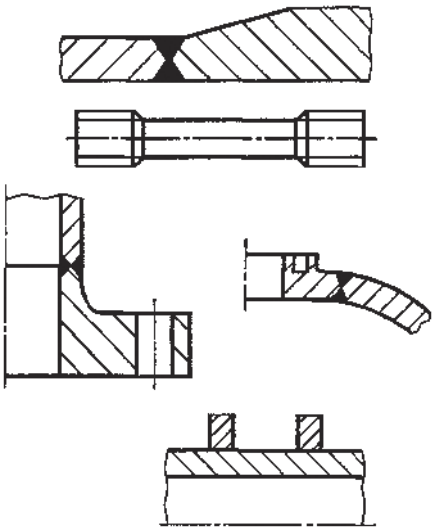
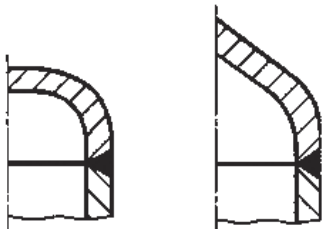
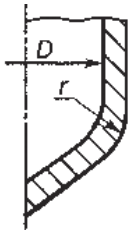
Для учета степени понижения можно пользоваться коэффициентом понижения, определяемым по формуле

$$A = \frac{\sigma_{02A} p_A}{\sigma_{02D} p_D},$$

где σ_{02A} — фактический предел текучести на растяжение при рабочих условиях; σ_{02D} — проектное значение предела текучести на растяжение; p_A — разрешенное (фактическое рабочее) давление; p_D — расчетное рабочее давление.

* Величины коэффициентов формы и остаточных напряжений $\varphi_{zсвш}$ и $\varphi_{zформ}$, приняты на основании ГОСТ52857.6–2007 «Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Расчет на прочность при малоцикловых нагрузках». При вибрации значения коэффициентов могут быть увеличены в 1,2 раза.

Табл. 2. **Коэффициенты, учитывающие геометрию сосуда**

Узел или элемент сосуда	Расчетный элемент	Эскиз узла	$\varphi_{гф}$
Гладкая оболочка Сферическая часть выпуклых днищ без отверстий	Оболочка		1
Смещение кромок сварного шва	Оболочка		0,7+2δ/s
Соединение оболочек разной толщины Плоское днище или крышка без отверстий Эллиптическое днище Шпильки (Rm<540 МПа) Приварка встык фланца с плавным переходом Обечайка с кольцами жесткости	Более тонкая оболочка Резьба Оболочка и фланец Обечайка		1,3
Отбортованная часть торосферического днища и конической обечайки	Торовый переход		1,67
Пологое коническое днище с отбортовкой	Оболочка		2 – 6r/D

Коэффициенты φ_v, учитывающие коррозионное воздействие, приведены в табл. 3. Данные коэффициенты рассматриваются как иллюстративные, так как не являются окончательными.

Окончательный коэффициент резерва прочности принимает вид:

$$\Phi = A\prod_{i=1}^{n}\varphi_i \ .$$

Дополнительно могут рассматриваться корректирующие коэффициенты, учитывающие нижеперечисленные факторы:

– изменение характеристик материала, связанное с его изготовлением;

– отклонение от прочности, обусловленное изготовлением конструкции, например, термообработка, зоны термического влияния;

Табл. 3. **Коэффициенты, учитывающие коррозионное воздействие**

Коррозионный фактор	Условия эксплуатации		Тип коррозии	Скорость коррозии, мм/год	Тип материала	Коэфф. кор. опасн. $\varphi_к$
	среда	температура, °С				
1	2	3	4	5	6	7
H_2S	Водная фаза, слабая двухосновная к-та.	от 25 до 90	Относительно равномерная	до 0,22	углеродистые стали	2–4
			Локальная питтинговая коррозия и растрескивание	от 0,06 до 0,21	ферритные нержав. сталь (0Х13)	1–3
				от 0,01 до 0,14	аустен. нержав. сталь (Х18Н10Т).	1–2
				от 0,04 до 0,24	хромомолибден. ст. (Х5М)	1–3
		до 110	равномерная	менее 0,1	алюминий	1
			равномерная		монель	
			равномерная		латунь	
	Щелочные и нейтральные водные растворы	от 25 до 90	относительно равномерная	менее 0,1	углеродистые стали	1
					нержав. сталь феррит. и аустенит. класса	
			равномерное разъедание	от 0,2 до 0,3	латунь, легир As	2–3
			равномерная	от 0,03до 3,8	титан ВТ-1	1–5
			локальная питтинговая коррозия	от 0,3 до 2,2	феррит.нержав. сталь (Х13)	2–6
				от 0,2 до 2,0	аустенит.нержав. сталь (Х18Н10Т)	
			равномерная	от 0,05 до 0,07	титан (ВТ-1)	1
				от 0,02 до 0,04	титан (ОТ-4)	1
H_2S+CO_2	Водн. раствор С pH от 4 до 11	24	относительно равномерная	от 0,2 до 1,3	углеродистые стали	2-4
			локальная коррозия (пятнами)	до 0,2	нержав. ст. ферритные и аустенитные	1,5-3
H_2	В растворах типа дренажных вод	от 25 до 90	наводороживание		углеродистые стали	2–4
					нержав. сталь ферр. и аустен.	
			не подвергается наводороживанию		углеродистые стали	1
					нержав. сталь ферр. и аустен.	
H_2+H_2S	В растворах типа дренажных вод	от 25 до 90	наводороживание и общая коррозия		углеродистые и феррит. нержав. стали	3–5
			наводороживание и локальная коррозия		нержав. сталь аустенитные	3–6
			не подвергается наводороживанию			1
H_2S+CO_2	Водный раствор		сероводородное растрескивание		для всех сталей	1–3
$H_2S+NaCl+HCl$	Водные растворы	20	весьма чувствительны к сероводородному растрескиванию		нержав. сталь ауст. (18-8, Х17Н13М3, Х13Н13В)	2–3
МДЭА	Водный раствор в отсутствии кислых газов	до 100	равномерная	до 0,02	углеродистые стали	1

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7
МДЭА + H_2S	Водный раствор в присутствии кислых газов	30–120	относительно равномерная	от 0,1 до 0,4	углеродистые стали	1–2
			равномерная	от 0,05 до 0,1	хромомолибден. хромистые стали (Х5М, Х8)	1
					нержав. сталь ферритная (0Х13)	
			устойчива	до 0,05	нержав. сталь аустенитные (Х18Н10Т)	1
МДЭА + H_2S+O_2	Водный раствор	30–120	равномерная	до 1,0	углеродистые стали	3
				до 0,5	хромомолибден. хромистые стали (Х5М, Х8)	2
					нержав. сталь ферритная (0Х13)	
МДЭА (0,5-0,8) + H_2S (более10 г/л)	Водный раствор	более 160	коррозионное растрескивание		углеродистые стали	5
					хромомолибден. хромистые стали (Х5М, Х8)	
			устойчивы к коррозионному растрескиванию		нержав. сталь ферритная (0Х13)	1

– неопределенность в приемочных испытаниях;

– недостатки непосредственно в методике расчета;

– отклонение от рабочих параметров;

– отклонение от формы, например, колебание допуска на толщину листа;

– требования относительно ударной вязкости в зависимости от внешних условий применения конструкции;

– определение конструктивных особенностей, таких как расстояние между центрами отверстий, укрепление отверстий и т.п.

Очевидно, что рассматриваемый способ контроля технического состояния по своим параметрам, т.е. по интенсивности и целостности, достаточно надежен, т.к. начинающееся повреждение сосуда или трубопровода, как уже отмечалось, следует искать в зоне действия максимальной нагрузки или напряжений.

Согласно такой аргументации, отслеживание процессов деградации в зонах с максимальными нагрузками (напряжениями) позволяет проводить избирательный контроль в ограниченных объемах, что становится экономически целесообразным и технически осуществимым в условиях действующего предприятия.

Рассмотрим вышеизложенное на примере конкретного аппарата — десорбера моноэтаноламиновой очистки с наработкой около 350 тыс. часов. Схема аппарата представлена на рис. 1.

Исходя из оценки коррозионного износа, вызванного общей коррозией, время наработки

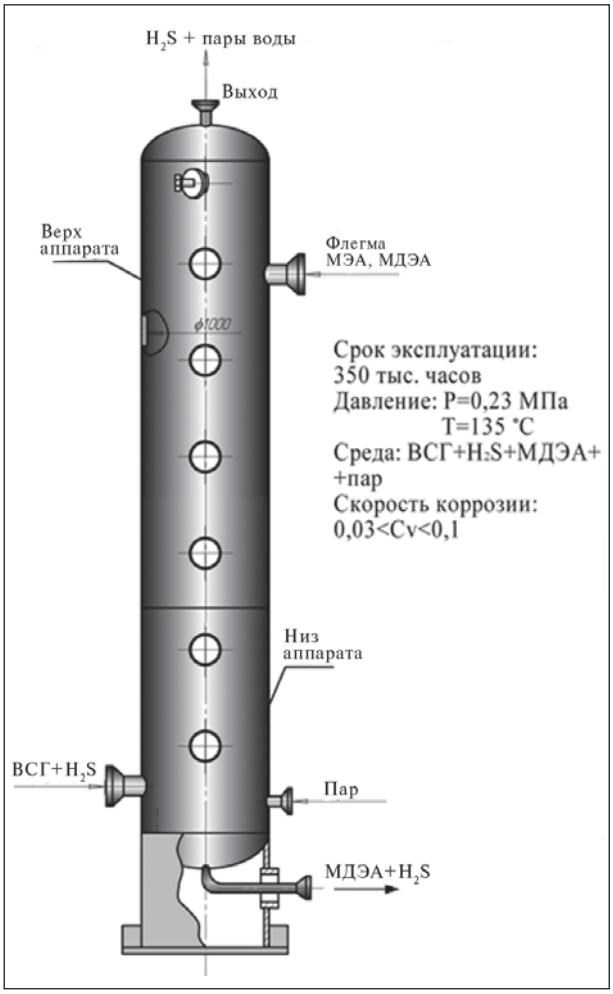


Рис. 1. **Схема десорбера**

данного технического устройства согласно методу RBI (Risk Based Inspection) составит более 20 лет.

Однако возможны и другие виды коррозионной деградации конструктивных элементов регенератора, которые не отмечены в документации на устройство. К ним следует отнести коррозионное растрескивание и язвенное поражение, как наиболее опасные виды коррозии в отделениях моноэтаноламиновой или метилдиэтаноламиновой очистки, приводящие к появлению сквозных дефектов.

Этот факт подтверждается ремонтной документацией, из которой следует, что шесть лет назад была проведена полная замена двух нижних обечаек и штуцера. Из сказанного очевиден вывод – частичная изношенность аппарата к этому времени достигла критического значения.

После ремонта и реконструкции аппарат был допущен к эксплуатации. Можно однозначно сказать о возможности его эксплуатации при увеличенном межремонтном интервале, но только при выполнении определенного комплекса мероприятий, связанных с осуществлением контроля в усиленном режиме в межремонтный период.

Во-первых, необходимо проведение неразрушающего контроля во время остановки на капитальный ремонт, предшествующий выводу аппарата на увеличенный межремонтный интервал. Неразрушающий контроль должен проводиться в следующем объеме: визуальный контроль внутренней поверхности корпуса регенератора, акустико-эмиссионный контроль, выборочный контроль методом магнитной памяти металла зон, которые определены как зоны сопровождающего диагностического контроля. При недостаточности информации о термообработке ремонтных швов целесообразным является проведение исследований по определению величины остаточных напряжений с помощью магнитоанизотропных дефектоскопов. Ввиду длительной эксплуатации аппарата следует провести выборочные металлографические исследования металла, а также ультразвуковую толщинометрию, твердометрию. Необходимость такого комплексного контроля диктуется сорокалетней эксплуатацией аппарата.

В случае положительного результата неразрушающего контроля эксплуатация возможна. При получении отрицательного результата требуется либо ремонтное вмешательство, либо демонтаж аппарата. Послеремонтный контроль, а также сопровождающий диагностический контроль выявленных потенциально опасных зон должен осуществляться в более жестком режиме.

Во-вторых, требуется определение зон контроля. При выборе зон контроля учитываются все факторы, влияющие на надежность аппарата, в том числе и коррозионное воздействие среды. Зоны ослабления корпуса десорбера, а также коэффициенты, характеризующие это ослабление, приведены в табл. 4.

Согласно данным таблицы наиболее проблемными в данном аппарате и данной ситуации являются зоны вварки штуцеров входа и выхода продукта, подачи пара, вывода раствора МЭА, а также кольцевой шов, соединяющий верх и низ аппарата и монтажный шов. Эти зоны представлены на рис. 2.

Табл. 4. **Зоны ослабления корпуса десорбера и коэффициенты, характеризующие это ослабление**

Наименование зоны	Общий коэффициент	Примечание
Вварка штуцера выхода H_2S; пары воды	3,510	–
Узел соединения эллиптической крышки с корпусом	2,541	Зона восстановительного ремонта
Вварка штуцера подачи насыщенного раствора (H_2S; раствор МДЭА)	3,900	–
Вварка пяти верхних люков-лазов	2,925	–
Кольцевой шов соединения обечаек корпуса из биметалла и стали марки ст3кп	2,070	Возможно коррозионное растрескивание
Кольцевой монтажный шов соединения разностенных обечаек корпуса из биметалла	4,843	Без термообработки. Возможно коррозионное растрескивание
Вварка двух нижних люков-лазов	2,437	–
Вварка штуцера подачи продукта	9,750	Без термообработки. Возможно коррозионное растрескивание
Вварка штуцера подачи пара	4,870	–
Вварка штуцера вывода раствора МЭА	4,870	–
Узел соединения эллиптического днища с корпусом	2,541	–

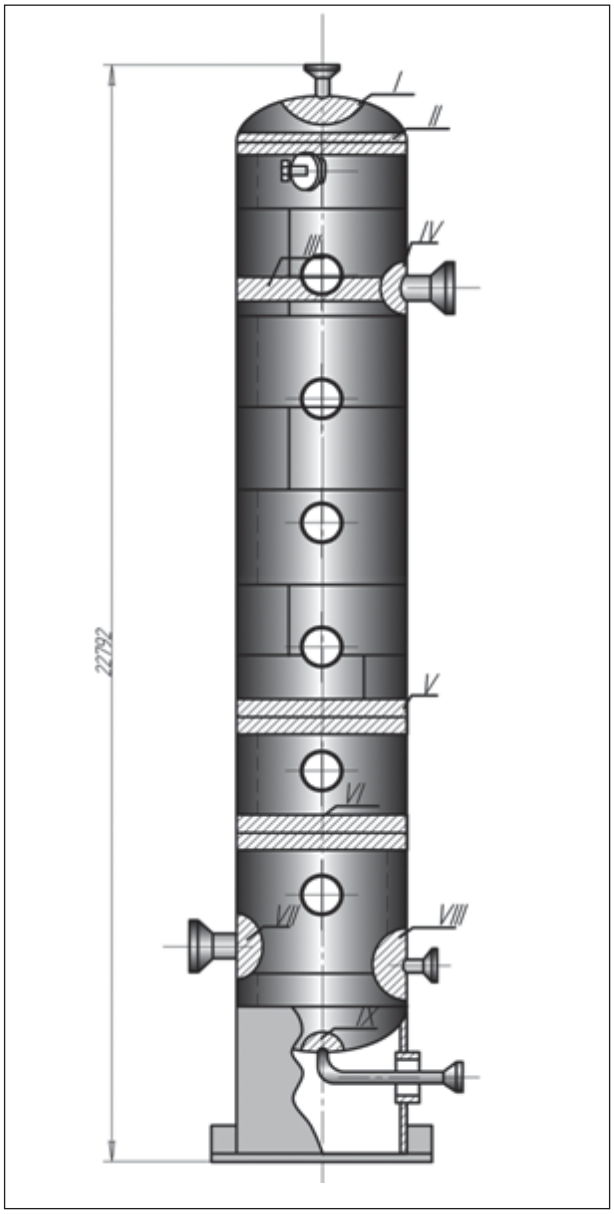


Рис. 1. **Схема расположения зон контроля: зоны контроля I–IX**

Далее проводится выбор средств контроля. Исходя из данных табл. 4, а также данных по скорости коррозии, составляющей менее 0,1 мм/год, можно рекомендовать метод магнитной памяти металла для проведения качественной оценки состояния сварных швов, в которых возможно проявление коррозионного растрескивания, и выборочную толщинометрию для контроля толщины стенки корпуса, например, в зоне ввода насыщенного раствора – зона IV на рис. 2.

Одним из условий сопровождающей диагностики является свободный доступ к поверхности контроля. Поэтому необходимо сказать несколько слов об окнах в теплоизоляции. Как показывает опыт, это нарушение сплошности изоляции восстанавливается с помощью «съемных тепловых заглушек».

Подводя итоги, можно сказать, что сопровождающий неразрушающий контроль – это двухуровневая процедура. Первый этап должен проводиться во время остановки технологической установки на проведение капитального ремонта и включать внутренний осмотр, акустико-эмиссионный (АЭ) контроль, толщинометрию, выборочный ультразвуковой контроль (УЗК), выборочную металлографию, выборочный контроль с помощью метода магнитной памяти металла (ММПМ).

В последующие капитальные ремонты обязательным должен оставаться внутренний осмотр, выборочная ультразвуковая толщинометрия (УЗТ), выборочная металлография, контроль постоянно диагностируемых зон сварных швов с помощью ММПМ. Применение других видов неразрушающего контроля определяется технической необходимостью.

На втором этапе, который проводится без остановки десорбера, сопровождающая диагностика должна включать визуальный контроль, выборочную толщинометрию и контроль с помощью ММПМ. Применение приборов не требует подготовки поверхности контроля, использования напряжения выше 12 В и позволяет проводить контроль при повышенных температурах стенок объекта контроля.

*Продолжение статьи в следующем номере.

Литература

1. *Сергиев Б. П.* Совершенствование системы технического диагностирования оборудования химических производств // Безопасность труда в промышленности. — №1. — С. 53–58.
2. *Сергиев Б. П., Лукьяненко Н. А., Куприянова К. И.* Методические подходы к решению проблемы продления межремонтных периодов технологических установок // Химическая техника. — №7. — 2007. — С. 15–21.
3. *Сергиев Б. П., Лукьяненко Н. А.* Оптимизация межремонтных периодов технологических установок // Химическая техника. — №7. — 2008. — С. 20–27.

4. *Сергиев Б. П.* Модель персонифицированного периодического мониторинга оборудования нефтеперерабатывающих производств, эксплуатируемого в условиях увеличенного интервала между капитальными ремонтами. Материалы отраслевого совещания на тему: «Опыт и перспективы ремонта по техническому состоянию различных видов оборудования на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях», г. Кириши, 2008. — С. 77–93.

K.I. Kupriaynova, B.P. Sergiev, N.A. Lukyanenko

Towards the system of accompanied diagnostics development to provide industrial safety under conditions of extended repair intervals

The problems of degradation zones detecting in capacitive equipment are concerned. The factors, which decrease durability of vessel cylindrical shell and respective coefficients for durability reserve calculation are described. The values of coefficients, which consider vessels geometry, corrosion attacks and residual stress in welded joints at equipment production are given. By the example of desorber with high operation time value the complex of procedures for monitoring at repair interval, which are needed in the case of extended repair interval was determinated. Methods for accompanied diagnostics at the periods of major repair and exploitation are discussed.

Keywords: non-destructive examination, corrosion, durability reserve estimation, accompanied diagnostics, control zones determination, degradation zones.

Вниманию специалистов!

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

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

Г. Д. Чукин

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

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

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

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.

Обследование оборудования газотранспортных систем

Э. А. Микаэлян, А. В. Коротков
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,
ООО «Газпром трансгаз Москва»

Рассматриваются особенности методов определения технического состояния оборудования при анализе режимов работы и при проведении испытаний; приводится методика определения характеристик и технического состояния газоперекачивающих агрегатов на компрессорных станциях (КС) и газопроводов на основе анализа режимов работы оборудования без проведения специальных испытаний, приведены соответствующие примеры. Проводится анализ способов оценки энергосбережения и технического состояния газотранспортных систем, работающих на переменных режимах. Вводится показатель качества эксплуатации газопроводных систем и проводится анализ различных методов обследования газопроводов.

Ключевые слова*:* обследование нефтегазопроводов, анализ режимов работы газотранспортных систем (ГТС), определение технического состояния ГТС, оценка энергосбережения ГТС, характеристика коррозионного повреждения трубопровода, качество эксплуатации трубопроводов.

Различают два способа обследования-диагностики в процессе эксплуатации энерготехнологического оборудования (ЭТО) газотранспортных систем (ГТС) и газотурбинного газоперекачивающего агрегата (ГГПА) КС: диагностика по анализу режимов работы оборудования и диагностическое испытание.

Диагностика по анализу режимов (ДАР) работы оборудования — это форма технического обследования, связанная с контролем по поддержанию режима работы на заданном уровне; определением степени отклонения от оптимальных условий; изучением факторов, влияющих на загрузку оборудования; оценкой эксплуатационных показателей работы оборудования, характеризующих, в основном экономичность, эффективность, надежность и т.д. При достаточно глубоком развитии теории и практики анализа режимов работы оборудования, на примере ГГПА можно строить стратегию совершенствования ремонтных работ, выбора оптимальных эксплуатационно-ремонтных циклов, определения остаточного ресурса, на основе чего совершенствовать в дальнейшем агрегаты в плане реконструкции и модернизации оборудования на КС [1].

Вторым способом является диагностирование оборудования проведением испытания в фиксированных, базовых режимах — **диагностическое испытание** — (ДИС). Данная форма технического обследования, преимущественно контролирующая техническое состояние оборудования, оценивающая экономичность, эффективность, надежность в зависимости от различных диагностических признаков (например, по характеристикам отдельно энергопривода и центробежного нагнетателя, всего ГГПА, пристанционной обвязки, газоперекачивающих агрегатов, газопровода, и, наконец, по характеристикам всей газотранспортной системы), позволяет рационализировать стратегию ремонтных работ, их циклы, оценить остаточный ресурс, а также предотвратить неполадки оборудования, которые с течением времени могут проявиться мгновенно [1].

Эффективность системы обслуживания оборудования определяется уровнем функциональных показателей и показателями эксплуатационной пригодности, достижимым на производстве. В процессе эксплуатации техническое состояние оборудования непрерывно изменяется. Опыт показывает, что при одной и той же наработке оборудование может иметь различное техническое состояние, определяющее его неисправность и неработоспособность. Особенности методов определения технического состояния оборудования приводятся в работе [1].

Далее рассматривается один из способов анализа режимов работы оборудования по показаниям штатных замеров КИП и А и компьютерных программ. ДАР определяет техническое состояние не для одного отдельно взятого агрегата или газопровода, а для группы всех работающих агрегатов или многониточных систем, для которых имеются соответствующие данные замеров за рассматриваемый отчетный период, при этом определяют среднее значение коэффициента технического состояния всех работающих ГГПА. ДАР предусматривает проведение диагностики обслуживающим персоналом КС в рамках штатных обязанностей, поэтому при поведении диагностики не требуется дополнительных материальных и трудовых ресурсов.

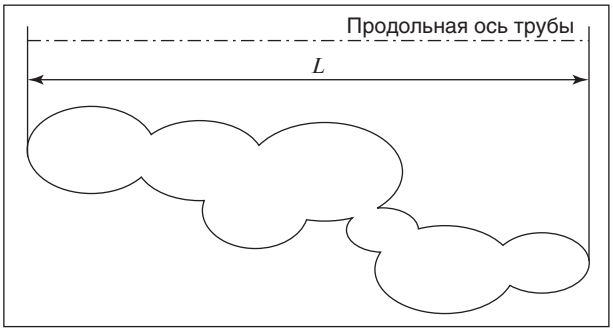
ДИС определяет техническое состояние одного специально выбранного на КС ГГПА с выводом этого агрегата в специальный режим по предельным значениям нагрузочных характеристик, достижимых до номинального значения, в основном по температуре перед турбиной высокого давления (ТВД) и частоте вращения силовой турбины. Так как для большинства ГГПА отрасли, имеющих значительную наработку, номинальные значения нагрузочных характеристик трудно достичь, в условиях эксплуатации ДИС приходится проводить при нагрузочных характеристиках ГГПА значительно ниже номинальных паспортных данных.

Проведение испытания газопровода с целью определения технического состояния по коэффициенту гидравлических сопротивлений и коэффициенту загрузки в условиях эксплуатации — дорогостоящая операция, которая проводится не так часто. Сложность этой задачи заключается в одной из проблем, которая связана с определением реальной шероховатости, относящейся к научно-исследовательским задачам со специальными лабораторными изысканиям [2].

В настоящее время с помощью современных средств внутритрубной инспекции, осуществляемой ультразвуковыми или магнитными снарядами-дефектоскопами удается выявить значительное количество дефектов, потенциально опасных для разрыва трубопроводов. При обнаружении дефектов в любых случаях возникает задача оценки степени безопасности дефекта для трубопровода, т.е. необходимо решить вопрос о принятии мер по подконтрольной эксплуатации или ремонту участка газопровода.

Решение указанной задачи проводится с помощью модернизированного критерия B31G, применение которого позволяет исключить ненужные ремонтные работы, связанные с вырезкой «катушек» с допустимыми дефектами. Особенно эффективно применение этого критерия при оценке опасности дефектов труб, подверженных «коррозионным язвам» и коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Расчетное выражение критерия B31G в зависимости от глубины и длины дефекта вдоль оси трубы, толщины стенки труб и наружного диаметра трубы было получено в работе Кифнера и Даффи и опубликовано в 1971.

Уравнение по определению предела текучести материала трубы применяется для расчета уровня разрушающих напряжений в находящейся под давлением трубе, в которой имеется трещина или дефект в продольном направлении. Оно также применяется для прогнозирования



Характеристика коррозионного повреждения – язвы, каверны, используемая при анализе прочности

прочности подвергшейся коррозии трубы в случаях, когда характеристики потерь металла, т.е. размеры дефекта, определяется так, как показано на рисунке.

Общая длина зоны коррозионного повреждения вдоль оси трубы принимается равной L даже в том случае, если коррозия представляет собой язву (питтинг), не располагающуюся вдоль оси трубы. Проекция профиля язвы на плоскость, проведенную через стенку трубы параллельно продольной оси, как показано на рисунке, дает площадь A, которая применяется в уравнении по определению предела текучести.

Критерий B31G подвергается постоянной модернизации с учетом накопленного экспериментального материала, что отражено в многочисленных работах. Подтверждение достоверности применения критерия B31G получено в программе исследований фирмы «Бритиш Гэз». Американские и канадские стандарты, в которые включен критерий B31G, официально переведены на русский язык, известны и используются отечественными специалистами.

Для определения технического состояния газопроводов в условиях эксплуатации разработана методика на основе анализа режимов работы газопровода, которая представлена на примерах в работе [1]. При этом система показателей позволяет выявить «запирающие участки» газопровода, степень их «закупорки» в зависимости от различных отложений, загрязнений и т.д. Предложенная методика применима также и для нефтепроводов. Анализируя техническое состояние газопровода во времени, можно проконтролировать период чистки и профилактических работ магистрального трубопровода. Далее приводится сама методика и примеры определения характеристик и коэффициента технического состояния участка газопровода, примыкающего к КС.

Газопроводы, работающие в условиях периодических колебаний производительности по причине сезонных колебаний газопотребления и изменений температуры окружающего воздуха, характеризуются коэффициентом загрузки, зависящим от внешних факторов (E_β) и зависят от среднего значения относительной амплитуды периодических колебаний газопроводов за рассматриваемый период (β). Значение коэффициента E_β можно определить в зависимости от коэффициента загрузки работающих агрегатов (K_β) на данном участке газопровода [3]:

$$K_\beta = K_{пер}(1 + 1{,}5\beta^2)/(1 + \beta)^3, \qquad (1)$$

где $K_{пер}$ — коэффициент перегрузки, по паспортным данным равный $K_{пер}$=1,10–1,15; в условиях эксплуатации, в основном по причине наработок, не допускают перегрузки оборудования. В дальнейшем принимается $K_{пер}$= 1,0.

Формула (1) показывает зависимость между двумя важнейшими характеристиками газотурбинного ГПА (теоретический коэффициент загрузки, определяющий загрузку только от внешних факторов — $K_т$) и трубопровода (β — характеристика периодических колебаний производительности газопровода).

На основании известной параболической зависимости между мощностью привода и производительностью ГГПА получена приведенная ниже формула:

$$K_\beta = (E_\beta)^3. \qquad (2)$$

Из формул (1) и (2) следует:

$$E_\beta = (K_\beta)^{1/3} = [(1 + 1{,}5\beta^2)]^{1/3}/(1 + \beta). \qquad (3)$$

Коэффициент E_β можно вычислять с помощью упрощенной формулы:

$$E_\beta = 1/(1 + \beta). \qquad (4)$$

При значении β<0,2 вычисление коэффициента по формуле (4) дает заниженные результаты относительно вычислений по формуле (3) не более, чем на 1%; при β>0,2 расхождение достигает 5%. В приведенных ниже примерах вычисление E_β проводилось по формуле (4) для случаев, когда характеристика β принимала значение намного ниже 0,2%.

В отличие от формулы (4), неравномерность газопотребления при проектировании учитывается соответствующим коэффициентом, принимающим постоянное значение. Кроме приведенного фактора, на загрузку газопроводов влияют внутренние факторы — согласованность обустройства всей газотранспортной системы, а также надлежащее состояние оборудования и технологический режим эксплуатации, обеспечивающий возможную пропускную способность газопровода, т.е. те факторы, которые зависят от службы эксплуатации. В связи с этим предлагается следующее значение коэффициента технического состояния газопровода:

$$K_{труб} = E/E_\beta, \qquad (5)$$

где E — фактическое значение коэффициента загрузки (эффективности) газопровода, которое определяется по следующей расчетной формуле:

$$E = Q_m/Q_{пр} = E_\beta\, K_{труб}, \qquad (6)$$

где Q_m и $Q_{пр}$ — фактическая и проектная производительности (пропускная способность) газопровода.

Полученное уравнение по определению E характеризует природу возникновения недогрузки газопровода: первое равенство — по причине низкой фактической пропускной способности по отношению к проектной. Второе равенство объясняет природу распределения причин, вызывающих эту недогрузку — из-за внешних факторов, определяемых E_β и по причине внутренних факторов, определяемых техническим состоянием газопровода, т.е. определяемых коэффициентом технического состояния $K_{труб}$. Расчеты проводились для нескольких газопроводов в течение ряда лет. Результаты расчетов для анализа режима работы газопровода и оценки его технического состояния, проведенных по предлагаемой системе коэффициентов, представлены в таблице.

Данные таблицы показывают, что в ряде случаев на загрузку газопроводов влияли не только периодические колебания производительности газопровода, но и внутренние факторы, не позволяющие в полной мере использовать пропускную способность трубопровода.

Лишь в первые два года эксплуатации основными причинами, оказывающими влияние на загрузку газопроводов Нижняя Тура—Центр и СРТО—Урал, являлись периодические колебания производительности газопроводов. Это следует из того, что E и E_β численно почти совпадали, а загрузка газопроводов была достаточно высокой и достигала 0,94–0,96, коэффициент $K_{труб}$ достигал предельного значения 0,98–1,0. На третий год эксплуатации наметилось значительное снижение E по сравнению E_β. Однако для газопровода Нижняя Тура—Центр это имело место только на третий год, а в последующие годы снова отмечается их достаточно хорошее совпадение, в то время как у газопровода СРТО—Урал

Фактические (E) и теоретические (E_β) значения коэффициентов загрузки и технического состояния газопроводов ($K_{труб}$)

Годы	Газопровод								
	Н.Тура—Центр			СРТО—Урал			Уренгой—Челябинск		
	E	E_β	$K_{труб}$	E	E_β	$K_{труб}$	E	E_β	$K_{труб}$
1	0,94	0,97	0,98	0,87	0,90	0,97	–	–	–
2	0,96	0,96	1,00	0,94	0,99	0,97	–	–	–
3	0,62	0,79	0,78	0,69	0,92	0,75	–	–	–
4	0,95	0,97	0,98	0,27	0,92	0,30	0,58	0,99	0,59
5	0,96	0,98	0,98	0,30	0,90	0,33	0,84	0,94	0,89
6	0,93	0,99	0,94	0,27	0,98	0,28	0,83	0,95	0,87

в последующие годы разница между E и E_β не только сохранилась, но и значительно увеличилась (до 60%).

Следует отметить, что у нового газопровода Уренгой—Челябинск в первый год эксплуатации наблюдалась значительная разница E и E_β (более 0,4), а уже на второй и третий годы эта разница составляла менее 0,1; коэффициент $K_{труб}$ достигал высоких значений: 0,89 и 0,87, соответственно.

Значения показателей, характеризующих режим работы, удельный расход энергии ГГПА КС на газопроводе по паспортным данным и их сравнение с соответствующими показателями по данным в условиях эксплуатации не позволяет судить об эффективности работы газотранспортной системы и ее техническом состоянии. Это объясняется тем, что фактические характеристики эксплуатируемых ГТС в большинстве случаев значительно отклоняются от проектных характеристик по мощности, производительности, удельному расходу энергии. Поэтому для оценки режима работы, технического состояния оборудования рекомендуется определять и контролировать изменение значений этих характеристик за определенный отчетный период в ходе эксплуатации ГТС, а также сравнивать их значения для различных ГТС. Так, при анализе изменения удельного расхода энергии на участке газопровода, примыкающего к КС, необходимо соотносить это изменение со средним значением основного аргумента, например, со степенью сжатия за тот же период. Методика проведения анализа в этом случае заключается в следующем. При снижении удельного расхода энергии за рассматриваемый отчетный период на $\Delta d = (d_2 - d_1) < 0$ могут иметь место перечисленные ниже случаи. Среднее значение степени сжатия агрегатов на КС уменьшилось: $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) < 0$ — это объясняет снижение удельного расхода энергии преимущественно за счет снижения загрузки на рассматриваемой ГТС. Среднее значение степени сжатия за рассматриваемый период может оставаться без изменения: $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = 0$ — это свидетельствует об улучшении технического состояния рассматриваемой ГТС. Последний случай связан с повышением среднего значения степени сжатия: $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) > 0$ — что свидетельствует о значительном улучшении технического состояния системы, причем, чем больше повышение среднего значения степени сжатия, тем значительнее степень улучшения технического состояния рассматриваемой системы. Последние два случая связаны с проведением профилактических работ, совершенствованием отдельных элементов и всей ГТС в целом. Например, в этот период проводились работы по очистке внутренней полости линейной части ГТС, проведена модернизация или реконструкция КС с ГГПА и т.д.

В случае возрастания удельного расхода энергии $\Delta d = (d_2 - d_1) > 0$ изменение степени сжатия анализируется следующим образом. Если среднее значение степени сжатия при этом снижалось за контрольный период: $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) < 0$, это в основном объясняется увеличением загрузки газотранспортной системы и связанной с ней расходуемой мощности энергопривода, при этом увеличение загрузки может быть вызвано ухудшением технического состояния оборудования, соответствующим изменением температуры компримируемого газа и его термодинамических свойств. Возрастание удельного расхода энергии может произойти без изменения среднего значения степени сжатия $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = 0$. Это объясняется в первую очередь ухудшением технического состояния отдельных элементов газотранспортной системы (линейной части газопровода, станционной обвязки со вспомогательными системами ГГПА и самого ГГПА). В данном случае может иметь место также повышение средней температуры

процесса сжатия газа или же соответствующее изменение его термодинамических свойств. Повышение удельного расхода энергии может быть связано также с повышением среднего значения степени сжатия ГПА на КС. При этом основной причиной такого явления может быть не ухудшение технического состояния оборудования ГТС, а повышенный режим загрузки, связанный с увеличением пропускной способности системы, температурного режима и термодинамических свойств транспортируемого газа.

В общем случае изменение удельного расхода энергии и связанное с ним изменение степени сжатия компримируемого газа может быть одновременно связано с влиянием различных факторов, которые были рассмотрены выше. Таким образом, на удельный расход энергии оказывают влияние внутренние факторы, определяемые техническим состоянием всей ГТС или отдельных ее элементов, и вышеперечисленные внешние факторы.

Приведенный в данной работе анализ позволяет предложить удельный расход энергии при транспортировке в качестве диагностического признака; соответствующее значение коэффициента технического состояния ГТС по этому диагностическому признаку:

$$K_{\text{ГТС}} = d/d_{\text{т}}; \qquad (7)$$

или

$$K_{\text{ГТС}} = \Delta d/\Delta d_{\text{т}} = (d_2 - d_1)/(d_2 - d_1)_{\text{т}}, \qquad (8)$$

где индексом «т» отмечены показатели, вычисленные в зависимости только от внешних факторов, показатели без этого индекса определяются по данным в условиях эксплуатации и отражают влияние как внешних, так и внутренних факторов. Исследования показали, что снижение степени сжатия по КС — один из эффективных способов снижения энергетических затрат и, в том числе, расхода топливного газа.

Далее приведен пример определения технического состояния и оценки ухудшения показателей работы ГГПА на КС и прилегающего участка по причине профилактических работ и технического обслуживания за рассматриваемый период.

Известно, что характер периодических колебаний производительности газопровода влияет на уровень использования пропускной способности газопровода и уровень использования мощности агрегатов КС. Определение этой характеристики ведется на базе данных среднесуточной производительности газотурбинного цеха с 7 установленными агрегатами типа «Коберра-182» КС-11 Богандинского ЛПУ МГ за 1990 г. по месяцам. Среднее количество рабочих агрегатов колеблется в пределах 3–4 в течение года.

На основании этих данных характеристика переменного режима работы рассматриваемого участка газопровода определяется как:

$$\beta = \left(\frac{\sum_{1}^{12} (Q_i - Q_m)}{12} \right) / Q_m = 2627/85669 = 0{,}031, \qquad (9)$$

где $(Q_i - Q_m)$ — разность между среднесуточными значениями производительности газопровода за рассматриваемый месяц и за весь год, взятая по абсолютной величине.

Теоретическое значение коэффициента загрузки газопровода, определенное только в зависимости от внешних факторов, влияющих на режим газопотребления всего газопровода, с определенной точностью можно вычислить по следующей формуле:

$$E_{\beta} = 1/(1+\beta) = 1/1{,}031 = 0{,}970. \qquad (10)$$

Фактическое значение коэффициента загрузки:

$$E = Q_m/Q_{\text{пр}} = 85669/100000 = 0{,}857. \qquad (11)$$

Коэффициент технического состояния газопровода:

$$K_{\text{труб}} = E/E_{\beta} = 0{,}857/0{,}970 = 0{,}886. \qquad (12)$$

Этот коэффициент характеризует степень недогрузки трубопровода по причине внутренних факторов, обусловленных службой эксплуатации. Предельное значение коэффициента $K_{\text{труб}} = 1{,}0$ означает, что по вине внутренних факторов, определяемых службой эксплуатации, и связанных в основном с профилактикой и ремонтом линейной части, было произведено снижение загрузки трубопроводов. При этом газопровод может быть недогружен, что определяется характеристикой его периодических колебаний. Лишь при значении β, стремящемся к нулю, пропускная способность газопровода может быть полностью использована. В этих предельных, идеальных случаях влияние как внешних, так и внутренних факторов на производительность газопровода отсутствует. В приведенном выше примере недогрузка газопровода по причине его периодических колебаний производительности составила всего 3% ($E_{\beta} = 0{,}970$), а по причине профилактических работ — значительно больше — 11,4% ($K_{\text{труб}} = 0{,}886$). Общая недогрузка становится равной

14,4%. Коэффициент эффективности трубопровода $E = E_{\beta} + K_{\text{труб}} = 0{,}857$.

Введем показатель качества эксплуатации трубопровода, определяемый в зависимости от степени его использования за рассматриваемый отчетный период при соответствующей пропускной способности. В качестве примера можно рассмотреть качество эксплуатации нефтепровода или газопровода, представляющего сколь угодно сложную нефтетранспортную или газотранспортную систему многониточных трубопроводов или примыкающий к КС участок газопровода. Качество эксплуатации оборудования – это сложный показатель, зависящий от многочисленных формализованных и неформализованных эксплуатационных показателей. В числе первых получили наибольшее распространение показатели качества эксплуатации оборудования, отмеченные выше, и зависящие в первую очередь от надежности и эффективности его использования. Среди многочисленных показателей надежности, известных в литературе, необходимо выбрать единственный, характеризующий полноту использования оборудования в процессе эксплуатации. Исходя из этого, в качестве показателя надежности должен быть выбран тот, который характеризовал бы относительное время работы под нагрузкой за рассматриваемый отчетный или планируемый период — коэффициент использования рабочего времени как отношение числа часов работы под нагрузкой за рассматриваемый период (T_p) к календарному числу часов за тот же период ($T_{\text{кал}}$):

$$K_{\text{над}} = K_p = T_p / T_{\text{кал}}. \qquad (13)$$

В качестве показателя эффективности используется показатель, характеризующий среднюю загрузку оборудования (например, трубопровода) за рассматриваемый период:

$$K_{\text{эф}} = E = Q_m / Q_{\text{пр}}. \qquad (14)$$

Тогда показатель качества эксплуатации оборудования, в частности, применительно к трубопроводу – показатель качества эксплуатации трубопроводного транспорта – можно определить по следующей формуле:

$$K^{\text{тр}}_{\text{кач}} = K_{\text{над}} \cdot K_{\text{эф}} = K_p \cdot E = T_p \cdot Q_m / (T_{\text{кал}} \cdot Q_{\text{пр}}). \qquad (15)$$

Показатель характеризует степень использования трубопровода для транспортировки проектного объема газа, т.е. степень использования имеющейся пропускной способности трубопроводной системы. $T_{\text{кал}}$ — проектное календарное время работы трубопровода за отчетный период (например за год). Согласно статистическим данным, показатели надежности трубопроводов за последние годы улучшаются. Так например, среднее число отказов за последнее время снизилось от 0,50 до 0,20 отказа на 1000 км трубопровода. Следовательно, время работы трубопроводов за отчетный период приближается к календарному. Таким образом, это обстоятельство наряду с коэффициентом эффективности $E = Q_m / Q_{\text{пр}}$ также снижает объем перекачки углеводородного сырья за отчетный период:

$$T_p \, Q_m > T_{\text{кал}} \, Q_{\text{пр}}; \qquad (16)$$

$$E = K_{\text{труб}} \, E_{\beta} = K^{\text{тр}}_{\text{кач}} / K_p = Q_m / Q_{\text{пр}}. \qquad (17)$$

Впервые показатель качества эксплуатации оборудования на примере трубопроводов по методике, указанной в настоящей статье, введен для ГГПА и использован для ранжирования группы агрегатов ряда КЦ, КС в течение многих лет в [4].

Далее приводится рассмотрение особенностей различных методов технического обследования газопроводов. В литературе даны многочисленные эмпирические и полуэмпирические формулы для определения коэффициента гидравлического сопротивления газопровода в зависимости от числа Рейнольдса и относительной шероховатости внутренней поверхности стенок трубопроводов. Эти формулы применимы для проектирования газопроводов и не могут быть использованы для технического обследования, непосредственного контроля состояния внутренней поверхности газопровода в процессе его эксплуатации. Известные в литературе способы вычисления коэффициента гидравлического сопротивления газопроводов, приближенные к условиям эксплуатации, не могут быть использованы для определения технического состояния трубы и характеристики состояния ее внутренней поверхности, так как не учитывают изменение внутреннего диаметра газопровода при его загрязнении, засорении или гидратообразовании.

Использование многочисленных существующих методов непосредственно для решения задачи определения изменения внутреннего состояния газопровода затруднительно. Это объясняется тем, что одни методы предназначены для многопараметрических задач, другие не учитывают погрешности измерительной аппаратуры, а чисто статистические методы, основанные на прогнозировании функции распределения вероятностей, требуют обработки слишком большого массива информации, что снижает оперативность и точность решения задачи.

Между показателями, характеризующими режимы работы ГГПА на КС и участка газопровода, прилегающего к КС, существует взаимная связь. Несвоевременные профилактические работы по очистке газопровода от механических примесей, кристаллогидратов и конденсата, а также ненадежная работа систем по очистке, осушке и отбензинивания газа приводят к перегрузке агрегатов и увеличению удельных расходов энергии на компримирование. На основании обследования режимов работы газотранспортных систем Уренгой—Челябинск, СРТО—Н. Тура, Н. Тура—Горький в первые годы их эксплуатации установлено, что для газопроводов, находящихся в нормальном состоянии, расходуется до 90–95 кВтч на млн. м^3/км при среднем рабочем давлении 5,6 МПа и до 115–125 кВтч на млн. м^3/км при 7,5 МПа. Для предупреждения образования гидратов, ликвидации гидратных пробок необходимо снижать давление транспортировки газа, повышать его температуру, снижать влажность, а также применять различные ингибиторы, ловушки конденсата и т.д.

В свою очередь, неудовлетворительное техническое состояние ГГПА приводит к падению его производительности и в итоге к недопоставке определенного количества газа по газопроводу или вызывает перегрузку ГГПА при работе с запланированным объемом транспортируемого газа. Это обусловливает увеличение удельного расхода энергии на транспортировку газа.

Для оценки эффективности работы трубопроводов необходима система эксплуатационных показателей, отражающих основные особенности их функционирования. В настоящее время единственной характеристикой, которая позволяет судить о состоянии эксплуатации исследуемой системы, является коэффициент загрузки газопровода (отношение реальной производительности газопровода к проектной за отчетный период). Эта характеристика не позволяет судить об остальных особенностях работы эксплуатируемых систем транспорта газа, и в частности не дает возможности оценить динамику изменения их производительности во времени.

В практике эксплуатации газопроводов возникает проблема «запирающих участков», которые ограничивают их пропускную способность свыше фактически желаемой величины $Q_ф$. При этом необходимо принимать во внимание проектную производительность $Q_{пр}$. Если $Q_ф > Q_{пр}$; $E = Q_ф/Q_{пр} > 1$, то необходимы меры по расширению мощностей газотранспортной системы (ГТС) посредством применения вставок, лупингов или сооружения дополнительной нитки газопровода на рассматриваемом напряженном участке. Если же $Q_ф < Q_{пр}$; $E = Q_ф/Q_{пр} < 1$, то это свидетельствует об ухудшении технического состояния или заниженном режиме работы газопровода.

В случаях, когда потери давления на диагностируемом участке $\Delta p_ф$ выше проектных значений $\Delta p_{пр}$, следует рассматривать две причины. Первая — когда техническое состояние участка ухудшилось, и это не привело к увеличению производительности выше проектной, т.е. $Q_ф < Q_{пр}$, и вторая — когда при нормальном техническом состояний $Q_ф < Q_{пр}$, т.е. наблюдается форсированный режим с превышением проектной производительности $Q_{пр.}$

Существующие на практике формулы по определению коэффициентов загрузки газопроводов (или коэффициентов эффективности)

$$E = (\lambda_{пр}/\lambda_ф)^{0,5} \qquad (18)$$

или

$$E = (p_н^2 - p_к^2)_ф^{0,5}/(p_н^2 - p_к^2)^2_{пр} \qquad (19)$$

применимы для двух различных вариантов испытания. Первый: газопровод выводится на режим испытания с идентичными давлениями, принятыми равными проектным данным на входе и на выходе рассматриваемого участка $p_н^ф - p_н^{пр}$, $p_к^ф - p_к^{пр}$, и при прочих равных значениях термодинамических величин, тогда результаты испытаний окончательно вычисляют по формуле (18). Второй: газопровод подвергается испытанию на всем участке с идентичными гидравлическими сопротивлениями, равными проектным данным $\lambda_ф = \lambda_{пр}$ т.е., когда техническое состояние газопровода не ухудшилось. В этом предельном случае коэффициент E будет характеризовать степень использования проектной производительности, тогда результаты испытания вычисляют по формуле (19).

Известные методы по определению эффективности работы газопроводов помимо ряда отмеченных недостатков, связаны с испытанием ГТС, отличающейся большой протяженностью и большой инерционностью термодинамических параметров контроля за режимом работы, а также с выводом ГТС на базовый режим по проектным параметрам, что создает определенные трудности в проведении испытаний. Большие издержки связаны также с тем, что в этом случае для проведения испытания требуются специальный штат и установка дополнительных средств КИП высокого класса точности.

Для технического обследования газопроводов предлагается изложенный метод

определения эффективности и технического состояния ГГПА КС газопроводов в условиях эксплуатации на основе анализа режимов работы ГГПА КС газопроводов, без вывода ГТС на специальный базовый режим, основанный на данных по производительности рассматриваемого участка.

Преимущество рассмотренного метода заключается в том, что он связан с определением технического состояния газопровода во всех режимах его переменной работы за отчетный период, а не в одном каком-либо базовом режиме испытаний, при этом отсутствует необходимость проведения дорогостоящих испытаний, связанных с дополнительными ресурсами и привлечением специальных инженерных кадров. Это создает условие для проведения технического обследования персоналом КС. Предлагается применение приведенного метода исследования ГТС наряду с существующими.

Литература

1. *Микаэлян Э.А*. Диагностика энерготехнологического оборудования ГГПА на базе различных диагностических признаков // Газовая промышленность. — 2008. — № 4. — С. 59–63.
2. *Герватовски Д*. Коэффициент гидравлического сопротивления течению газа для транзитного газопровода Ду 1400 // Сб. докладов. IV Международной научно-технической конференции “Компьютерные технологии поддержки принятия решения в диспетчерском управлении газотранспортными и газодобывающими системами» (DISCOM-2009), Москва, 28–30 апреля 2009. — М.: ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2009. — С. 211–218.
3. *Поршаков Б.П., Лопатин А.С., Назарина А.М. и др*. Повышение эффективности эксплуатации энергопривода компрессорных станций. — М.: Недра,1992. — 208 с.
4. *Микаэлян Э.А*. Техническое обслуживание энерготехнологического оборудования, газотурбинных газоперекачивающих агрегатов системы сбора и транспорта газа. Методология, исследования, анализ и практика. — М.: Топливо и энергетика, 2000. — 304 с.

E.A. Mikaelyan, A.V. Korotkov

Survey of Gas Transportation Systems Equipment

Features of different methods of equipment performance determination while conducting analysis of operating modes and testing are concerned. The method for determination of characteristics and equipment performance of pipelines and gas compressor units located at gas compressor stations is provided. The method involved is based on equipment operating modes analysis without carrying out special tests. Relevant examples are demonstrated. The ways of energy efficiency and equipment performance determination of gas transportation systems, operating at variable modes were analyzed. The quality factor of gas transportation systems exploitation and analysis of different methods for gas pipelines survey are given.

Keywords: oil and gas pipelines survey, analysis of gas transportation systems operating modes, determination of gas transportation systems performance, estimation of gas transportation systems energy efficiency, features of pipeline corrosion damages, the quality of pipeline exploitation.

Вниманию специалистов!

В. А. Казарян

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

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

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

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

Нефтегазопромысловый сервис нуждается в саморегулировании

В. И. Балаба
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

На основе анализа рынка нефтегазопромыслового сервиса рассмотрена проблема обеспечения качества работ и услуг и оценка их соответствия условиям договоров подряда. Показано, что проблемы нефтегазодобычи могут быть эффективно решены с применением механизма отраслевого саморегулирования.

Ключевые слова*:* нефтегазопромысловый сервис, саморегулирование, безопасность производственной деятельности, качество продукции.

Современная организация нефтегазового производства основана на использовании аутсорсинга, то есть заимствования ресурсов извне, от компаний, для которых данный вид деятельности является приоритетным или основным, том числе передача им непрофильных процессов и функций. Иными словами, предполагается, что функции нефтегазовой компании сводятся к приобретению лицензии на недропользование, финансированию и организации процесса добычи и реализации углеводородов, а нефтегазопромысловые услуги являются прерогативой специализированных сервисных компаний. Целью подобного разделения является, прежде всего, стремление сократить издержки производства. Однако аутсорсинг наряду с положительными сторонами отличается некоторыми недостатками. В табл. 1 приведены преимущества и недостатки аутсортинга.

На российском рынке нефтегазопромысловых услуг, ежегодный оборот которого, по оценкам экспертов, достигает 9 млрд долл., представлены сервисные компании различного типа (табл. 2), отличающиеся некоторыми специфическими особенностями [1].

Изменение организации нефтегазового производства привело к значительному расширению круга независимых субъектов экономической деятельности, непосредственно или косвенно причастных к освоению ресурсов природных углеводородов, в частности подрядчики, субподрядчики, поставщики, инвесторы, страховщики, акционеры и т.д. Цель каждого из них — гарантированное получение прибыли. В этой связи требовательность к подрядчикам как к непосредственным производителям продукции существенно возросла. Стараясь снизить свой риск, недропользователи выбирают подрядчиков, ориентируясь на их конкурентоспособность, которая определяется гарантированным выполнением основных условий договора подряда: качества работ, сроков их выполнения и стоимости.

Табл. 1. **Преимущества и недостатки аутсорсинга**

Преимущества	Недостатки
• сокращение издержек за счет: – нерегулярной занятости узкопрофильных специалистов, их обучения и повышения квалификации, аттестации и сертификации; – расходов на приобретение, получение разрешительной документации и техническое обслуживание оригинальных технических устройств; – сокращения научных исследований; – расходов на получение лицензий (например, на обращение с отходами) и т.п. – расходов на социальную сферу, страхование и т.д. • повышение прозрачности и управляемости компании; • уменьшение материальных, социальных некоторых других рисков; • получение качественных услуг по оптимальной цене; • привлекательность для малых нефтегазовых компаний, которые не в состоянии содержать собственные сервисные подразделения для работы на истощенных месторождениях на завершающей стадии их эксплуатации.	• сравнительно большие первичные затраты (организация выбора СК, юридическое сопровождение, организация управления и надзора); • риск: – увеличения стоимости услуг при неблагоприятной конъюнктуре рынка услуг; – зависимости от СК при отсутствии других предложений на рынке услуг; – утечки информации в результате допуска к ней сторонних специалистов; – промышленного шпионажа.

Табл. 2. **Общая характеристика сервисных компаний**

Тип компании	Специфика компаний
Транснациональные сервисные корпорации	• высокая конкурентоспособность; • доступ к большим инвестиционным средствам; • собственные научные подразделения; • современные технологии; • практически неограниченные возможности для технологического развития и диверсификации деятельности
Сервисные компании выделившиеся из нефтегазовых холдингов	• хорошо знают специфику материнской компании; • имеют неформальные отношения с руководством материнской компании; • имеют возможности для технологического развития и диверсификации деятельности
Сервисные компании, образовавшиеся на базе территориальных отраслевых организаций (институты, геофизические и другие организации)	• хорошо знают региональную специфику; • привлекательны в качестве плацдарма для завоевания регионального рынка динамично развивающимися сервисные компании
Новообразованные сервисные компании	• предлагают оригинальные услуги, инновационные решения; • имеют инициативный менеджмент

Сроки выполнения и стоимость работ — это объективные, измеряемые показатели. Что касается качества работ, то границы этого понятия в нефтегазопромысловом деле зачастую размыты. Например, в договорах подряда качество скважины оговаривается в общих чертах, как правило, цитированием требований правил безопасности или путем ссылки на рабочий проект на строительство скважины, который не содержит раздела, посвященного качеству скважины. Поэтому, как свидетельствует расширяющаяся с каждым годом статистика хозяйственных споров, привлечь бурового подрядчика к ответственности в судебном порядке практически невозможно.

Предполагается, что недропользователь может выбирать себе подрядчиков на конкурсной основе и, таким образом, получать качественные услуги по оптимальной цене. Однако это справедливо в случае развитого конкурентного рынка нефтегазопромысловых услуг, который еще практически не сформирован. Кроме того, осложняющим фактором является и специфика отдельных сегментов этого рынка, в частности, региональная неоднородность предложений буровых подрядчиков. В связи с этим, например, ОАО «Газпром» вынуждено привлекать сторонних буровых подрядчиков, поскольку у собственной буровой компании ООО «Газпром Бургаз» и у компаний, имеющих такой же высокий статус на рынке буровых подрядчиков, например Сервисная буровая компания, БК Евразия, Роснефть-бурение, Сургутнефтегаз и др., в регионах поисково-разведочного бурения свободных производственных мощностей нет [2]. При этом результативность и эффективность такой организации работ очень низкая. Об этом, в частности, свидетельствует анализ зависимости количества аварий от объема проходки в поисково-разведочном бурении одного из лидеров отечественного бурения — ООО «Бургаз» (в настоящее время – ООО «Газпром Бургаз») и сторонних подрядчиков (рис. 1), из которого следует, что у ООО «Бургаз» по сравнению со сторонними подрядчиками:

– намного ниже количество аварий на 1000 м проходки;

– значительно меньше темп прироста количества аварий по мере увеличения объема проходки.

По мнению автора, это обусловлено тем, что ООО «Бургаз», в отличие от других сторонних подрядчиков, имеет длительный опыт строительства скважин и, соответственно, качественные

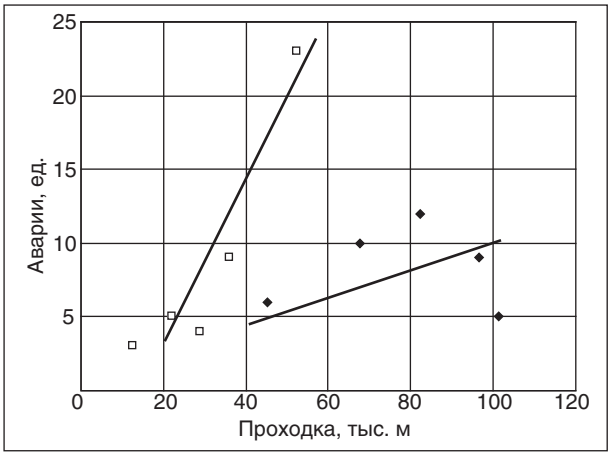


Рис. 1. **Зависимость количества аварий от объема проходки в поисково-разведочном бурении (2003–2007 гг.), по данным [2]: ◆ ООО «Бургаз»; □ — сторонние буровые подрядчики**

технологии, квалифицированные кадры и производственную инфраструктуру.

Таким образом, с развитием аутсорсинга особую актуальность приобрела проблема обеспечения качества работ и услуг, оценка их соответствия условиям договора подряда. При этом необходимо подчеркнуть, что неотъемлемым элементом качества работ и услуг является безопасность как непосредственно работ и услуг, так и их результата — продукции. Более того, понятие безопасности продукции предполагает, что она не является источником недопустимого риска на всех этапах ее жизненного цикла. Зачастую же качество и безопасность, в частности при классификации факторов конкурентоспособности компаний, рассматриваются как независимые.

С точки зрения безопасности производственной деятельности развитие аутсорсинга имеет несколько аспектов. С одной стороны, расширение числа субъектов, участвующих в реализации конкретного проекта, повышает их взаимозависимость и затрудняет управление безопасностью производственной деятельности в целом. С другой стороны, компания-недропользователь или компания-оператор проекта, как в процедуре тендерного отбора исполнителей, так и на других этапах реализации проекта, сталкивается с необходимостью оценки соответствия деятельности сервисной компании требованиям безопасности. Таким образом, динамика развития рынка нефтегазопромысловых услуг, наряду с экономическими факторами, зависит и от адекватного совершенствования системы обеспечения безопасности производственной деятельности, в том числе таких ее элементов, как нормативное регулирование, лицензирование, оценка соответствия.

Мировой опыт показывает, что в условиях динамичной рыночной экономики обеспечение результативной и эффективной работы всех субъектов экономической деятельности только путем вертикальных административно-правовых отношений, характерных для государственного управления, невозможно. Рыночные условия, основанные на предпринимательской инициативе, диктуют необходимость развития горизонтальных гражданско-правовых отношений, в рамках которых стороны фактически и юридически равноправны. Поэтому проводимая в России административная реформа предполагает, в том числе, ограничение вмешательства государства в рыночные процессы. В рамках мероприятий по снижению административного давления на предпринимательскую деятельность постоянно сокращаются объемы применения таких форм государственного регулирования экономики, как лицензирование деятельности, обязательная сертификация продукции и услуг. Сокращение государственного регулирования предпринимательской деятельности заменяется передачей части функций субъектам экономической деятельности на условиях саморегулирования.

Саморегулирование определенных видов деятельности исторически формировалось в экономически развитых странах с целью защиты интересов бизнеса на отраслевых рынках или их сегментах. В России этот вид взаимодействия государства и бизнеса введен Федеральным законом «О саморегулируемых организациях» от 1 декабря 2007 г. № 315-ФЗ. Под саморегулированием в соответствии со статьей 2 закона понимается самостоятельная и инициативная деятельность, которая осуществляется субъектами предпринимательской или профессиональной деятельности и содержанием которой являются разработка и установление стандартов и правил указанной деятельности, а также контроль их соблюдения. Основные функции саморегулируемых организаций представлены на рис. 2.

Освоение ресурсов природных углеводородов представляет собой деятельность по эксплуатации опасных производственных объектов, которая жестко регулируется государством, в частности законами о промышленной безопасности, о техническом регулировании, об охране

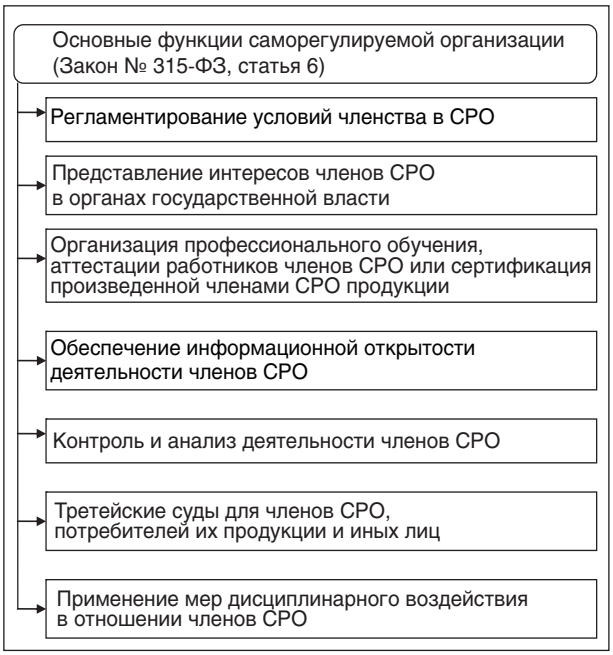


Рис. 2. **Основные функции саморегулируемой организации**

окружающей среды, о градостроительной деятельности и т.д. Избыточное государственное регулирование создает административные барьеры на пути предпринимательской деятельности в этой области, увеличивает численность аппарата органов государственного надзора и контроля и, как следствие, экономически неэффективно. Между тем, в нефтегазодобыче накопилось много нерешенных специфических общеотраслевых проблем, которые эффективно могут быть решены посредством механизма саморегулирования [3]. В качестве примера укажем лишь одну из них — техническое регулирование.

Федеральный закон «О техническом регулировании» от 27 декабря 2002 года № 184-ФЗ вступил в действие 1 июля 2003 г., но в нефтегазовой отрасли он до сих пор практически так и не заработал. Потребности данной отрасли предполагалось обеспечить, в первую очередь, техническим регламентом «О безопасности производственных процессов добычи, транспортировки и хранения нефти и газа». Было разработано несколько редакций проекта регламента, общественные слушания которых в соответствии с установленной процедурой прошли в Минпромэнерго России, однако продолжение его рассмотрения было признано нецелесообразным. Таким образом, в Российской Федерации до настоящего времени технический регламент в области нефтегазодобычи не создан.

Одна из причин неудачной попытки разработки технического регламента, очевидно, заключается в слабой мотивации его разработчиков, имеющих как правило лишь косвенное отношение к производственному процессу нефтегазодобычи. Саморегулирование позволяет устранить эту причину, так как, во-первых, в нормативном регулировании, отражающем практику конкретной экономической деятельности, заинтересованы, прежде всего, непосредственные участники конкретной предпринимательской деятельности. Во-вторых, именно саморегулирование позволяет участникам предпринимательской и профессиональной деятельности правовыми методами реализовать свои интересы:

– от своего имени оспаривать в установленном законодательством порядке любые акты, решения и (или) действия (бездействие) органов государственной власти, нарушающие права и законные интересы СРО, ее членов либо создающие угрозу такого нарушения;

– участвовать в обсуждении проектов федеральных законов и иных нормативных правовых актов по вопросам, связанным с предметом саморегулирования, а также направлять в органы государственной власти заключения о результатах проводимых ею независимых экспертиз проектов нормативных правовых актов;

– вносить на рассмотрение органов государственной власти предложения по вопросам формирования и реализации политики в отношении предмета саморегулирования.

Поскольку в ближайшей перспективе принятие отраслевого технического регламента не предвидится, то продолжают действовать нормативные документы федеральных органов исполнительной власти. В связи с этим следует отметить следующее. Во-первых, до дня вступления в силу соответствующих технических регламентов Правительство РФ и федеральные органы исполнительной власти вправе вносить в установленном Федеральным законом «О техническом регулировании» порядке изменения в нормативные правовые акты и документы, применяемые до дня вступления в силу соответствующих технических регламентов. Следовательно, механизм актуализации обязательных требований безопасности существует и необходимо только приложить усилия, чтобы им воспользоваться [4].

Во-вторых, техническое регулирование предоставляет широкие возможности для оценки соответствия в нефтегазодобыче в связи с тем, что наряду с обязательными, оно включает установление и применение требований к объектам технического регулирования и правовое регулирование отношений в области оценки соответствия на добровольной основе. В связи с этим, осуществляется документальное удостоверение соответствия – подтверждение соответствия — не только требованиям технических регламентов, но и положениям стандартов, сводов правил или условиям договоров, которые применяются на добровольной основе. Таким образом, использование стандартов, сводов правил в договорных отношениях позволяет придать содержащимся в них требованиям статус обязательных.

В незамедлительном решении этих вопросов заинтересовано, прежде всего, нефтегазовое сообщество. Поэтому еще раз отметим, что согласно закону № 315-ФЗ саморегулируемыми (статья 3) признаются организации, объединяющие субъектов предпринимательской деятельности исходя из *единства отрасли производства* (выделено авт.) товаров (работ, услуг) или рынка произведенных товаров (работ, услуг), либо объединяющие субъектов профессиональной деятельности определенного вида. Однако в настоящее время зачастую игнорируется отрасле-

вая специфика саморегулирования. В результате происходит трансформация созданной Ростехнадзором Единой системы оценки соответствия на объектах, подконтрольных Ростехнадзору, в Единую систему саморегулирования в области обеспечения безопасного ведения работ в промышленности, энергетике и на транспорте, в структуре которой отраслевые элементы отсутствуют.

Напомним, что в целях реализации положений Федерального закона «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» № 116-ФЗ от 21 июля 1997 г. постановлением коллегии Госгортехнадзора России №64 от 06.11.98 г. была создана Система экспертизы промышленной безопасности (СЭПБ), организационная структура которой приведена в Правилах проведения экспертизы промышленной безопасности (ПБ 03-246–98), зарегистрированных Минюстом России. Впоследствии эта система прошла ряд последовательных этапов развития от СЭПБ до Единой системы оценки соответствия на объектах, подконтрольных Ростехнадзору, без соответствующего юридического оформления в Минюсте России [5].

В настоящее время СРО создаются по видам деятельности в области промышленной безопасности, однако, не вызывает сомнения, что, как это и предусмотрено законом № 315-ФЗ, наряду с ними должны создаваться и отраслевые саморегулируемые организации, которые станут действенным механизмом эффективной и безопасной предпринимательской и профессиональной деятельности.

Литература

1. *Балаба В.И*. Оценка соответствия нефтегазопромысловых услуг // Нефтегазопромысловый инжиниринг. — 2005. — № 4. — С. 19–26.
2. *Гноевых А.Н., Вольтерс А.А., Гафтуняк П.И*. Анализ ТЭП строительства поисково-разведочных скважин в ОАО «Газпром» // Вестник ассоциации буровых подрядчиков. — 2008. — № 2. — С. 7–11.
3. *Балаба В.И*. Саморегулирование как инструмент соуправления качеством в бурении // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. — 2009. — № 3. — С. 24–26.
4. *Балаба В.И*. Требования промышленной безопасности как источник опасности // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. — 2008. — № 3. — С. 38–41.
5. *Балаба В.И*. От Системы экспертизы промышленной безопасности к Единой системе оценки соответствия // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. — 2006. — № 3. — С. 14–18.

V.I. Balaba

Oil and Gas Field Service Needs Self-Regulation

On basis of oil and gas service market analysis a problem of quality assurance of work and services and their conformity assessment for contractor agreement terms was concerned. It was shown, that the problems of oil and gas production can be efficiently solved by mean of sectoral self-regulation.

Keywords: oil and gas field service, self-regulation, safety operations, product quality.

Методы оценки и повышения достоверности моделей надежности газонефтепроводов

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

В настоящей статье рассматриваются методология анализа и оценки параметров надежности систем магистральных газонефтеопроводов на основе использования структурных моделей-схем; методы оценки достоверности моделей надежности, основанные на корреляционном анализе и критериях согласия, а также анализ способов, позволяющих уменьшить значения возможных погрешностей, возникающих при построении моделей надежности.
Все теоретические положения иллюстрируются на реальных примерах обработки статистических данных отказов магистрального газопровода «Мирное—Изобильное».

Ключевые слова*:* эмпирическая модель надежности, корреляционный анализ, критерии согласия, вариационный ряд, оценка достоверности модели надежности.

Оценка параметров надежности эксплуатируемых газонефтепроводов (ГНП) основывается на статистических методах оценки показателей безотказной работы магистральных ГНП. Уникальность ГНП заключается в том, что для линейной части трубопроводов *полностью исключается возможность постановки на испытание серии однотипных объектов,* поэтому значительно усложняется использование вероятностно-статистических методов оценки надежности линейной части магистральных трубопроводов. Для эксплуатируемых трубопроводов оценку надежности получают на основе статистики имеющихся отказов. Особое значение в этой связи приобретают способы повышения *достоверности* моделей надежности ГНП, получаемых в результате обработки статистической информации и компьютерного моделирования.

Методы построения моделей надежности газотранспортных систем могут быть различными. Это обуславливает проведение анализа для выбора определенного метода компьютерного моделирования при построении моделей надежности разной степени сложности для конкретных условий эксплуатации системы ГП.

Методология анализа и оценки параметров надежности ГНП описывается следующим алгоритмом: построение структурных схем-моделей надежности систем ГНП; создание вариационного ряда для каждого элемента исследуемой системы; выдвижение гипотез о функции распределения для каждого элемента системы; построение функций надежности и восстановления для каждого элемента системы методом компьютерного моделирования; создание модели надежности исследуемого объекта; оценка ее адекватности; вычисление дополнительных количественных характеристик для разработки управляющего воздействия в целях повышения надежности системы [1].

Рассматриваемая *методология* состоит из алгоритма использования отдельных *методик разных этапов* исследования, анализа и оценки параметров надежности сложных систем трубопроводного транспорта. Укрупненная блок-схема этих этапов приводится на рисунке.

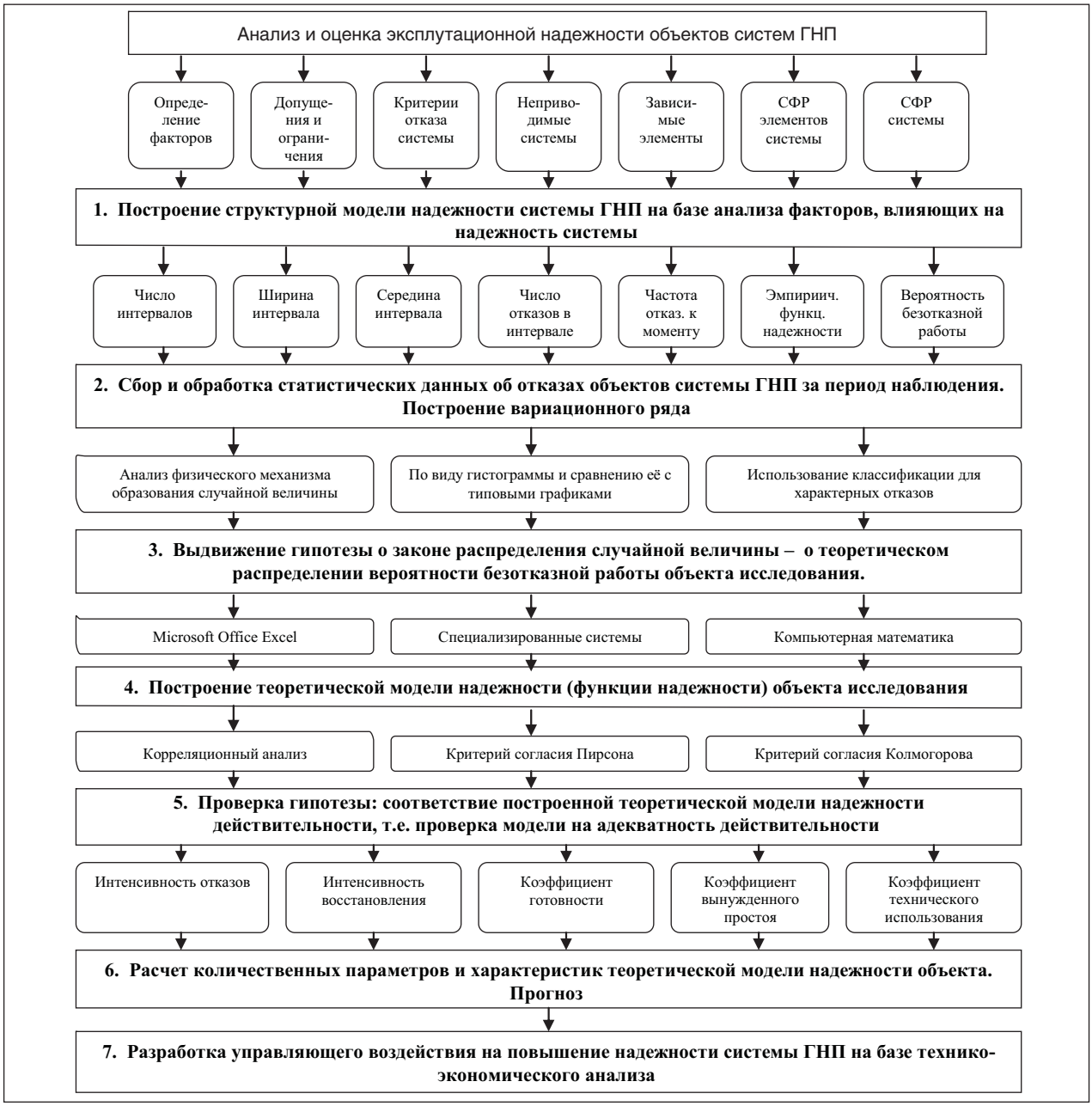
Остановимся на 2–5 этапах методологии исследования и оценки параметров надежности ГНП.

Модель надежности любого объекта ГНП строится на основании *эмпирической* модели надежности. Построению эмпирической модели надежности предшествует создание вариационного ряда на основе данных об отказах исследуемого объекта. Рассмотрим методы оценки и повышения достоверности моделей надежности ГНП на примере статистических данных об отказах в период приработки магистрального газопровода «Мирное—Изобильное», которые приведены в табл. 1 [2].

Вариационный ряд представляет собой ранжированную выборку, то есть выборку, члены которой расположены в порядке возрастания их численных значений. Одним из видов вариационного ряда является ряд времени отказов к моменту, элементы которого получают суммированием суточных наработок за период от окончания восстановления до ближайшего отказа объекта.

Таким образом, любой элемент такого вариационного ряда v_n определяется по следующей формуле:

$$v_n = \sum_{i=1}^{n} m_i, \quad n \in [1, N], \qquad (1)$$



Этапы оценки параметров эксплуатационной надежности систем ГНП

где [1, N] — интервал наблюдений; N — общее количество наработок между отказами (количество всех наблюдений); m_i — элемент статистического временного ряда, полученного в результате наблюдений.

Следует отметить, что на практике использование вариационного ряда отказов к моменту более удобно, поскольку легче обеспечить заполнение всех интервалов частотой отказов. Поэтому для построения статистической модели надежности магистрального газопровода «Мирное—Изобильное» будем использовать именно его.

Временной вариационный ряд наработок к моменту (в сутках), построенный на основании формулы (1) будет иметь следующий вид:

36,5; 53,75; 67,28; 67,28; 80,53; 82,0; 88,6; 103,16; 103,63; 104,21; 110,77; 143,24; 177,5; 193,03; 245,28; 245,28; 260,67; 262,83; 262,99; 290,12; 312,94; 347,68; 379,37; 410,7; 411,98; 435,81; 505,48; 506,15; 528,32; 528,32; 545,32; 669,82; 1056,32; 1183,4; 1326,4; 1359,99; 1359,99; 1565,32.

Следующим важным этапом обработки статистической информации является по-

Табл. 1. **Данные об отказах на газопроводе «Мирное—Изобильное»**

Дата отказа или остановки	Интервал между отказами, сут.	Место отказа, км	Причина или характер отказа или останова
16.10.1969	–	54	Продольный разрыв
21.11.1969	36,5	0	Свищ в тройнике
12.12.1969	17,25	153	Трещина в стыке
26.12.1969	13,53	165	Трещина в стыке
26.12.1969	13,53	167	Трещина в стыке
10.01.1970	13,25	168	Разрыв стыка
12.01.1970	1,47	168	Трещина в стыке
19.01.1970	6,60	167	Разрыв стыка
04.02.1970	14,56	154	Разрыв стыка
05.02.1970	0,47	154	Трещина в стыке
06.02.1970	0,58	164	Продольный разрыв
13.02.1970	6,56	168	Трещина в стыке
19.03.1970	32,47	48	Обрыв трубки крана
24.04.1970	34,26	45	Трещина в стыке
10.05.1970	15,53	1	Трещина в тройнике
03.07.1970	52,25	45 и 94	Свищи в стыках
19.07.1970	15,39	164	Продольный разрыв
22.07.1970	2,16	158	Продольный разрыв
23.07.1970	0,16	149	Продольный разрыв
21.07.1970	27,13	157	Трещина в стыке
13.09.1970	22,82	94	Трещина в стыке
18.10.1970	34,74	43	Свищ в стыке
19.11.1970	31,69	77	Врезка узла
22.12.1970	31,33	103	Продольный разрыв
25.12.1970	1,28	103	Продольный разрыв
19.01.1971	23,83	149	Продольный разрыв
29.03.1971	69,67	81	Продольный разрыв
30.03.1971	0,67	54	Продольный разрыв
23.04.1971	22,17	168	Врезка КС
23.04.1971	22,17	77	Врезка узла
11.05.1971	17,0	92	Продольный разрыв
14.09.1971	124,50	77	Свищ в тройнике
05.10.1972	386,50	152	Продольный разрыв
10.02.1973	127,08	161	Разрыв в стыке
04.07.1973	143,0	49	Трещина в стыке
07.08.1973	33,59	2	Свищ в тройнике
07.08.1973	33,59	73	Свищ в стыке
04.03.1974	205,33	–	–

строение эмпирической, т. е. статистической модели надежности, для чего необходимо определить:

– число интервалов или разрядов, количество которых зависит от объема наблюдений;

– ширину интервала Δt (в сутках) ;

– середину интервала t;

– число отказов в интервале n — эмпирическую частоту отказов в интервале;

– эмпирическую частоту отказов к моменту $n(t)$ — число отказов к моменту (суммарное число отказов в текущем интервале, вычисленное для середины интервала);

– эмпирическое распределение вероятности отказов $F_c(t)$;

– эмпирическую вероятность безотказной работы $P_c(t)$.

Результаты расчетов обычно представляются в виде таблицы.

Число интервалов определяем по следующей эмпирической формуле:

$$k = 1 + 3{,}2 \lg N, \qquad (2)$$

где N — количество наработок между отказами (количество данных в выборке).

Табл. 2. **Результаты обработки статистических данных по отказам на газопроводе «Мирное—Изобильное»**

Интервал Δt, сут.	Середина интервала, сут.	Эмпирическая частота отказов в интервале Δn, шт.	Эмпирическая частота отказов к моменту $n(t)$, шт.	Эмпирическая вероятность безотказной работы, $P_c(t)$
0–300	150	20	10	0,736842
300–600	450	11	25,5	0,328947
600–900	750	1	31,5	0,171053
900–1200	1050	2	33	0,131579
1200–1500	1350	3	35,5	0,065789
1500–1800	1650	1	37,5	0,013158

Результаты расчетов представлены в табл. 2 [3].

По методу наименьших квадратов в результате компьютерного моделирования в Excel [4] получим вероятность безотказной работы — модель надежности магистрального газопровода «Мирное—Изобильное» вида:

$$P_T(t) = e^{-0,0023t}. \qquad (3)$$

Оценим достоверность полученной модели надежности с помощью *двух методов*: корреляционного анализа с учетом оценки надежности коэффициентов корреляции и критерия согласия.

Коэффициент корреляции r_{xy} определялся по известной формуле:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})(y_i - \overline{y})}{(n-1)\sigma_x\sigma_y}, \qquad (4)$$

где средние значения $\overline{x}, \overline{y}$ определяются по формулам (5), а средние квадратические отклонения σ_x, σ_y — по формулам (6):

$$\overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}, \quad \overline{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i}{n}, \qquad (5)$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2}{n-1}}, \quad \sigma_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \overline{y})^2}{n-1}} \qquad (6)$$

В результате расчетов получим:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^{6}(x_i - \overline{x})(y_i - \overline{y})}{5\sigma_x\sigma_y} = 0,9948. \qquad (7)$$

Теснота связи коррелируемых величин может быть определена по шкале Чеддока в зависимости от расчетного значения коэффициента корреляции r_{xy}.

По значению линейного коэффициента корреляции r_{xy} = 0,9948 по шкале Чеддока оценим степень зависимости между двумя признаками, т. е. определим степень соответствия построенной теоретической модели надежности магистрального газопровода «Мирное—Изобильное» $P_T(t)$ статистической модели $P_c(t)$. Согласно данным шкалы Чеддока, если значение коэффициента корреляции находится в диапазоне значений 0,9–0,99, то связь является весьма высокой. Таким образом, была получена модель надежности, адекватная действительности [5]. Однако возникает вопрос о надежности полученного коэффициента корреляции.

Оценка *надежности расчетных значений коэффициентов корреляции* рассчитывалась по критерию надежности для *малых статистик*, так как объем выборки составил N = 38, т. е. меньше 50 [6].

Если для заданного объема выборки или ряда из N элементов расчетное значение коэффициента корреляции удовлетворяет условию [7]:

$$r_{xy} \geq r_{\theta[N]} = \frac{A \cdot e^{\frac{2\beta}{\sqrt{N-3}}} - 1}{A \cdot e^{\frac{2\beta}{\sqrt{N-3}}} + 1}, \qquad (8)$$

$$A = \left(\frac{1 + r_{\min}}{1 - r_{\min}}\right),$$

$$r_{\min} = \frac{\sqrt{N+36} - \sqrt{N}}{6},$$

где β = 0,95 — коэффициент доверия, то линейную связь элементов ряда можно считать *надежно* установленной.

На основании приведенных выше формул для коэффициента корреляции r_{xy} = 0,9948 и коэффициента доверия β = 0,95 определим критерий надежности для малых статистик:

$$r_{\min} = \frac{\sqrt{N+36} - \sqrt{N}}{6} = \frac{\sqrt{38+36} - \sqrt{38}}{6} = 0,406319,$$

$$r_{xy} \geq r_{\theta[N]} = \frac{A \cdot e^{\frac{2\beta}{\sqrt{N-3}}} - 1}{A \cdot e^{\frac{2\beta}{\sqrt{N-3}}} + 1} =$$

$$\frac{2{,}36881 \cdot e^{\frac{2 \cdot 0{,}95}{\sqrt{38-3}}} - 1}{2{,}36881 \cdot e^{\frac{2 \cdot 0{,}95}{\sqrt{38-3}}} + 1} = 0{,}53117,$$

$$0{,}9948 > 0{,}53117. \qquad (9)$$

При выполнении данного условия линейную связь элементов ряда можно считать надежно установленной. Следовательно, можно сделать вывод, что полученная экспоненциальная модель надежности $P(t) = e^{-0{,}0023t}$ является достоверной, т. е. адекватна действительности.

Оценим достоверность полученной модели надежности с помощью *критерия согласия*. В теории и практике оценки гипотез о законах распределения вероятностей применяются критерии согласия Пирсона — «Хи-квадрат» или χ^2-критерий, и Колмогорова, на основании которых делается вывод о не противоречии моделей теоретического и эмпирического распределений. Каждый из указанных критериев согласия имеет свои преимущества и недостатки. Основным *преимуществом* критерия согласия Пирсона является гибкость, что позволяет использовать его при *различных распределениях*, даже в том случае, когда параметры распределения не известны. Основной *недостаток* данного критерия связан с большими погрешностями в случае, когда *число наблюдений невелико*. Остановимся на критерии согласия Пирсона, который на практике используется наиболее часто. Рассмотрим алгоритм применения критерия согласия χ^2.

1. Определяется мера расхождения статистического распределения с гипотетическим χ^2 по формуле:

$$\chi^2 = n \sum_{i=1}^{k} \frac{(p_i^* - p_i)^2}{p_i}, \qquad (10)$$

где p_i^* — статистические вероятности; p_i — гипотетические вероятности.

2. Определяется число степеней свободы s. Для выбранного уровня значимости α по таблице χ^2-распределения находят критическое значение $\chi^2_{1-\alpha}(s)$ при числе степеней свободы s (определяется по справочным таблицам).

3. Если фактическое наблюдаемое значение χ^2 больше критического, т. е. $\chi^2 > \chi^2_{1-\alpha}(s)$, то гипотеза H_0 *отвергается*. Если $\chi^2 > \chi^2_{1-\alpha}(s)$, гипотеза H_0 *не отвергается.* В этом случае говорят, что выборка *совместима* с гипотезой H_0.

Приведем окончательные результаты расчета по представленному алгоритму. Мера расхождения статистического распределения с гипотетическим составляет:

$$\chi^2 = 38 \cdot \sum_{i=1}^{3} \frac{(p_{ci} - p_{Ti})^2}{p_{Ti}} = 0{,}26496889, \quad (11)$$

Для выбранного уровня значимости $\alpha = 0{,}05$ по справочной таблице χ^2-распределения найдем критическое значение $\chi^2_{1-0{,}05}(2)$ при числе степеней свободы, равном 2:

$$\chi^2_{1-0{,}05}(2) = 0{,}26496889. \qquad (12)$$

Гипотезу об экспоненциальном законе распределения вероятности безотказной работы магистрального газопровода $P_T(t) = e^{-0{,}0023}$ можно признать *не противоречащей* статистическим данным, т. к. фактическое наблюдаемое значение χ^2 меньше критического $\chi^2_{1-0{,}05}(2)$:

$$0{,}26496889 << 5{,}991. \qquad (13)$$

Особое значение придается снижению возможных значений *погрешностей*, возникающих при построении моделей надежности.

Было проведено исследование различных способов построения эмпирических моделей надежности, представляемых в виде таблицы. В результате проведенного анализа можно сделать следующие выводы:

1. Если все расчеты не соотносить к середине интервала и не учитывать отказы к моменту, а брать «верхнюю» границу интервала и учитывать суммарное количество отказов в интервале, то теряется последний интервал, что вносит определенную погрешность и уменьшает точ-

Табл. 3. **Пример объединения интервалов**

Интервал Δt, сут.	Середина интервала, сут.	Эмпирическая частота отказов в интервале Δn, шт.	Эмпирическая частота отказов к моменту $n(t)$, шт.	Эмпирическая вероятность безотказной работы, $P_c(t)$
0–300	150	20	10	0,736842
300–600	450	11	25,5	0,328947
600–1200	750	3	32,5	0,144737
1200–1600	1050	4	36	0,052632

ность вычислений, а соответственно, и степень достоверности получаемой модели надежности

2. Количество интервалов, т. е. число разрядов и длину интервала (шаг) следует вычислять по эмпирической формуле (1), но длина интервала не обязательно должна быть постоянной, она может увеличиваться в двое и т. п.

3. Желательно, чтобы число отказов в интервале было *больше двух*. С этой целью следует объединять число соседних интервалов, как это представлено в табл. 3, которая получена на основании объединения интервалов, указанных в табл. 3. В этом случае получается более точная модель надежности.

4. Допустимое минимальное число интервалов, не вносящих погрешность в построение модели надежности, может быть равно четырем.

Литература

1. *Дейнеко С. В*. Методология анализа и оценки надежности систем трубопроводов с использованием структурных моделей // Надежность. — 2009. — №2. — С. 41–48.
2. *Демченко В. Г., Демченко Г. В*. Анализ надежности систем газоснабжения и линейной части магистральных газопроводов. Обз. информ. Сер. Транспорт и подземное хранение газа. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 1996. — 58 с.
3. *Дейнеко С. В*. Оценка надежности газонефтепроводов. Задачи с решениями. — М.: Техника, 2007. — 80 с.
4. *Дейнеко С. В*. Методика построения моделей надежности газонефтепроводов в Excel // Надежность. — 2009. — №2. — С. 48–55.
5. *Дейнеко С. В*. Построение моделей надежности газонефтепроводов методом компьютерного моделирования. Лабораторный практикум. — М.: Техника, 2007. — 80 с.
6. *Большаков В. Д*. Теория ошибок наблюдений. — М.: Недра, 1983. — 222 с.
7. *Толстов А. Г*. Вибрационная диагностика. Измерительная информатика. Анализ и первичная обработка. Обз. информ. Сер. Транспорт и подземное хранение газа. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2001. — 62 с.

S.V. Deineko

Methods for estimation and authenticity improvement of oil and gas pipelines reliability models

The present article is concerned with: methods for analysis and estimation of reliability parameters of main oil and gas pipelines by using structural model diagrams; methods for authenticity estimation of reliability models, based on correlation analysis and fitting criteria; analysis of methods for decreasing probable errors, which take place at reliability model definition.

All theory is illustrated at real examples, based on statistical analysis of the pipeline «Mirnoe-Izobilnoe» failures.

Keywords: reliability empirical model, correlation analysis, fitting criteria, order sample, authenticity estimation of reliability model.

Вниманию специалистов!

Е. А. Мазлова, Л. Б. Шагарова

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Книга посвящена экологически обоснованным решениям при проектировании, строительстве и эксплуатации объектов нефтегазового комплекса с использованием специальной методики комплексной оценки.

Предназначена для работников научных и проектных институтов, сотрудников органов государственной экспертизы, контроля, аудита, студентов вузов.

М.: Издательство «Техника», 2001. — 64 с.

Сокращение выбросов оксидов азота в атмосферу на нефтеперерабатывающих предприятиях

О. Н. Кулиш, С. А. Кужеватов, М. Н. Орлова,
Е. В. Иванова, И. Ш. Глейзер
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «ПКБ ГАЛС»

Разработан новый низкотемпературный некаталитический процесс очистки дымовых газов от оксидов азота, который позволяет достичь практически полного извлечения оксидов азота при температуре 250–1000°С. Благодаря универсальности, процесс не имеет ограничений, связанных с конструктивными или технологическими особенностями тепловых агрегатов. Указанный метод может использоваться при сжигании всех видов топлива в тепловых агрегатах любой конструкции и назначения без использования дорогостоящих каталитических систем.

Ключевые слова*:* очистка газов, оксиды азота, дымовые газы, карбамид, активирующие добавки, эффективность очистки, некаталитический процесс.

Загрязнение окружающей среды предприятиями нефтепереработки относится к одной из наиболее актуальных экологических проблем. Нефтеперерабатывающая промышленность России насчитывает 28 нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) общей мощностью 275 млн. т нефти в год, шесть специализированных нефтемаслозаводов по выпуску смазок, присадок и спецмасел, два предприятия по переработке сланцев [1].

Выбросы с НПЗ России составляют более 600 тыс. тонн загрязняющих веществ в год. К ним относятся оксиды серы, азота, углерода, дисперсные загрязнения, углеводороды и т. д., из которых улавливается и обезвреживается менее половины. По состоянию на сегодняшний день, практически не используются методы очистки газов от диоксида серы и оксидов азота.

Основными источниками выбросов оксидов азота (NO_x) на НПЗ являются технологические печи, газомоторные компрессоры, факельные стояки и др. Соотношение выбросов NO_x от технологического оборудования московского нефтеперерабатывающего завода следующее: технологические печи — 72,6%, газомоторные компрессоры — 14%, факельные стояки — 5,4%.

Содержание оксидов азота в дымовых газах печей НПЗ зависит от вида используемого топлива, режима работы, типа горелочных устройств печей, и по данным авторов составляет 200–400 мг/м³ в пересчете на NO_2 при содержании кислорода в сухом газе 3% об. Из этого следует, что при сжигании 1 т мазута с дымовыми газами в атмосферу выбрасывается 10–15 кг оксидов азота в виде NO и 13–18 кг в пересчете на NO_2. Понятно, что НПЗ, отличающиеся высоким уровнем потребления топлива, являются одними из наиболее крупных источников загрязнения атмосферы оксидами азота. Как известно, токсичность оксидов азота значительно превышает токсичность других загрязнителей воздушного бассейна. В связи с этим показатель токсичности дымовых газов технологических печей, работающих на мазуте, определяется, в основном, содержанием в них оксидов азота.

Наряду с совершенствованием технологии сжигания топлива, осуществлением различных режимно-технологических мероприятий, способствующих подавлению образования оксидов азота в процессе горения, активно разрабатываются и внедряются методы очистки дымовых газов от NO_x.

В мировой практике в промышленных условиях применяются как каталитические (СКВ), так и некаталитические (СНКВ) методы очистки дымовых газов от оксидов азота. Эффективность очистки газов этими методами составляет около 90%. Очевидно, что существенным преимуществом некаталитических способов очистки является отсутствие катализатора и оборудования для его размещения, что ведет к снижению удельных затрат на очистку дымовых газов примерно на порядок по сравнению с каталитическими способами.

Методы некаталитического восстановления основаны на избирательном восстановлении оксидов азота аминосодержащими соединениями при температуре 900–1000°С. В зону теплового агрегата, в которой температура дымовых газов близка к оптимальной, вводится восстановительный агент. Из большого числа возможных восстановителей NO_x на практике как правило используются аммиак или карбамид ввиду их до-

ступности и относительно невысокой стоимости. Продуктами реакции восстановления оксидов азота при использовании аммиака являются азот и вода, а в случае карбамида — азот, вода и углекислый газ.

В РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина выполнен комплекс работ, включающий расчетно-теоретические и лабораторные исследования, а также опытно-промышленную проверку и внедрение методов некаталитической очистки газов от оксидов азота. В результате проведенных лабораторных исследований определены основные закономерности протекания процессов восстановления оксидов азота аммиаком и карбамидом в газовых смесях, близких по составу к реальным продуктам сгорания, а также показано сходство этих процессов по ряду параметров. Отмечено отсутствие влияния диоксида серы в очищаемых газах и степени их запыленности на эффективность очистки, что позволяет использовать процесс СНКВ для очистки продуктов сгорания всех видов органического топлива. Характерная зависимость степени очистки газов методом некаталитического высокотемпературного восстановления от температуры при использовании карбамида в качестве восстановителя приведена на рис. 1.

На основе полученных экспериментальных данных разработаны и внедрены более 70 промышленных установок очистки дымовых газов технологических печей конверсии природного газа, паровых и мусоросжигательных котлов и других энерготехнологических агрегатов с использованием аммиака и карбамида в качестве восстановителя [2]. Эффективность очистки

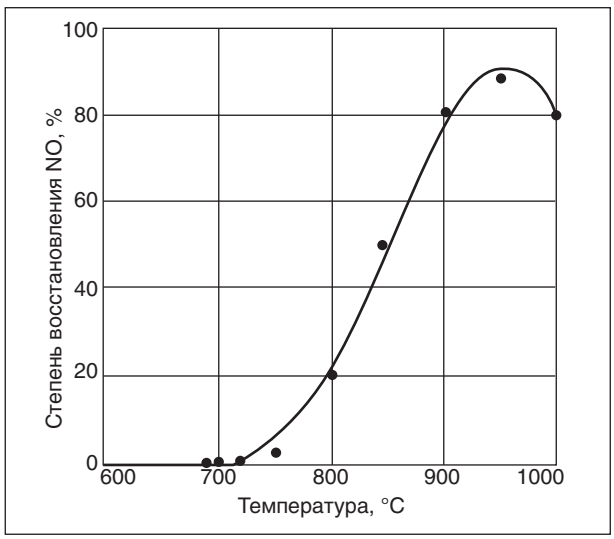


Рис. 1. **Зависимость степени восстановления NO карбамидом от температуры**

газов в промышленных условиях составляет 75–90%.

В случаях, когда аммиак не является продукцией или сырьем предприятия, использование карбамида предпочтительнее в связи с тем, что он, в отличие от аммиака, является нетоксичным, непожароопасным и невзрывоопасным веществом, поэтому не требует особых условий хранения и эксплуатации.

Установки некаталитической высокотемпературной очистки эффективны при условии работы агрегатов с незначительными колебаниями тепловой нагрузки и достаточном времени пребывания восстановителя в зоне оптимальных температур. Однако имеется ряд тепловых агрегатов, нагрузка которых периодически меняется. К ним относятся паровые и водогрейные котлы, газотурбинные установки, дизельные двигатели, технологические печи и др. При изменении нагрузки тепловых агрегатов меняется температура на всем пути дымовых газов, а следовательно, и в зоне ввода восстановителя для осуществления СНКВ-процесса. В случае, если при снижении нагрузки котельной установки температура в зоне ввода восстановителя падает на 200°С, эффективность очистки газов от NO_x снижается в 3–4 раза. Таким образом, для высокоэффективной и стабильной работы систем некаталитической очистки в условиях переменной нагрузки тепловых агрегатов необходимо обеспечить возможность проведения процесса СНКВ в низкотемпературной области.

Известно [3, 4], что механизм процесса высокотемпературного некаталитического восстановления оксидов азота карбамидом включает его термическое разложение на аммиак (NH_3) и изоциановую кислоту (HNCO), и последующие их превращения под воздействием радикалов-инициаторов процесса с восстановлением NO до молекулярного азота.

Разложение карбамида с образованием аммиака и изоциановой кислоты происходит при температурах выше 120°С:

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_3 + HNCO. \qquad (1)$$

Из вышеизложенного следует, что процесс восстановления NO карбамидом включает реакции восстановления NO аммиаком и дополнительные реакции с участием HNCO.

К основным реакциям, инициирующим процесс восстановления NO аммиаком, относится его взаимодействие с радикалами H, O, OH:

$$NH_3 + R \rightarrow NH_2 + OH. \qquad (2)$$

Взаимодействие образующихся аминорадикалов NH_2 с оксидами азота приводит прямо или косвенно к образованию молекулярного азота:

$$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O, \quad (3)$$

$$NH_2 + NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O, \quad (4)$$

$$N_2O \rightarrow N_2 + O, \quad (5)$$

При использовании карбамида возникает дополнительный канал восстановления NO за счет превращений изоциановой кислоты:

$$HNCO \rightarrow NCO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2, \quad (6)$$

которые также протекают при участии радикалов H, O, OH.

Можно предположить, что для проведения процесса некаталитического восстановления NO в низкотемпературной области требуется использование специальных добавок к карбамиду, которые являются источником образования вышеуказанных радикалов-инициаторов процесса.

Исследования оценки влияния активирующих добавок на процесс восстановления оксидов азота продуктами термического разложения карбамида проводились в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина на установке, конструкция которой позволяла изменять различные параметры процесса: температуру в зоне восстановления NO, время реакции, коэффициент расхода восстановителя и концентрации реагирующих компонентов.

В реактор восстановления оксидов азота подавалась исходная смесь газов, в состав которой входили азот, кислород, оксид азота (NO). В качестве восстановителя NO использовался карбамид, активированный добавкой АГ-1. Результаты исследования процесса некаталитической очистки с использованием в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-1, представлены на рис. 2. Было установлено, что активированный карбамид восстанавливает оксиды азота при температуре 350–500°С. Степень восстановления составляет 40–50%.

Для решения задачи глубокой очистки дымовых газов был разработан двухстадийный процесс восстановления оксидов азота, на первой стадии которого осуществляется восстановление NO_x карбамидом при температуре 900–1000°С. Соответственно, на второй, низкотемпературной стадии, с использованием карбамида, активированного добавкой АГ-1, при температуре 350–500°С происходит доочистка газов от остаточного количества оксидов азота. Указанная

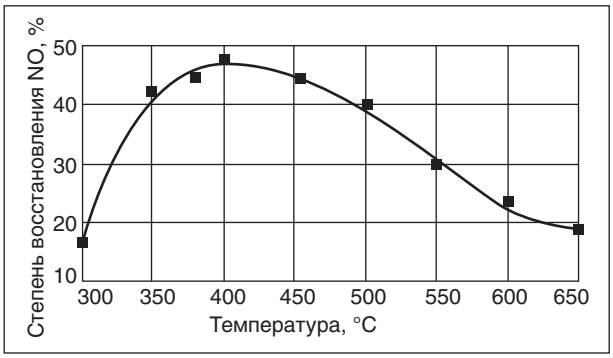


Рис. 2. **Степень восстановления NO в зависимости от температуры при использовании в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-1**

организация процесса очистки имеет ряд важных преимуществ: повышается суммарная эффективность восстановления NO_x по сравнению с эффективностью отдельных стадий очистки, существенно снижается зависимость эффективности процесса от температуры.

Промышленные испытания двухстадийного некаталитического процесса очистки газов были осуществлены на печи для нагрева сырья вакуумной колонны на нефтеперерабатывающем заводе г. Хайфа (Израиль). Объем дымовых газов печи составлял 25000–30000 нм³/ч. Содержание оксидов азота в дымовых газах в пересчете на NO_2 при содержании кислорода 3% об. составляло 500–550 мг/м³ (244–268 ppm).

В высокотемпературную зону печи с температурой дымовых газов 905–960°С вводилась восстановительная смесь, полученная в результате термического разложения водного раствора карбамида. Соответственно, в низкотемпературную зону печи с температурой дымовых газов 410–420°С подавалась та же смесь, активированная добавкой АГ-1. После проведения двухстадийного процесса очистки газов содержание оксидов азота снизилось до 20–35 мг/м³ (10–17 ppm). Таким образом, суммарная степень очистки дымовых газов печи составила 94–96%. Результаты двухстадийного процесса очистки газов показаны на рис. 3.

Как было сказано выше (см. рис. 2), степень восстановления оксидов азота при использовании карбамида, активированного добавкой АГ-1, составляет 40–50%. С целью повышения эффективности некаталитической очистки в низкотемпературной области была выполнена работа по подбору добавок к карбамиду, применение которых позволит повысить степень восстановления оксидов азота. На рис. 4 пред-

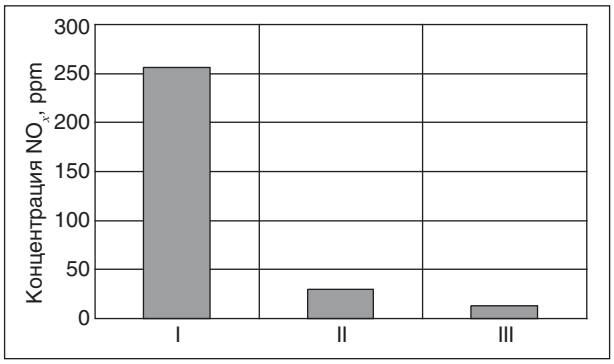


Рис. 3. **Содержание оксидов азота в дымовых газах нагревательной печи: I – содержание NO_x в дымовых газах без очистки; II – содержание NO_x при работе системы некаталитической очистки с использованием в качестве восстановителя карбамида без добавок; III – содержание NO_x при работе системы некаталитической очистки с использованием в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-1**

ставлены результаты исследования эффективности некаталитического процесса очистки газов с использованием карбамида, активированного добавкой АГ-2.

Степень восстановления NO в диапазоне температур 250–1000°С при использовании карбамида, активированного добавкой АГ-2, составила 90–98%. Принципиальным различием зависимостей, приведенных на рис. 1 и 4, является то, что при использовании активирующей добавки АГ-2 максимальная степень восстановления NO (≥ 90%) достигается уже при температуре 250°С. Кроме того, при использовании добавки АГ-2 процесс очистки газов от оксидов азота может быть осуществлен во всем диапазоне температур 250–1000°С практически с одинаковой эффективностью.

Как следует из рис. 1, некаталитический процесс очистки с использованием карбамида без добавок начинается при температуре около 750°С. Максимальная степень восстановления (90%) достигается при температуре около 950°С.

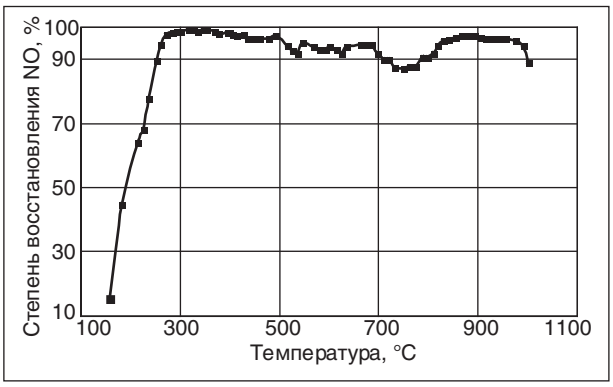


Рис. 4. **Степень восстановления NO в зависимости от температуры при использовании в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-2**

Использование активирующей добавки АГ-1 (рис. 2) позволяет получить заметный результат уже при температуре около 300°С, при этом максимальная степень очистки соответствует температуре 350–500°С. В случае применения в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-2 (рис. 4), процесс начинается уже при температуре 150–170°С и протекает с эффективностью 90–98% в диапазоне температур 250–1000°С.

Анализ результатов работы показывает, что процесс некаталитической очистки дымовых газов с использованием в качестве восстановителя карбамида, активированного добавкой АГ-2, позволяет достичь практически полной очистки дымовых газов от оксидов азота, дает возможность применять разработанный метод в тепловых агрегатах любой конструкции, в том числе в аппаратах, температура отходящих дымовых газов которых составляет 250–500°С. Таким образом, можно сделать вывод, что внедрение усовершенствованной технологии некаталитической очистки дымовых газов на НПЗ позволит на 85–98% сократить выбросы оксидов азота при работе энерготехнологических агрегатов любой мощности и назначения независимо от вида используемого топлива.

Литература

1. Экология нефтегазового комплекса в двух томах. Под общей редакцией проф. А. И. Владимирова. — Нижний Новгород, 2007. — 531 с.
2. *Кулиш О. Н., Систер В. Г., Кужеватов С. А. и др.* Некаталитическая очистка дымовых газов от оксидов азота: результаты промышленного внедрения // Экология и промышленность России. — 2004. — №4. — С. 14–18.
3. *Layon R. K., Benn D.* Kinetics of the NO-NH_3-O_2 reaction // Proc. 17-th Symposium (Int.) on Combustion Institute. Pittsburg, 1978. — P. 601–610.

4. *Atakan B., Hemberger R., Meienburg W., Wolfrum J.* Einsatz von Mathematischer Modellierung und Lassermesstechnik bei dsr Untersuchung von Sekundarmassnahmen zur NOx-Minderung. 6. Tegflam-seminar. 12.10. Heidalberg, BRD, 1990.

O.N. Kulish, S.A. Kuzhevatov, M.N. Orlova, E.V. Ivanova and I.Sh. Gleizer

Reduction of Nitrogen Oxides Emissions at Refineries

A new low-temperature non-catalytic process for nitrogen oxides removal from flue gas was developed. The process involved allows to achieve nearly total recovery of nitrogen oxides at a temperature of 250-1000°C. Due to its flexibility, the process doesn't have limits, which are connected with design and technological features of thermal generating units. The method concerned can be used at burning all kinds of fuel at thermal generating units of any design and intent without the use of expensive catalyst systems.

Keywords: gas purification, nitrogen oxides, flue gas, carbamide, activator, purification efficiency, non-catalytic process.

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 подрисуночные 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.

Пиролитический способ переработки полимерных отходов в водород и другие ликвидные вещества

Н. Н. Васильева, С. А. Гарелина, Н. Н. Климовский
Объединенный институт высоких температур РАН

В данной работе для производства водорода из полимерных отходов предложено использовать пиролиз, осуществляемый за счет энергии, выделяющейся в результате ассоциации продуктов пиролиза друг с другом и с атомами реагента (парами металла). Разработана схематическая конструкция реактора по производству водорода из полимерных отходов. Проведена оценка предельных температур, достигаемых в зоне пиролиза, и эффективности производства водорода из ПО. В случае сохранения в процессе пиролиза трудно диссоциируемых двойных связей, таких как C=O и C=C, эффективность производства водорода из полимерных отходов выше 1. Предложенный способ получения водорода может быть использован для производства водорода из ископаемых углеводородов.

Ключевые слова*:* водород, токсичные вещества, химическое оружие, полимерные отходы, диоксины.

В настоящее время в мире насчитывается свыше 400 видов различных пластмассовых отходов [1]. Эти отходы составляют 8% от общего числа отходов, которых в РФ ежегодно образуется 60 млн т [1]. По данным [2], мировое производство пластмасс ежегодно возрастает в среднем на 5–6%, что приводит к соответствующему увеличению количества полимерных отходов (ПО). В РФ только 13% ПО подвергается вторичной переработке, остальные захораниваются на свалках [3].

Полимеры, как известно, не являются токсичными веществами, однако продукты их разложения — ядовитые газы [4] — оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Более того, при горении свалок ПО выделяются оксиды азота, серы, хлороводород и др., образуется зола, содержащая тяжелые металлы [1], диоксины [5]. По оценкам, производство ПВХ в РФ фактически приводит к потенциальному накоплению 12,5 кг диоксинов в год, которые, в конечном счете перейдут в окружающую среду либо в результате сжигания ПВХ, либо в результате его естественного разложения.

Даже в экономически развитых странах пока не найдено универсальное решение проблемы уничтожения ПО, т. к. их утилизация оказалась не менее сложным и дорогостоящим процессом, чем производство [1]. Таким образом, большая часть из предложенных к настоящему времени методов не нашла практического применения в связи с их технологической сложностью и сравнительно высокой себестоимостью. Из анализа литературы [1–4] видно, что наибольшее практическое распространение в мировой практике получили следующие экономически и экологически оправданные методы:

– складирование на полигонах (свалках);

– сжигание, хотя по данным [3], сжигание не находит промышленного применения);

– аэробное биотермическое компостирование;

– комплекс компостирования, сжигания или пиролиза некомпостируемых фракций;

– повторное использование.

Как известно, ПО содержат значительное количество водорода. Ориентировочно из ПО, захораниваемых на свалках, в настоящее время можно производить 0,75 млн т водорода в год. Указанное количество водорода соизмеримо с количеством водорода, произведенным в Японии в 2003 году — около 1,5 млн. т [6].

В данной работе предложен способ производства водорода из ПО, в основе которого лежит пиролиз молекул перерабатываемых ПО за счет энергии, выделяющейся в процессе трехчастичной ассоциации друг с другом и реагентом (парами металла) атомов, молекул и радикалов, образующихся в результате термической диссоциации молекул ПО.

Способ реализуется в реакторе, схематически изображенном на рис. 1. Реактор имеет реакционную камеру 1, представляющую собой замкнутый герметичный теплоизолированный контур. В реакционную камеру 1 через вентиль 2 из баллона 3 поступает инертный газ, рабочее давление которого измеряется вакуумметром 4. Насос 5 для откачки инертного газа из реакционной камеры 1 позволяет установить заданное давление инертного газа. С помощью насоса 6 осуществляется циркуляция инертного газа в реакционной камере в направлении, показанном на рис. 1 стрелкой. Из резервуара 7 в реакционную камеру 1 к инертному газу непрерывно или

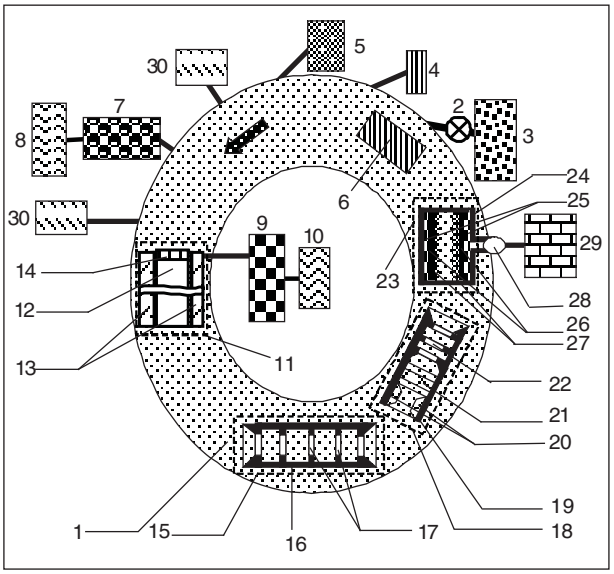


Рис. 1. **Схематическая конструкция реактора по переработке ПО в водород и другую ликвидную продукцию**

порциями добавляется перерабатываемое вещество, переведенное в газообразное состояние с помощью нагревателя-холодильника 8. Поток инертного газа увлекает за собой и перемещает по реакционной камере пары перерабатываемого вещества в направлении, показанном стрелкой. Смесь инертного газа и паров перерабатываемого вещества поступает в устройство пиролиза 11. Инициация пиролиза осуществляется в устройстве инициации пиролиза 14 путем впрыска паров металла из резервуара 9. Заданное давление паров металла обеспечивается с помощью нагревателя 10. По мере продвижения газовой смеси вдоль термостойкого канала 12 (тепловая изоляция 13), ее температура будет возрастать, способствуя пиролизу все большего количества молекул перерабатываемых веществ. В итоге, на выходе термостойкого канала 12 устройства пиролиза 11 образуется газовая смесь, большую часть которой должны составлять продукты переработки ПО. Следует отметить, что для уменьшения времени пиролиза возможна организация подогрева газовой смеси на входе устройства пиролиза или применение разряда, которые увеличат до требуемого уровня количество атомов, молекул и радикалов, участвующих в реакциях ассоциации с выделением энергии.

Продукты переработки поступают с потоком инертного газа в съемное устройство конденсации 15, выполненное в виде нескольких расположенных параллельно узлов 16. Между диафрагмами 17 узла 16 накапливаются сконденсированные из паровой фазы продукты переработки ПО. Оставшиеся в реакционной камере 1 газообразные продукты – монооксид углерода и водород — с потоком инертного газа поступают в съемное устройство вывода монооксида углерода 18, выполненное в виде нескольких расположенных параллельно узлов 19. В узле 19 при заданных условиях при взаимодействии молекул монооксида углерода с металлической вставкой 20 образуется карбонил металла, в результате чего монооксид углерода отделяется от паровой фазы и накапливается в системе конденсации карбонила металла 22 (фильтр 21 предназначен для удаления микрочастиц, которые могут образоваться в силу тех или иных причин в узле вывода монооксида углерода). Газообразный водород поступает с потоком инертного газа в устройство вывода водорода 23, выполненное в виде нескольких расположенных параллельно узлов 24. Водород, отделенный мембраной 25, нагретой посредством нагревателя 27, от газовой смеси, циркулирующей в реакционной камере 1, насосом 28 выводится из реакционной камеры и собирается в резервуаре 29. Мембрана 25 предохраняется от попадания на нее химически агрессивных веществ посредством сетки 26. Контроль степени переработки ПО осуществляется с помощью двух дозиметров 30.

В предположении, что реагентом являются пары кальция и что в результате переработки ПО будут образовываться соединения с наибольшими значениями энергии связи и наибольшими скоростями трехчастичной ассоциации, пропорциональными произведению концентраций ассоциирующих атомов, определены основные продукты переработки для полиэтилена (ПЭ), поливинилхлорида (ПВХ) и полиэтилентерефталата (ПЭТ), которые представлены в табл. 1. В этой же таблице приведены затраты реагента и энергии на переработку 1 кг ПО.

Количество продуктов переработки, получаемых за один цикл пиролиза, т. е. при однократном прохождение молекул перерабатываемых ПО через устройство пиролиза, зависит в первую очередь от двух процессов. Во-первых, этот показатель зависит от термической диссоциации молекул ПО на атомы, молекулы и радикалы с последующей ассоциацией друг с другом и атомами реагента в продукты переработки. Во-вторых, количество продуктов зависит от термической диссоциации продуктов переработки. Сочетание этих двух процессов, которые по-разному зависят от температуры, приводит к тому, что существует некоторая максимально достижимая концентрация продуктов переработки и соответствующая ей максимально

Табл. 1. **Состав продуктов переработки, их выход (M), затраты кальция (M_{Ca}) на переработку 1 кг ПО**

ПО	Продукты переработки	M, кг	M_{Ca}, кг
ПЭ	CaC_2	2,28	1,43
	H_2	0,14	
ПВХ	CaC_2	1,03	0,96
	$CaCl_2$	0,89	
	H_2	0,05	
ПЭТ	CaC_2	1	0,63
	CO	0,58	
	H_2	0,05	

достижимая температура T_{max}. Следовательно, пиролиз необходимо проводить до тех пор, пока не реализуется максимально достижимая температура и максимальная концентрация продуктов переработки.

Для оценки значения T_{max} и соответствующей этой температуре степени переработки ПО в данной работе был введен параметр Z, определяющий относительное количество продуктов переработки:

$$Z = \left(\frac{\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2 + ... + \alpha_i N_i}{N_1 + N_2 + ... + N_i} \right) \times$$
$$\times \left(1 - \frac{\alpha_1' N_1' + \alpha_2' N_2' + ... + \alpha_j' N_j'}{N_1' + N_2' + ... + N_j'} \right), \quad (1)$$

где N — число связей типа i в молекуле ПО; α_i – степень диссоциации связей типа i:

для связей типа AB

$$\alpha = -\frac{K}{2n} + \sqrt{\left(\frac{K}{2n}\right)^2 + \frac{K}{n}},$$

для связей типа A_2

$$\alpha = -\frac{K}{8n} + \sqrt{\left(\frac{K}{8n}\right)^2 + \frac{K}{4n}};$$

K — константа равновесия; n — концентрация молекул ПО); N — общее число связей в молекуле ПО (либо всех, либо легко диссоциирующих); N_j' — число двухатомных молекул или радикалов типа j, образующихся в результате ассоциации; α_j' — степень диссоциации этих молекул или радикалов; N' — общее число молекул и радикалов, способных образоваться из одной молекулы ПО.

Первый множитель в соотношении (1) определяет степень диссоциации всех связей в молекуле перерабатываемого ПО, второй — степень ассоциации названных продуктов диссоциации друг с другом и реагентом.

При вычислении параметра Z предполагалось, что каждый тип связи в молекуле ПО условно соответствует двухатомной молекуле или радикалу и что связи в молекулах перерабатываемого ПО, энергия диссоциации которых превышает 6 эВ, сохраняются, что приводит к образованию соответствующих радикалов, таких как CO и C_2. Значения констант равновесия K для каждого типа связи в молекулах ПО рассчитывались по данным [7].

На рис. 2 приведена зависимость параметра Z от температуры T для ПЭ (концентрации n молекул ПЭ изменяются в диапазоне от 10^{15} до 10^{17} см$^{-3}$). Из рисунка следует, что с уменьшением концентрации уменьшается максимальная температура T_{max} и растет параметр переработки Z. Результаты расчета T_{max} для различных ПО приведены в табл. 2.

Для оценки эффективности производства водорода из ПО вначале была проведена оцен-

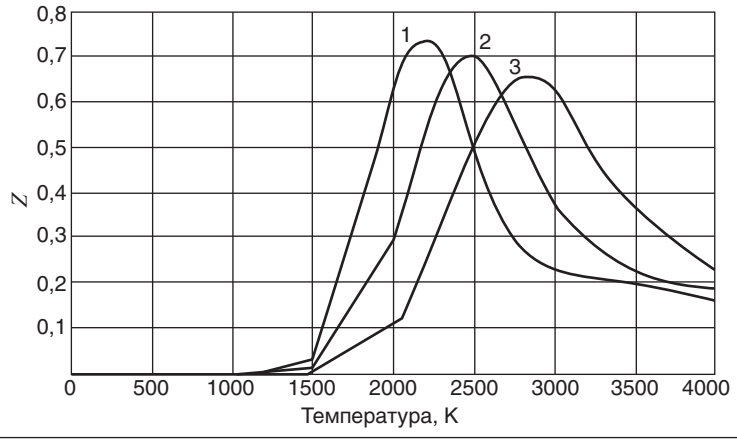


Рис. 2. **Зависимость параметра Z от температуры T для ПЭ при различных значениях n, см$^{-3}$: 1 — 10^{15}; 2 — 10^{16}; 3 — 10^{17}**

Табл. 2. **Параметры переработки различных ПО**

ПО	n, см$^{-3}$	T_{max}, K	G_∂, кВтч	G_a, кВтч	G_∂', кВтч	G_T (Y=5), кВтч	G_T (Y=10), кВтч	δ_1 (Y=5)	δ_1 (Y=10)	δ_2 (Y=5)	δ_2 (Y=10)
ПЭ	1015	2200	17,99	17,56	2,14	3,76	5,94	0,9	0,65	1,5	0,87
	1016	2450	17,15	16,12	2,98	4,16	6,91	0,68	0,51	1,34	0,71
	1017	2800	16,54	14,82	3,59	4,94	8,03	0,54	0,42	1,13	0,57
ПВХ	1015	2200	7,62	7,33	1,70	1,16	1,7	0,63	0,54	1,71	1,00
	1016	2500	7,62	7,05	1,69	1,34	1,69	0,55	0,47	1,48	0,79
	1017	2850	7,36	6,55	1,95	1,56	1,95	0,46	0,39	1,3	0,65
ПЭТ	1015	2200	7,66	7,9	1,18	0,93	1,18	1,07	0,39	2,94	1,48
	1016	2450	7,2	7,19	1,65	1,05	1,65	0,73	0,79	1,87	1,59
	1017	2750	6,53	6,24	2,32	1,19	2,23	0,52	0,68	1,35	1,16

Примечание. T_{max} — максимальная температура, достигаемая в зоне пиролиза; G_∂ — затраты энергии на диссоциацию при T_{max}; G_a — энергия, выделяющаяся при образовании продуктов переработки при T_{max}; G_∂' – энергия, запасенная в связях, не разорвавшихся в результате пиролиза при T_{max}; G_T' — затраты энергии на нагревание смеси инертного газа и молекул перерабатываемых веществ до T_{max}; δ_1 и δ_2 – минимальная и максимальная эффективности производства водорода в расчете на 1 кг ПО.

ка количества энергии G_∂, которую необходимо затратить на диссоциацию одной молекулы ПО при T_{max}:

$$G_\partial = \sum_i (E_i n_i \alpha_i), \qquad (2)$$

где i — тип связи в молекуле ПО; n_i — число однотипных связей в молекуле; E_i — энергия разрыва связи i-го типа; α_i — степень диссоциации связей типа i при T_{max}.

Затем была проведена оценка количества энергии G_a, которая выделяется при образовании продуктов переработки из одной молекулы ПО при T_{max}:

$$G_a = \sum_l n_l \sum_j (E_j n_j (1-\alpha_j)), \qquad (3)$$

где j — тип связи в продуктах ассоциации; n_j — число однотипных связей в продуктах ассоциации; E_j — энергия разрыва связи j-го типа; l — тип молекул, образующихся в результате ассоциации; n_l — число однотипных молекул или радикалов в продуктах ассоциации; α_j — степень диссоциации связей типа i при T_{max}.

Количество энергии, содержащейся в химических связях, не диссоциировавших в результате пиролиза, составляет:

$$G_\partial' = G_{\partial\Sigma} - G_\partial, \qquad (4)$$

$$G_{\partial\Sigma} = \sum_i (E_i n_i), \qquad (5)$$

где $G_{\partial\Sigma}$ — энергия полной диссоциации отдельной молекулы ПО.

С учетом соотношений (1)–(5) минимальную эффективность производства водорода из ПО можно оценить в предположении, что дополнительная (например, электрическая) энергия расходуется на нагрев газовой смеси до T_{max} (согласно ранее сделанным предположениям, разрыв химических связей в молекулах ПО осуществляется за счет энергии, выделяющейся в результате трехчастичной ассоциации продуктов термической диссоциации молекул ПО друг с другом и с атомами реагента) и на диссоциацию связей в молекулах ПО, не разорвавшихся в результате пиролиза:

$$\delta_1 = \frac{W_H}{G_\partial' + G_T - (G_a - G_\partial)}, \qquad (6)$$

$$G_T = \frac{3}{2} k (T_{max} - T_0)(n_M N + YN), \qquad (7)$$

где W_H — энергия, выделяющаяся при сгорании водорода, полученного при переработке ПО; T_0 = 300 K; n_M — число атомов в молекуле ПО; Y — отношение концентрации атомов инертного газа к концентрации молекул ПО.

Максимальную эффективность производства водорода можно оценить в предположении, что химические связи в молекуле ПО, неразорвавшиеся в результате единичного цикла пиролиза, разрываются в последующих циклах пиролиза, в которые неизбежно попадают газообразные остатки ПО вместе с потоком инертного газа (см. рис. 1). При этом дополнительная электрическая энергия тратится только на нагрев газовой смеси до T_{max} и при сделанных ранее допущениях максимальную эффективность производства водорода можно оценить, как:

$$\delta_2 = \frac{W_H}{G_T - (G_a - G_\partial)}.$$

Реальные значения эффективности производства водорода будут находиться в диапазоне от δ_1 до δ_2.

Можно сделать вывод, что предложенный в данной работе способ обеспечивает производство водорода из ПО с эффективностью больше единицы. Кроме того, представляется очевидным, что в случае правильного подбора реагента, количества энергии, выделяющейся в реакциях трехчастичной ассоциации, будет достаточно не только для диссоциации молекул ПО, но и для нагрева тяжелых частиц до температуры T_{max}, при этом эффективность предложенного в данной работе метода производства водорода из ПО может быть существенно увеличена.

Для получения химически чистого водорода из ПО предложенным в данной работе способом необходимо проведение дальнейших исследований, в первую очередь численных экспериментов с целью поиска возможностей увеличения параметра эффективности производства водорода.

И наконец, целесообразно отметить следующие обстоятельства. Во-первых, на основе предлагаемого способа может быть создана универсальная, эффективно функционирующая, экологически и технически безопасная мобильная установка по утилизации ПО в местах их захоронения. По оценке, мобильная установка за один час способна обеспечить переработку 35 кг ПЭ, 100 кг ПВХ, 150 кг ПЭТ. Применение таких мобильных установок может существенно упростить переработку старого химического оружия за счет исключения его транспортировки в места переработки, требующей обеспечения соответствующих мер безопасности. Во-вторых, предложенный в данной работе способ получения водорода из ПО может быть применен для производства водорода из любых органических соединений, в том числе и из ископаемых углеводородов.

Литература

1. *Остаева Г. Ю., Потапов И. И.* Полимерные отходы и окружающая среда // Экологические системы и приборы. — 2002. — № 12. — С. 51–58.
2. *Пономарева В. Т., Лихачева Н. Н., Ткачик З. А.* Использование пластмассовых отходов за рубежом // Пластические массы. — 2002. — №5. — С. 44–48.
3. Проблемы рециклинга полимерных отходов в России. Научно-исследовательский центр по проблемам управления ресурсосбережением и отходами. 5.03.2005. http://www.waste.ru.
4. *Систер В. Г., Мирный Л. И.* Современные технологии обезвреживания и утилизации твердых бытовых отходов. — М.: Академия коммунального хозяйства им. К. Д. Памфилова, 2003. — 303 с.
5. *Федоров Л. А.* Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. — М.: Наука, 1993. — 266 с.
6. *Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В.* Водород для производства энергии: проблемы и перспективы // Альтернативная энергетика и экология. — 2006. — № 8 (40). — С. 72–90.
7. *Гарелина С. А., Климовский И. И.* Аналитическое представление констант равновесия, скоростей термической диссоциации и трехчастичной ассоциации для двухатомных молекул и радикалов в диапазоне температур от 500 до 5000 K // Альтернативная энергетика и экология. — 2007. — № 5 (49). — С. 73–85.

N.N. Vasilieva, S.A. Garelina, I.I. Klimovsky

The Pyrolytic Method for Polymer Waste Processing to Hydrogen and Other Useful Compounds

The article is concerned with hydrogen production from polymer waste by pyrolysis. This process is conducted using energy, which releases when pyrolysis products associate with each other and with reagent atoms (metal vapor). A conceptual reactor construction for hydrogen production from polymer waste was developed. High-limit temperature in pyrolysis zone and hydrogen production efficiency were estimated. In a case of non-dissociating double bonds preservation (such as C=O or C=C) during pyrolysis, hydrogen production efficiency is more than 1. The method involved can be used for hydrogen production from fossil hydrocarbons.

Keywords: hydrogen, toxic compounds, chemical weapon, polymer waste, dioxins.