

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№5⁽⁵⁸⁾ 2008

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

Э. А. БАКИРОВ

К. С. БАСНИЕВ

А. И. ВЛАДИМИРОВ

А. И. ГРИЦЕНКО

А. Н. ДМИТРИЕВСКИЙ

О. Н. КУЛИШ

А. Л. ЛАПИДУС

Н. А. МАХУТОВ

И. И. МОИСЕЕВ

В. А. ХАВКИН

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

СОДЕРЖАНИЕ

ЭКОЛОГИЯ

А. В. Исакова

ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ
СТОЧНЫХ ВОД И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ 3

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

И. Б. Туманян, Е. А. Лукашев

КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ТЕРМОЛИЗ —
КОКСОВАНИЕ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ 7

ИССЛЕДОВАНИЯ

Л. В. Иванова, М. Д. Пахомов, Е. В. Овчар,
Е. А. Буров, А. И. Бацалев

ВЛИЯНИЕ ОБВОДНЕННОСТИ НЕФТИ
НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТО-
СМОЛО-ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
И НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ 10

В. М. Юдин, П. Е. Лукашев

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КООПЕРАТИВНОГО РОСТА УСТАЛОСТНЫХ ТРЕЩИН
ПРИ ВОДОРОДНОМ ИЗНОСЕ 13

А. С. Корюзлов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЭФФЕКТИВНОЙ ВЯЗКОСТИ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ
В ПЕСЧАНИКАХ 18

Амер Марван Амар, И. Н. Гришина, И. М. Колесников

УРАВНЕНИЯ СВЯЗИ ЦЕТАНОВОГО ЧИСЛА
С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ПРИСАДКИ ЭТИЛНИТРАТА 21

ИЗВЕСТИЯ РАЕН

А. К. Курбанов, В. М. Житомирский, Л. З. Валева

ФАЗОВЫЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОРИСТЫХ СРЕД
НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ДЛЯ СМЕСЕЙ НЕФТИ, ГАЗА И ВОДЫ 24

ГЕОЛОГИЯ

Ю. В. Иванькова

АНАЛИЗ ШЛАМА В ИНТЕРВАЛАХ БУРЕНИЯ БЕЗ ОТБОРА КЕРНА
ПО СКВАЖИНАМ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
СЕВЕРНЫХ РАЙОНОВ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОЙ ПРОВИНЦИИ 29

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

И. А. Вольнов, Р. Д. Каневская

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПЛАСТА
ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ГАЗОГИДРАТНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ..... 32

ОБОРУДОВАНИЕ

В. Г. Николаев

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ВЫБОРА ПАРАМЕТРОВ
И УПРАВЛЕНИЯ ЛОПАСТНЫМИ НАСОСАМИ
ПРИ РАБОТЕ С ПЕРЕМЕННОЙ НАГРУЗКОЙ..... 40

С. Н. Барышов

ОЦЕНКА ПОВРЕЖДЕННОСТИ И ВЕРОЯТНОСТИ
РАЗРУШЕНИЯ ВЫСОКОРИСКОВОГО НЕФТЕГАЗОВОГО
ОБОРУДОВАНИЯ ЭКСПЛУАТИРУЕМОГО
В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ 44

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Л. А. Томская, В. Д. Рябов, П. А. Василенко,
Т. И. Жалнина, Н. М. Янкевич

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
В БЛИЖНЕЙ ОБЛАСТИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТИ
В ГАЗОКОНДЕНСАТЕ 53

Н. К. Зайцев, Д. О. Сидоренко, С. В. Мещеряков

МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
НЕФТЕЗАВОДСКИХ ШЛАМОВ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ.
РАЗДЕЛЕНИЕ ШЛАМА НА КОМПОНЕНТЫ
И АНАЛИЗ ВОДНОЙ ФАЗЫ 60

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

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

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

№5⁽⁵⁸⁾ 2008

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

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

ISSN 1815-2600

Подписной индекс в каталоге агентства
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

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

Материалы авторов
не возвращаются

Отпечатано ООО «Стринг»
E-mail: String_25@mail.ru

Проблемы очистки углеводородсодержащих сточных вод и пути их решения

А. В. Исакова
ОАО «МН «Дружба», г. Брянск

Очисткой углеводородсодержащих сточных вод занимаются уже на протяжении 80 лет, и до сих пор это направление остается одним из самых актуальных. В данной работе представлены проблемы и их решения на примере обработки производственных углеводородсодержащих сточных вод нефтеперекачивающих станций (НПС).

Углеводородсодержащие воды, подлежащие очистке, представляют собой системы, в которых раздробленные на мелкие частицы углеводородов находятся в воде во взвешенном состоянии. В таких системах частицы углеводородов являются дисперсной фазой, а вода дисперсной средой. Эффективность очистки сточных вод от углеводородов зависит от дисперсности частиц углеводородной эмульсии. Аналитический контроль загрязнения воды углеводородами определяет содержание индикаторов, которыми являются нефтепродукты и фенолы.

Принципиальная технологическая схема очистки производственных углеводородсодержащих сточных вод (рис. 1) на первом этапе обязательно включает гравитационное разделение. Для этого в основном используют

нефтеловушки, емкости для отстоя. Тип и конструкцию сооружения выбирают в зависимости от качественного состава углеводородов. Эти сооружения могут иметь различные конструктивные элементы, оборудованные, например, многополочными блоками тонкослойного отстаивания коалесцентными фильтрами. Они могут также применяться в качестве локальных установок. После отстоя загрязненной воды снимают верхнюю углеводородную пленку и возвращают обратно в трубопровод, а отстаившуюся воду очищают на очистных сооружениях или вывозят на доочистку.

На следующей стадии очищаемые воды направляют в пруды-испарители (отстойники) или на блок физико-химической очистки, состоящий из реагентной напорной флотации, фильтрации, сорбции (от углеводородов, взвешенных веществ), с последующей доочисткой в герметичных прудах-испарителях. После пруда-испарителя (отстойника) сброс осуществляется на рельеф местности или в водный объект. Осадки, которые образуются в процессе очистки сточных вод, подвергаются обработке и последующей утилизации [1].

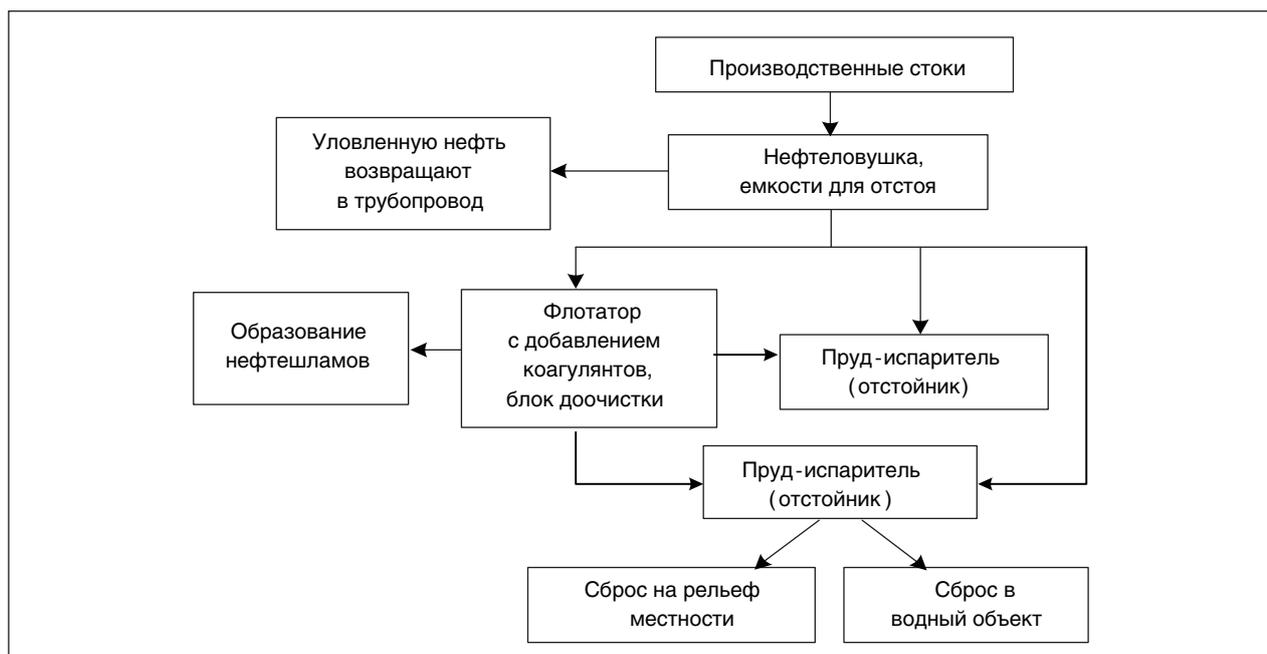


Рис. 1. Технологическая схема очистки производственных сточных вод на НПС

Подробный анализ практического применения очистных сооружений на НПС позволяет сделать следующие выводы:

- очистка по принципиальной схеме нефтеловушка — пруд — испаритель — сброс неэффективна, пруды-испарители (отстойники) испытывают нагрузку, превышающую проектную норму в десятки раз;

- применяемые на второй ступени флотационные установки имеют ограничения на входе по углеводородам. Для увеличения адаптируемости к углеводородам производительность флотационных установок превышает проектный объем образования сточных вод в 2,5–5 раз. Дополнительно это приводит к повышенным эксплуатационным энергозатратам, большим площадям занимаемым очистными сооружениями, и малоэффективному расходу реагентов.

Анализ состава производственных углеводородсодержащих сточных вод НПС показал, что основным загрязнителем являются нефтепродукты, диапазон загрязняющих концентраций после грубой очистки составляет 10–500 мг/дм³. Такие вещества, как аммоний-ион, нитрит-ион, нитрат-ион, взвешенные вещества, ХПК, являются неспецифическими загрязнителями данного объекта и представляют собой незначительные концентрации.

Удаление оставшихся углеводородов проводят деструктивными методами очистки, к которым относятся флотационные установки с добавлением реагентов, пруды-испарители и отстойники (см. рис. 1).

Расчет количества ежегодно разрушаемых углеводородов при деструктивных методах очистки составляет от 0,2 до 9,1 т только по одной НПС (см. рис. 2).

На основании предъявляемых требований была разработана регенеративная технология очистки углеводородсодержащих вод, которая позволяет улавливать углеводороды и возвращать их в производственный цикл.

Согласно экспериментальным исследованиям, проведенным ранее [2], были сконструированы пилотная, а в дальнейшем и опытно-производственная установки.

В основе регенеративной технологии лежит экстракционно-сорбционная обработка углеводородсодержащих вод. В качестве экстрагента применяют нефтяное масло, плохо растворимое в воде, но хорошо растворяющее углеводороды. Принцип действия установки представлен на рис. 3.

Сточные воды после нефтеловушки с помощью самовсасывающего насоса поступают в

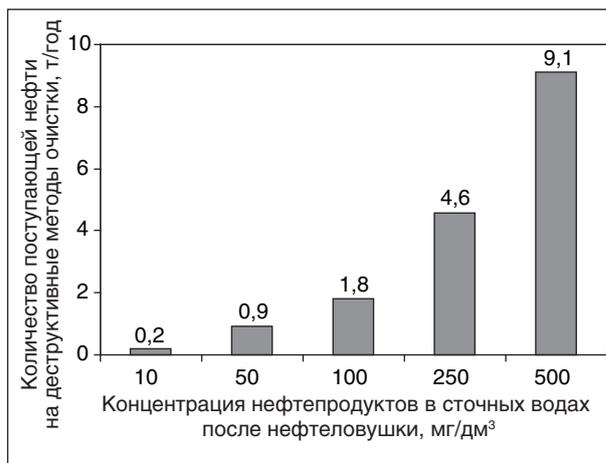


Рис. 2. Количество углеводородов, ежегодно разрушающихся деструктивными методами очистки на НПС

экстракционную установку, которая представляет собой последовательное каскадное соединение ступеней, тяжелая фаза — очищаемая сточная — вода движется со ступени на ступень самотеком, а легкая фракция — нефтяное масло — находится на месте и представляет собой абсорбирующий углеводороды фильтр. По мере накопления уловленных углеводородов в фильтре они сливаются в накопительную емкость и возвращаются в производственный цикл на переработку или закачиваются в нефтепровод. Такая схема снижает дополнительное образование углеводородной эмульсии и затраты на электроэнергию.

На выходе с экстракционных колонн находится блок адсорбционной очистки. В нашем варианте это был последовательно уложенный активированный уголь марки ДАК-5 (ТУ 2162-001-72198841–2006) для удаления эмульгированной нефти, уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217–74) для удаления растворенной нефти, в самом нижнем слое было уложено фильтровальное волокно «Волброк» для тонкой доочистки.

Лабораторные исследования показали, что эффективность очистки каждой экстракционной колонны находится в диапазоне 40–85% и имеет ограничение на выходе от 5 до 20 мг/дм³, что является фоновым значением масляного фильтра [3].

В производственных испытаниях эффективность экстракционных колонн составила от 47,8 до 68,5%. Помимо нефтепродуктов на экстракционной колонне улавливаются фенолы (рис. 4). Эффективность очистки каждой экстракционной колонны по фенолам составила от 30 до 44%.

Суммарная эффективность экстракционных колонн и блока доочистки по нефте-

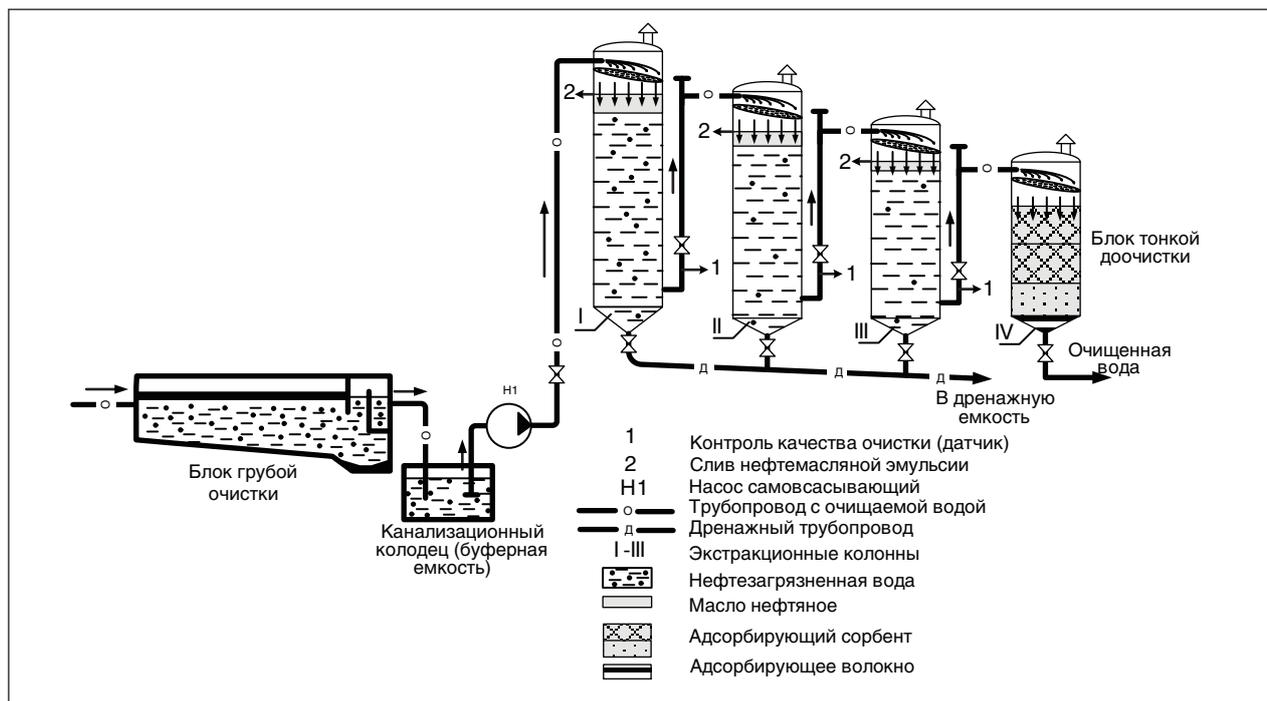


Рис. 3. Технологическая схема очистки сточных вод с применением опытно-производственной (экстракционно-сорбционной) установки

продуктам складывается из эффективности каждой колонны и составляет 99,9% по нефтепродуктам с начальной концентрации 593,7 до остаточной 0,66 мг/дм³ (рис. 5). Суммарная очистка по фенолам составила 85,4% с начальной концентрации 0,0465 до конечной 0,0068 мг/дм³ (см. рис. 5).

Адаптирующая способность предлагаемой очистки приспособлена к любым концентрациям нефтепродуктов и основана на количестве экстракционных колонн, которое рассчитывают по формуле

$$X_k = X_0 \prod_{i=1}^n (1 - \Theta_i) = X_0 [(1 - \Theta_1)(1 - \Theta_2) \dots (1 - \Theta_i) \dots (1 - \Theta_n)]_n,$$

где X_k — конечная концентрация нефтепродуктов, мг/дм³; n — количество экстракционных колонн (количество членов, стоящих в производстве), шт; Θ_i — эффективность обработки сточных вод от нефтепродуктов, в долях от единицы, для i -й колонны; X_0 — начальная концентрация нефтепродуктов обрабатываемых сточных вод после грубой очистки, мг/дм³.

Ввиду сложности происходящих экстракционных процессов расчет эффективности экстракционной установки основан на результатах лабораторных и полупромышленных испытаний для каждого состава сточных вод.

Внедрение регенеративной установки в технологию очистки углеводородсодержащих сточных вод в целом на НПС позволит ежегодно улавливать от 73,7 до 3686,5 т углеводородов и возвращать их в производственный цикл. При этом экономический эффект от сохраненной нефти на нефтеперекачивающих станциях магистральных нефтепроводов уже в первый год составит на НПС без резервуарного парка (НПС без РП) — 857,3 тыс. руб. и на НПС с резервуарным парком (НПС с РП) — 6028,1 тыс. руб. (рис. 6).

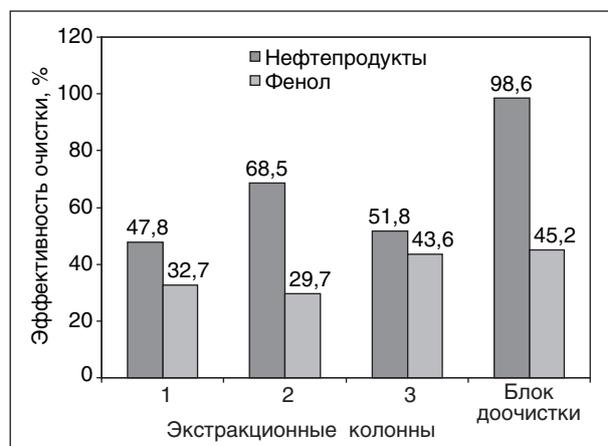


Рис. 4. Сравнение эффективности очистки производственных сточных вод после каждой колонны и блока доочистки

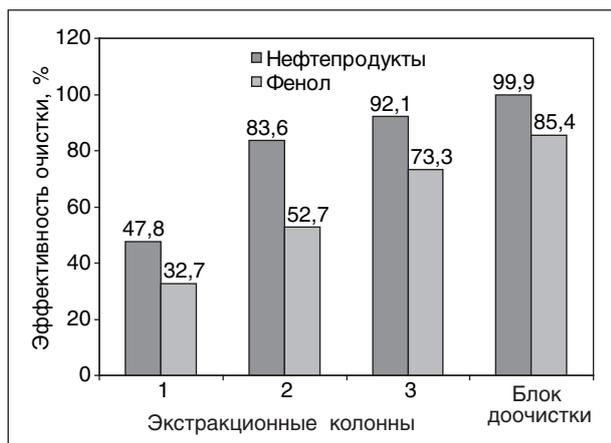


Рис. 5. Суммарная эффективность очистки производственных сточных вод после каждой колонны и блока доочистки

Применение регенеративной установки на НПС снизит нагрузку на пруды-испарители (отстойники) и сократит затраты на их зачистку, которые составляют 700–900 тыс. руб. за каждый пруд.

Разработанная и представленная регенеративная установка имеет следующие преимущества:

- высокую эффективность очистки от нефтепродуктов;
- низкую растворимость экстрагента в воде;
- селективность экстрагента по отношению к углеводородам;
- адаптируемость к высоким концентрациям нефтепродуктов;
- сравнительно дешевые энергозатраты и простоту в эксплуатации;
- малые занимаемые площади;
- общедоступность и низкую стоимость экстрагента;
- извлечение углеводородов из водной среды и возвращение потребителю;
- экологичность.

В качестве блока доочистки следует использовать любые высокоэффективные адсорбенты

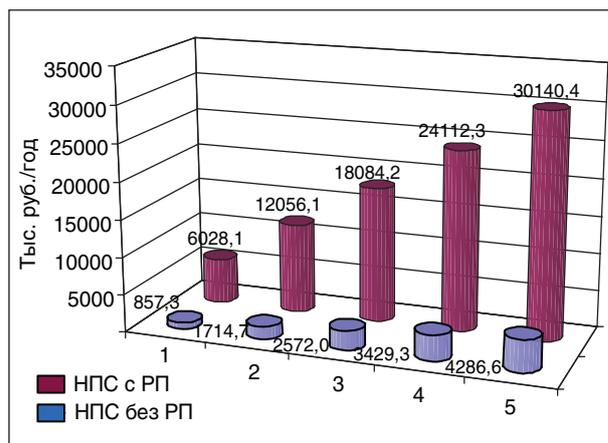


Рис. 6. Экономический эффект от внедрения регенеративной установки на НПС в зависимости от концентрации поступающих нефтепродуктов

или применить другой эффективный метод, позволяющий доочищать воду с 5–20 мг/дм³ нефтепродуктов, что является нижним пределом очистки экстракционных колонн.

Выводы:

1. Разработанная экстракционно-сорбционная (регенеративная) установка подтвердила свою эффективность в качестве технологического звена очистки производственных сточных вод НПС. Суммарная эффективность очистки по нефтепродуктам составила 99,9%.

2. Показано, что нефтяное масло (экстрагент) обладает избирательной селективностью по отношению к углеводородам. Каждая экстракционная колонна способна удалять 30–45% фенолов и 40–85% нефтепродуктов.

3. Показано, что ежегодный экономический эффект от применения регенеративной установки в целом на нефтеперекачивающих станциях составит 857,3 тыс. руб. на НПС без РП и 6028,1 тыс. руб. на НПС с РП.

4. Установлено, что включение регенеративной установки в технологическое звено очистки сточных вод на НПС позволит обеспечить нормативную нагрузку на пруды-испарители (отстойники) или полностью исключить их применение.

Литература

1. Исакова А. В. Оптимизация работы очистных сооружений // Трубопроводный транспорт нефти. Материалы IV Научно-технической конференции молодежи ОАО «АК «Транснефть». — 2004. — №6. — С. 17–18.
2. Исакова А. В. Технология очистки промышленных стоков на НПС // Трубопроводный транспорт нефти. Материалы VII Научно-технической конференции молодежи ОАО «АК «Транснефть». — 2007. — №6. — С. 16–18.

Комбинированный процесс термолиз — коксование для переработки нефтяных остатков

И. Б. Туманян, Е. А. Лукашев
Российский государственный университет туризма и сервиса

В настоящее время мировая нефтепереработка располагает широким набором установок, углубляющих переработку нефти, а также облагораживающих процессов для улучшения качества нефтяных фракций. Одним из основных направлений развития технологии нефтепереработки в индустриально развитых странах является широкое освоение новых процессов, позволяющих улучшить экологические характеристики моторных топлив. За последние годы на нефтеперерабатывающих предприятиях всего мира освоены технологии, позволяющие снизить содержание ароматических и олефиновых углеводородов в автобензинах, — процессы гидрирования и алкилирования бензолсодержащих фракций, этерификации и олигомеризации олефинсодержащих фракций, а также технологии, направленные на удаление серы и ароматических углеводородов из дизельных топлив в основном методом гидрирования.

Наряду с традиционными технологиями во всем мире проводятся интенсивные исследования по дальнейшему совершенствованию процессов и схем переработки нефтяных остатков. Приоритетным направлением является включение в эти схемы процесса газификации нефтяных остатков, кокса, асфальта от процессов деасфальтизации и др., а также разработка энерго-технологических схем, позволяющих обеспечить собственные нужды нефтеперерабатывающего предприятия в электроэнергии и водяном паре. Процессы газификации нефтяных остатков могут быть направлены и на получение водорода, потребляемого нефтеперерабатывающим предприятием все в больших объемах, а также с целью получения синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) для дальнейшей его переработки в синтетические нефтяные топлива, метанол и другие продукты. Технология с применением процесса газификации позволяет осуществлять безостаточную переработку нефти.

Подобные процессы находятся в стадии разработки, и по некоторым из них осуществляется строительство первых промышленных установок. Также разрабатываются схемы, предусматривающие сочетание процессов деасфальтизации остатков растворителем с замедленным коксо-

ванием, что позволяет повысить выход жидких продуктов и снизить выход кокса.

Значительный интерес представляют принципиально новые подходы к организации многостадийной переработки нефтяного остаточного сырья. Необходимость создания различных модификаций и комбинирования схем процессов термической конверсии нефтяного остаточного сырья обусловлена значительными ресурсами углеводородного сырья с утяжеленным фракционным составом, повышенным содержанием металлов, сернистых, азотистых и смолисто-асфальтеновых соединений. С учетом проведенных исследований перспективными с точки зрения реализации являются комбинированные схемы, включающие стадии термолиза, коксования и фракционирования.

Указанные схемы позволяют существенно увеличить удельный выход светлых дистиллятов либо, наоборот, повысить выход нефтяного кокса, чаще всего топливных сортов. Преимуществами таких схем являются технологическая гибкость в отношении спектра получаемых продуктов, низкое давление, малые коэффициенты рециркуляции, либо безрециркуляционные технологии с переработкой сырья за один проход.

Топливный нефтяной кокс, который обычно получают в виде зерен, является ценным продуктом, применяемым в различных отраслях промышленности и успешно конкурирующим с углем. Устойчивый рынок нефтяного топливного кокса существует вследствие его относительно невысокой цены по сравнению с углем или котельным топливом. Повышенная концентрация серы, достигающая в некоторых случаях 5–6%, делает некоторые сорта топливного кокса менее предпочтительными. Высокосернистый нефтяной кокс используют в качестве топлива, например, при эксплуатации паровых котлов и вспомогательных генераторов.

В подобные схемы можно включать в случае необходимости также стадии подготовки сырья, например обессоливание и обезвоживание, деметаллизацию и демеркаптанизацию, предварительное фракционирование для концентрирования наиболее тяжелой части перерабатываемых остатков. Квалифицированная

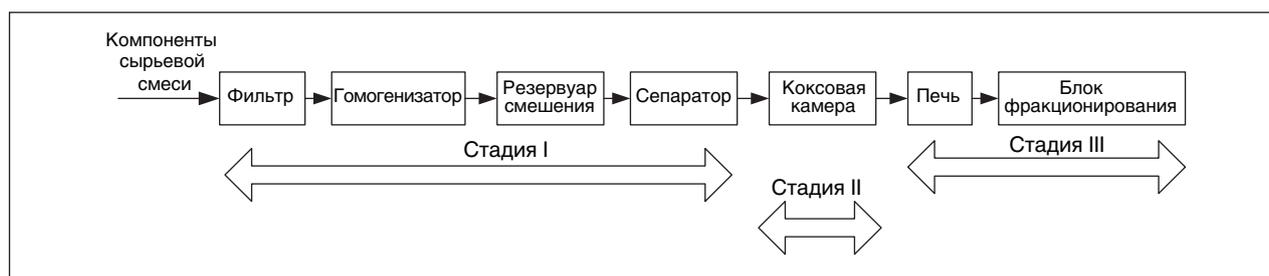


Рис. 1. Схема процесса переработки нефтяных остатков, совмещенная с процессом замедленного коксования

переработка нефтяных остатков позволяет решить одновременно и экологические задачи. Типичная схема процесса переработки нефтяных остатков, включающая процесс замедленного коксования, представлена на рис. 1

Сырье подается через специальную сетку-фильтр в диспергатор, откуда попадает в резервуар смешения. Гомогенизированное сырье из резервуара подается насосом в сепаратор, где происходит отделение от исходной смеси наиболее легкой углеводородной фазы в газообразном состоянии. Для лучшего разделения в сепараторе создается небольшое разрежение. Выделяющиеся в сепараторе газы аккумулируются в специальном приемнике. Продукт низа сепаратора насосом закачивается в коксовую камеру, куда одновременно поступает крекинг-остаток после разделения продуктов коксования из ректификационной колонны. Продукты коксования из реактора поступают в ректификационную колонну, из которой выделяются дистиллятные фракции и остаток, поступающий через трубчатый нагреватель на смешение с исходным сырьем коксования. После проведения процесса кокс выгружается из реактора и направляется к месту складирования.

Дальнейшим развитием рассматриваемых комбинированных схем, включающих процесс коксования, является предварительная подготовка исходного нефтяного остаточного сырья, в том числе смесевое, путем термоллиза. Под термоллизом в данном случае понимается процесс термической конверсии нефтяного сырья, при котором продукты реакции остаются в реакционной массе и участвуют в термических превращениях. Это может достигаться за счет герметизации реактора и исключения удаления продуктов термических превращений из реакционной массы. Нами осуществлялся термоллиз остаточного сырья в присутствии наноуглерода. Термоллизированное сырье подвергалось в дальнейшем процессу коксования, а получаемые дистилляты разделялись путем фракционирования. Блок-схема комбинирования процессов представлена на рис. 2.

В качестве сырья использовались образцы отработанного дизельного масла и мазута западно-сибирской нефти. Экспериментами была показана возможность регулирования в широких пределах выхода и качества получаемых продуктов за счет изменения параметров процесса, в частности продолжительности тер-

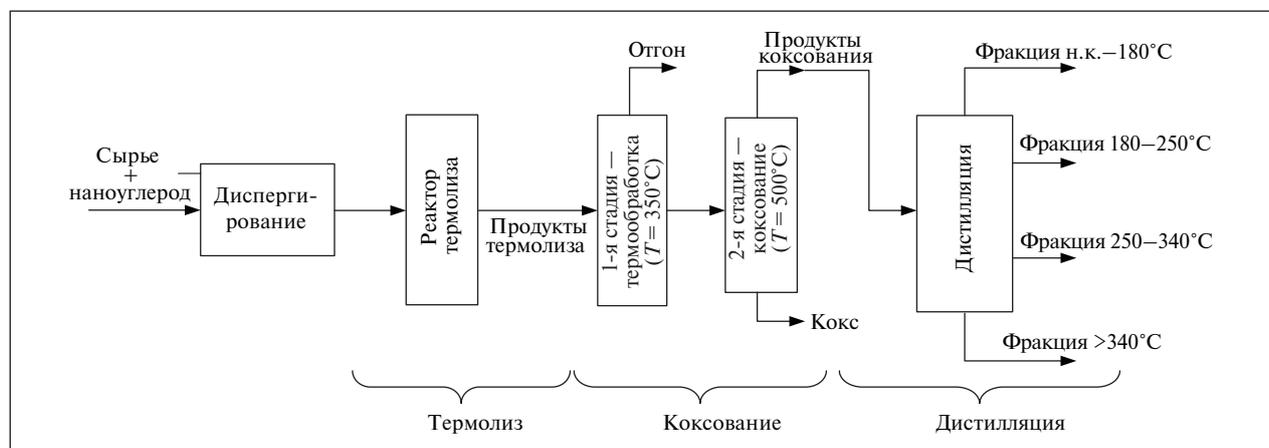


Рис. 2. Блок-схема процесса трехстадийного разделения нефтяного остаточного сырья

молиза, а также концентрации нанougлерода в исходном сырье.

Изменение количественных показателей процессов термической конверсии различных сырьевых композиций следует связывать со структурными превращениями, происходящими в реакционной массе при ее термообработке. Масло не является структурированной системой, практически не содержит смолисто-асфальтеновых соединений и может рассматриваться как раствор высокомолекулярных углеводородных соединений в низкомолекулярных. Смолисто-асфальтеновые соединения, присутствующие в мазуте, способствуют образованию агрегативных комбинаций сложного состава, взаимодействующих между собой через периферийные области — сольватные оболочки. Изменение условий существования подобных систем приводит к интенсификации этих взаимодействий либо, наоборот, к их ослаблению. Так, агрегативные комбинации при перестройке могут либо освобождать в окружающее пространство часть иммобилизованной жидкой фазы, либо, наоборот, захватывать ее.

Указанные особенности сырьевых систем оказывают существенное влияние на процессы, происходящие в них при термических воздействиях. Очевидно, что термообработка мазута

будет приводить к образованию сплошного структурного каркаса, упрочняющегося по мере повышения интенсивности и продолжительности термического воздействия, а нагревание масла до температур начала термических процессов будет способствовать превращению высокомолекулярных компонентов в низкомолекулярные с большим выделением газа и чрезвычайно малым содержанием структурированных компонентов в остаточных продуктах крекинга.

Введение в систему нановолокон и диспергирование их принципиально изменяет структурную организацию получаемых сырьевых композиций. При этом и в мазуте, и в масле образуется собственная фаза нановолокон, состоящая из мельчайших диспергированных частиц. При нагревании подобных систем каждая частица будет являться центром, на котором происходит термический крекинг близлежащих компонентов сырья. При таком рассмотрении механизм превращений в обеих системах может становиться подобным. Однако очевидно, что в случае мазута будет получаться большее количество связанных коксовых частиц, а в случае термолиза масла в большей степени будут образовываться мелкие разрозненные коксовые частицы, не связанные между собой в связи с реакционной инертностью нановолокна.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

Влияние обводненности нефти на интенсивность образования асфальто-смоло-парафиновых отложений и на эффективность действия ингибиторов

Л. В. Иванова, М. Д. Пахомов, Е. В. Овчар, Е. А. Буров, А. И. Бацалев
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ООО «РН-Юганскнефтегаз»

С переходом многих нефтяных месторождений на позднюю стадию разработки увеличивается число проблем, вызванных утяжелением фракционного состава нефти, изменением термобарических условий, повышением обводненности продукции скважин. К числу таких проблем относится образование асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) в призабойной зоне пласта, в продуктивных скважинах, в наземных нефтепроводах. Среди факторов, вызывающих это негативное явление, можно назвать следующие: высокое содержание твердых парафинов в добываемой нефти, термодинамические и гидродинамические условия добычи и транспорта нефти, последствия от применения методов увеличения нефтеотдачи пласта, в частности высокая обводненность продукции скважин. Если влияние первых названных факторов довольно подробно освещено в различных публикациях, исследование последнего фактора — обводненности нефти, как причины образования АСПО, встречается довольно редко. Хотя ряд авторов вскользь упоминают о влиянии количества выносимой вместе с нефтью воды и на интенсивность отложений парафина [1], на вязкость нефти [2], на эффективность действия ингибиторов парафиноотложений [3, 4].

В данной статье приводятся результаты исследования влияния попутно добываемой воды на количество образующихся отложений и на эффективность работы ингибиторов парафиноотложений полимерного типа.

Исследования проводились на нефти Асомкинского месторождения (ООО «РН-Юганскнефтегаз»). Физико-химические характеристики нефти приведены в табл. 1. Добыча нефти на данном месторождении осложнена образующимися асфальто-смоло-парафиновыми отложениями в наземных коммуникациях. Условия добычи нефти следующие: содержание попутно добываемой воды — до 52% (плотность воды 1,02 г/см³); температура водонефтяной смеси на устье скважины может составлять +45°C, на «проблемном» участке перед узлом смешения опускается до +15°C. Температура

плавления АСПО +74°C. Структурно-групповой состав нефти (фр. >200°C), содержащей соединения, потенциально способные участвовать в образовании отложений, и АСПО данного месторождения приведены в табл. 2.

Сравнение структурно-групповых составов высококипящей части нефти и образующихся из этой нефти АСПО показывает заметное превышение в отложениях неполярных компонентов — парафино-нафтеновых углеводородов. Вероятно, это связано с тем, что полярные компоненты: смолы, асфальтены, поли- и бициклические арены, являясь поверхностно-активными веществами и имеющие большее сродство к воде, находятся в бронирующих оболочках глобул и лишь частично участвуют в образовании отложений на поверхности металла. Довольно высокая температура плавления АСПО (74°C) так же свидетельствует о преимущественном содержании твердых углеводородов в образующихся отложениях.

Интенсивность образования АСПО и эффективность ингибирования АСПО определялись методом «холодной спирали». Температура холодной стенки во всех опытах была равна

Табл. 1. Физико-химические свойства нефти Асомкинского месторождения

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³	0,86
Кинематическая вязкость, сСт:	
при 20°C	11,6
при 50°C	4,9
Фракционный состав, % мас.:	
100°C	0
200°C	13,9
300°C	39,5
Содержание, % мас.:	
парафинов	3,0
смол	5,2
асфальтенов	2,8
Температура застывания, °C	-20

Табл. 2. Структурно-групповой состав нефти (фр. > 200°С) и АСПО Асомкинского месторождения

Компонент	Нефть	АСПО
Углеводороды:		
парафино-нафтеновые	52,2	75,1
ароматические:		
моноклические	14,7	14,0
бициклические	14,4	2,7
полициклические	9,5	3,9
Смолы	5,9	2,3
Асфальтены	3,2	2,0

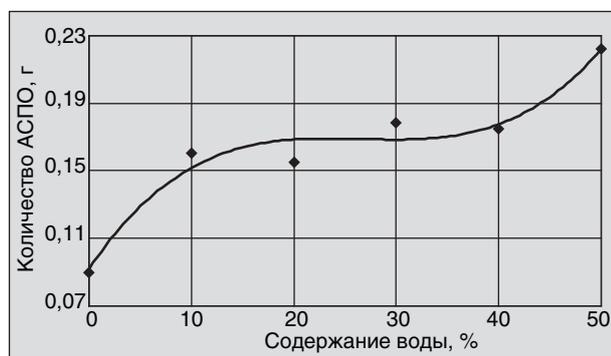


Рис. 1. Зависимость количества АСПО от содержания воды в водонефтяной смеси

0°С. Продолжительность испытания — 20 мин. Количество АСПО определялось весовым методом, ингибирование АСПО при добавлении присадок — по формуле:

$$\text{ИПО} = (m_0 - m) / m_0 \cdot 100\%,$$

где m_0 и m — масса отложений из чистой нефти и нефти с присадкой, соответственно.

На рис. 1 представлены данные, отражающие интенсивность накопления отложений в зависимости от обводненности нефти в пересчете на еди-

ницу массы нефти. Температура водонефтяной смеси в данных опытах составляла +45°С.

Как видно из приведенных данных, увеличение содержания попутно добываемой воды в водонефтяной смеси (при прочих равных условиях) повышает интенсивность образования АСПО на стенках оборудования. Причем при обводненности 50% количество отложений на единицу массы нефти возрастает в 2,5 раза.

В следующих экспериментах было рассмотрено влияние температуры водо-нефтяной смеси на количество отложений при различной степени обводненности нефти (рис. 2).

При меньших температурах водонефтяной смеси (30 и 15°С) наблюдается та же зависимость: увеличение интенсивности парафиноотложений на единицу массы нефти с увеличением обводненности. При этом при понижении температуры водонефтяной смеси наблюдается уменьшение количества отложений. Возможно, с уменьшением градиента между температурой холодной спирали (0°С) и температурой водонефтяной смеси снижается скорость охлаждения нефти в пристеночной области, что сказывается на количестве выкристаллизовывающихся высокомолекулярных соединений.

Признанным методом решения проблемы парафиноотложений является дозирование в нефть ингибиторов АСПО. Важным преимуществом данного метода является пролонгированность такого воздействия в отличие от большинства физических и тепловых методов, которые переносят проблему АСПО на следующие объекты в технологической цепочке. В качестве ингибиторов АСПО были испытаны две присадки полимерного типа: отечественная неионогенная присадка ДПН-1 — сополимер этилена с винилацетатом (содержание ВА — 28%) и импортная ионогенная присадка Basoflux — модифицированный поликарбоксилат. Обе присадки представляют растворы активного

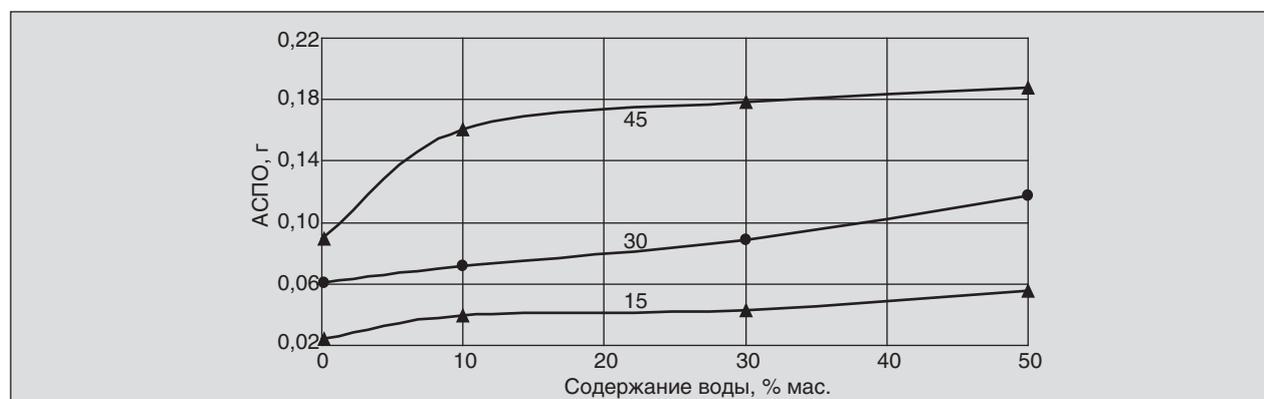


Рис. 2. Зависимость АСПО от содержания воды при разных температурах водонефтяной смеси (в пересчете на нефть)

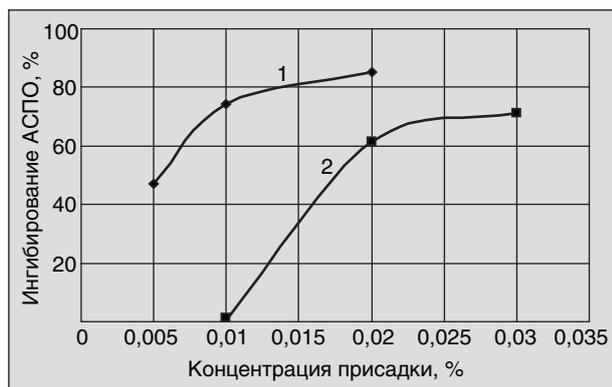


Рис. 3. Эффективность ингибирования АСПО в присутствии ингибиторов: 1 — ДПН-1; 2 — Basoflux

вещества в соответствующем растворителе. Для корректности сравнения эффективности действия данных присадок концентрация указана в расчете на активное вещество. Результаты испытания указанных присадок в обезвоженной нефти представлены на рис. 3.

Приведенные на рис. 3 данные свидетельствуют об ингибирующей активности этих присадок. Причем активность ДПН-1 выше (85%) и проявляется она при меньших концентрациях (0,02% мас.) по сравнению с присадкой Basoflux (0,03% мас.). Однако представляло интерес сравнить эффективность данных присадок в присутствии попутно добываемой минерализованной воды. Эксперимент проводился при температуре водонефтяной смеси 45°С.

Результаты, приведенные на рис. 4, показывают, что в целом эффективность действия присадок в обводненной нефти сохраняется на высоком уровне. Причем Basoflux в присутствии попутно добываемой воды даже повышает свою эффективность на 15%. Вероятно, это связано с различиями в строении функциональных групп данных присадок. Ионогенная поликарбоксилатная присадка имеет большее сродство к воде, предположительно, концентрируется на границе раздела фаз нефть-вода и вытесняет парафиновые молекулы из бронирующих оболочек глобул, удерживая их в объеме и не давая им осаждаться на металлической поверхности.

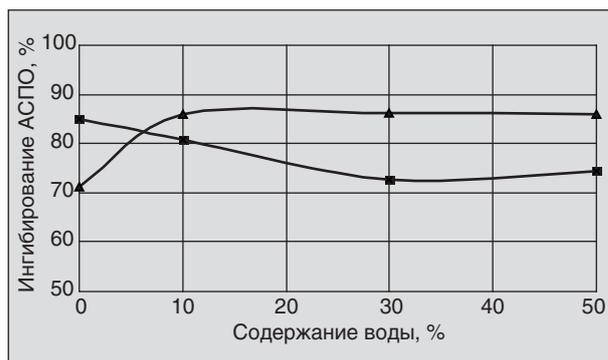


Рис. 4. Эффективность ингибирования АСПО в обводненной нефти присадками: 1 — ДПН-1 (0,02% мас.); 2 — Basoflux (0,03% мас.)

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы.

Повышение обводненности нефти существенно влияет на интенсивность образования АСПО на холодной поверхности. При этом происходит выделение наименее полярных компонентов нефти, что приводит к преимущественному содержанию в отложениях тугоплавких парафино-нафтенных углеводородов, наиболее трудно поддающихся удалению с помощью растворителей.

С увеличением разницы между температурами водонефтяной смеси и холодной стенки интенсивность образования отложений возрастает, поэтому, поддерживая наименьший градиент температур, например, за счет подогрева трубы, возможно, удастся уменьшить количество отложений.

Полимерные присадки позволяют защитить нефтевыносные коммуникации от отложений АСПО, причем их эффективность практически не зависит от степени обводненности продукции скважины. Характер зависимости эффективности присадки от содержания воды определяется природой функциональных групп присадки. Соплимер этилена с винилацетатом, будучи неионогенной присадкой, хуже работает в обводненной нефти, где многократно возрастает площадь межфазной поверхности вода-нефть, способствующей эффективной работе ионогенных присадок.

Литература

1. Кантафаров Ф. Я., Васильев А. С., Ганиева Л. М. Предотвращение асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинах ингибитором на основе ТС // Нефтяное хозяйство. — 1991. — №3. — С. 31–32.
2. Пергушев Л. П. Исследование вязкости сырых нефтей // Нефтяное хозяйство. — 1999. — №3. — С. 50–51.
3. Закенов С. Т., Нуршаханова Л. К. Анализ мероприятий по предупреждению и борьбе с парафиноотложениями при эксплуатации скважин месторождения Узень // Нефтепромысловое дело. — 2003. — №6. — С. 40–42.
4. Рагулин В. А. Влияние попутно добываемой воды на эффективность работы реагентов – ингибиторов парафиноотложений // Нефтепромысловое дело. — 1996. — №1. — С. 44–45.

Математическое моделирование кооперативного роста усталостных трещин при водородном износе

В. М. Юдин, П. Е. Лукашев

Российский государственный университет туризма и сервиса

Водородный износ достаточно часто определяет надежность машин и технологического оборудования, включающих узлы трения, детали которых имеют непосредственный контакт со смазочными материалами, содержащими углеводороды, с топливом, водой, полимерами и другими материалами, являющимися источниками водорода и обеспечивающими наводороживание сталей и сплавов [1, 2]. Проблема водородного износа имеет несколько аспектов, и все они связаны с процессами, которые могут протекать в зоне фрикционного контакта.

Износ трактуется как усталостное разрушение поверхностного слоя, а износостойкость — как способность поверхностных слоев противостоять повторным деформациям [3]. Основными причинами износа деталей машин считаются усталость поверхностных слоев при упругом деформировании и охрупчивание при повторной пластической деформации. В связи с этим первый аспект проблемы водородного износа связан с водородным охрупчиванием сталей и сплавов. Второй аспект определяется деструкцией смазочного материала, когда органические вещества смазки являются поставщиками водорода, который, в свою очередь, приводит к образованию твердых растворов водорода в металле или гидридов, являющихся причиной охрупчивания. В этих реакциях разложения органических веществ металл может выполнять функцию катализатора, а условия фрикционного контакта способствуют трибохимическому инициированию этих реакций. Третий аспект — это приемы борьбы с водородным износом, основой которых стали исследования механизмов безызносного трения, избирательного переноса и действия металлоплакирующих присадок к смазочным материалам [1, 2, 4].

Водородное охрупчивание означает ухудшение механических свойств конструкционного сплава, при этом изменяются интенсивность деформационного упрочнения, удлинение до разрушения, поперечное сужение, предел прочности при растяжении, трещиностойкость [5]. Ухудшение этих свойств связано с влиянием водорода на характер пластического дефор-

мирования сплава или на характер его разрушения. В первом случае влияние водорода связывают с его непосредственным взаимодействием с дислокациями. Во втором случае влияние водорода может быть реализовано по нескольким механизмам взаимодействия водорода — металл.

Во всем процессе разрушения сплава в водородсодержащей среде принято выделять три самостоятельные стадии: 1 — возникновение трещины, 2 — медленное подрастание трещины, 3 — ускоренный (нестабильный) рост трещины, или ускоренное разрушение. На стадии возникновения трещины обычно требуется значительное перемещение дислокаций, или пластичность. Эта стадия включает зарождение и начальный рост микротрещины. Рост трещины на стадии ускоренного разрушения происходит после того, как микротрещина стала достаточно длинной и способной непрерывно удлиняться в результате химического или теплового воздействия под влиянием поля напряжений, окружающего вершину микротрещины.

Для представления поля напряжений в механике разрушения используется параметр K — коэффициент интенсивности напряжения, который связан с параметрами, характеризующими главное напряжение у вершины трещины, длину, форму, ориентацию и расположение трещины, выражением

$$K_1 = B\sigma\sqrt{\frac{\pi a}{Q}}, \quad (1)$$

где σ — главное напряжение в зоне трещины; B , a , Q — величины, отражающие расположение, длину и форму трещины.

Стадия ускоренного, нестабильного роста трещины наступает после того, как K_1 у вершины трещины превысит некоторое критическое значение K_{1c} .

$$K_{1c} = B\sigma\sqrt{\frac{\pi a_c}{Q}}, \quad (2)$$

где a_c — критическая длина трещины, при которой начинается ускоренное, нестабильное разрушение. Значение K_{1c} рассматривается как

параметр, характеризующий материал, подобно пределам текучести и прочности.

На стадии медленного подрастания трещины разрушение происходит за счет стабильного роста микротрещины при уровне интенсивности напряжения ниже критического K_{1c} . В химически неактивной среде стабильный, медленный рост трещины происходит только в условиях циклического нагружения (рост усталостной трещины) или при повышенной температуре (рост трещины ползучести). В агрессивной, в частности водородной, среде медленный рост трещины может идти в результате химического воздействия.

Влияние водорода может проявляться на всех трех стадиях разрушения. Считается, что вредное влияние водорода на процесс разрушения проявляется в виде конкуренции по скорости развития между химическим и механическим повреждениями. Завершающая стадия разрушения — стадия ускоренного нестабильного роста трещины представляется как внезапный процесс, который в наименьшей степени определяется водородом. Исключением является случай образования крупных включений гидридной фазы, и при этом значение K_{1c} оказывается ниже, а ускоренное нестабильное разрушение наступает при более короткой трещине.

При быстро возрастающем нагружении вплоть до разрушения механическое повреждение развивается быстрее водородного, для развития которого оказывается недостаточно времени. При медленно прикладываемой или постоянной нагрузке времени для конкурентного развития водородного повреждения оказывается достаточно и влияние водорода может проявляться на стадиях возникновения и медленного подрастания трещины. В первом приближении предполагается, что влияние водорода на стадии медленного подрастания трещины происходит за счет снижения вязкости разрушения в зоне, которая примыкает к вершине трещины.

Медленное подрастание трещины под влиянием водорода представляют в виде классической диаграммы, на которой задается скорость роста трещины как функция коэффициента интенсивности напряжений. На диаграмме фиксируются 4 стадии: 1 — коэффициент интенсивности напряжений имеет значение меньше некоторого порогового значения K_{II} , когда трещина не растет или растет очень медленно; 2 — скорость роста трещины быстро увеличивается с увеличением K_I ; 3 — скорость роста трещины в широком диапазоне значений K_I изменяется незначительно или является практи-

чески постоянной; 4 — скорость роста трещины быстро увеличивается по мере приближения к значению K_{1c} . Исходя из этой диаграммы, стадию медленного подрастания трещины трактуют как конкурентное развитие химического и механического повреждений. При этом полагают, что значение пороговой интенсивности напряжений K_{II} отражает максимальное водородное повреждение сплава, которого можно достичь [5]. В то же время отмечается, что значение K_{II} устанавливается не в результате переноса водорода, а как следствие развития других реакций (однако не сообщается, что подразумевается под этими другими реакциями).

При качественном анализе рассматриваемой диаграммы в работе [5] отмечается: когда химический и механический процессы при усталости действуют независимо друг от друга, результирующая скорость медленного подрастания трещины есть просто сумма двух скоростей независимых процессов, что иллюстрируется диаграммой, которая имеет вид, качественно подобный тому, который фиксируется экспериментально. Если же существует взаимодействие между химическим и механическим процессами, то поведение сплава может стать синергетическим, а с учетом всех возможных факторов под влиянием водорода рост усталостной трещины может принимать практически любой характер, от замедленного до синергетически ускоренного. Однако эти ситуации в рамках рассматриваемых диаграмм не иллюстрируются, по-видимому, из-за сложности графического и, соответственно, математического представления развития процесса разрушения при взаимодействии между химическим и механическим процессами.

В связи с этим ранее в работе [6] для изучения воздействия друг на друга двух процессов была предложена математическая модель, в которой взаимодействие усталостных дефектов и микротрещин, образующихся и растущих по подобным механизмам, но с разными скоростями, задавалось в форме мультипликативной кинетики. В продолжении этой работы была поставлена задача изучить поведение процесса, который представлен математической моделью, включающей аддитивный и мультипликативный члены, представляющие независимое и зависимое развитие двух процессов. Качественное исследование проведено в форме вычислительного эксперимента при варьировании вкладов аддитивных и мультипликативной составляющих, которые задавались весовыми коэффициентами.

Для построения кинетической модели водородного охрупчивания использован подход, развитый в работах [7, 8]. В модели влияние водорода представлено как дополнительная причина возникновения в конструкционном материале дефектов и вакансий, которые в дальнейшем являются причиной развития микротрещин различной геометрической конфигурации. За основу модели принята функция накопления повреждений, отражающая заполнение потенциально возможного объема одномерных (линейных), двумерных (плоских) и трехмерных (поровых) микротрещин, растущих статистически. Одна из таких функций может быть представлена в виде [7, 8]

$$F(t) = 1 - \alpha_0 \exp \left\{ A t^3 \left[1 - \exp \left\{ -B t^2 \left(1 - \exp \left\{ -k^* t \right\} \right) \right\} \right] \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \exp \left\{ -\tilde{k} t \sum_{i=0}^{p-1} \frac{(\tilde{k} t)^i}{i!} \right\} \right] \right\}, \quad (3)$$

где константы A и B являются сложными (составными):

$$A = \frac{2}{3} \pi \beta \frac{S_0^*}{V_0} \tilde{k}_R^3, \quad B = \pi \frac{N_0^*}{S_0^*} k_R^3, \quad (4)$$

k^* — кинетическая константа для реакции первого порядка перехода центров из потенциальных в активные, дающие начало росту цепи ассоциирующихся дефектов; N_0^* — исходная концентрация потенциальных центров, например, в межфазном слое между кристаллитами при $t = 0$; S_0^* — свободная от ассоциированных дефектов межфазная поверхность в начальный

момент времени; k_R^* — константа, отражающая линейную скорость роста двумерного ядра – трещины (удельный поток мономерных дефектов на поверхность растущего ядра); \tilde{k} — константа скорости роста трехмерного ядра на стадии формирования «гиббсовского» зародыша, т. е. перехода из класса i в класс $i+1$; p — число стадий, необходимых для формирования «гиббсовского» зародыша; \tilde{k}_R — константа скорости линейного роста трехмерного ядра после стадии формирования «гиббсовского» зародыша; V_0 — некоторый исходный характеристический объем, представляющий собою часть объема межфазного слоя между кристаллитами, который потенциально может быть заполнен микропоровой структурой; β — доля поверхности, занятой двумерными растущими ядрами, на которых могут формироваться трехмерные ядра.

Результаты экспериментов по водородному охрупчиванию часто представляют как зависимости скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений: da/dt как функцию от K_I (обсуждаемые выше классические диаграммы) [5]. Поскольку K_I зависит от σ и a в соответствии с (1), то при статическом нагружении при $\sigma = \text{const}$ или при фиксированном цикле усталостного нагружения коэффициент K_I будет функцией только одной переменной a . Эта переменная (длина трещины) в ходе роста трещины изменяется и представляет собою некоторую зависимость $a = a(t)$ (принято (3): $a(t) = F(t)$). В таком случае качественный анализ результатов эксперимента, проводимый с позиций того, что в ходе роста трещины растет интенсивность

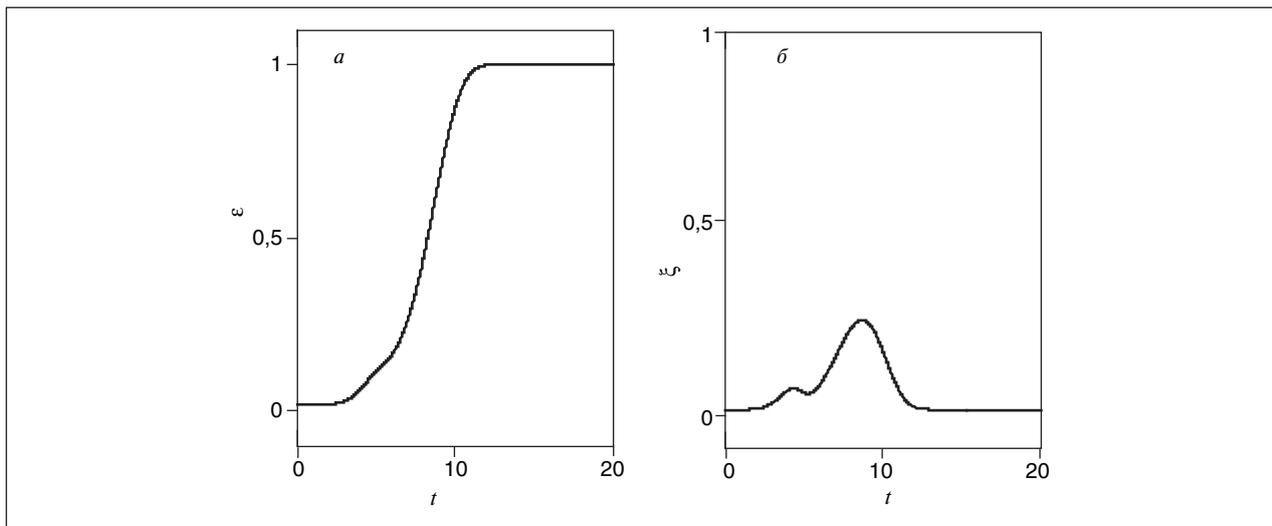


Рис. 1. Интегральная (а) и дифференциальная (б) функции распределения для процесса накопления повреждений при следующих значениях безразмерных параметров для $\alpha(t)$: $\alpha_0 = 0,9$, $A_\alpha = 0,1$, $B_\alpha = 0,1$, $k_\alpha^* = 0,1$, $\tilde{k}_\alpha = 0,1$, $p_\alpha = 4$; для $\beta(t)$: $\beta_0 = 0,9$, $A_\beta = 1$, $B_\beta = 1$, $k_\beta^* = 1$, $\tilde{k}_\beta = 0,2$, $p_\beta = 4$; весовые коэффициенты имеют следующие значения: $a_\alpha = 0,9$, $a_\beta = 0,1$, $a_\gamma = 0,1$, $a_\delta = 0,9$, $c_\varepsilon = 1$

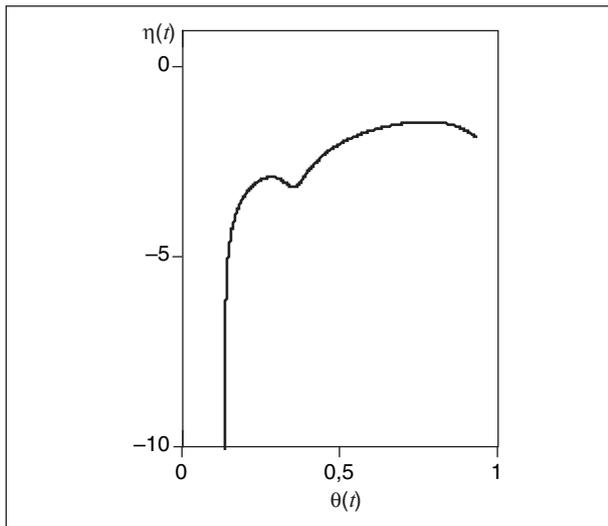


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости трещинообразования $\eta(t)$ от коэффициента интенсивности напряжений $\theta(t)$ для значений параметров, соответствующих рис. 1

напряжений, представляется неоднозначным, поскольку K_1 зависит и от σ , и от a . Кроме того, фиксируемые в таком виде экспериментальные результаты достаточно трудно представлять в форме некоторой модели, поскольку скорость изменения некоторой величины (da/dt) зависит от самой этой величины (a). Тем не менее при наличии некоторой функции, представляющей собой кинетическую зависимость роста трещины во времени типа (3), имеется возможность представить теоретическую зависимость в параметрическом виде.

Исследуемая на предмет аналогии экспериментальным данным математическая модель представлена в виде двух взаимодействующих процессов $\alpha(t)$ и $\beta(t)$, развивающихся с разными скоростями в соответствии с общим представлением (3). Аддитивная составляющая суммарного процесса представлена зависимостью

$$\gamma(t) = a_\alpha \alpha(t) + a_\beta \beta(t), \quad (5)$$

а мультипликативная –

$$\delta(t) = \alpha(t)\beta(t), \quad (6)$$

где a_α , a_β — весовые коэффициенты. Общий вклад этих составляющих представлен в виде

$$\varepsilon(t) = a_\gamma \gamma(t) + a_\delta \delta(t) \quad (7)$$

здесь a_γ , a_δ — весовые коэффициенты. Развитие процесса разрушения как скорость трещинообразования задается функцией

$$\xi(t) = \frac{d}{dt} \varepsilon(t); \quad (8)$$

для представления этого совокупного процесса в форме, которая подобна представлению экспериментальных данных, введена параметрическая зависимость $\eta(t)$ от $\theta(t)$, где $\eta(t) = \ln(\xi(t))$ — функция, представляющая скорость разрушения (логарифмические координаты); $\theta(t) = c_\varepsilon (\varepsilon(t))^{1/2}$ — функция, представляющая зависимость коэффициента интенсивности напряжений от длины трещины и напряжения в соответствии с (1); c_ε — коэффициент, отражающий вклад нагружения.

Для иллюстрации результатов вычислительного эксперимента на рис. 1 приведены функция распределения вероятности накопления повреждений (рис. 1, а) и плотность вероятности накопления повреждений (рис. 1, б). Из этих данных видно, что при выбранных значениях параметров модели для этого случая быстрый процесс $\beta(t)$ имеет небольшой вклад (a_β) в сум-

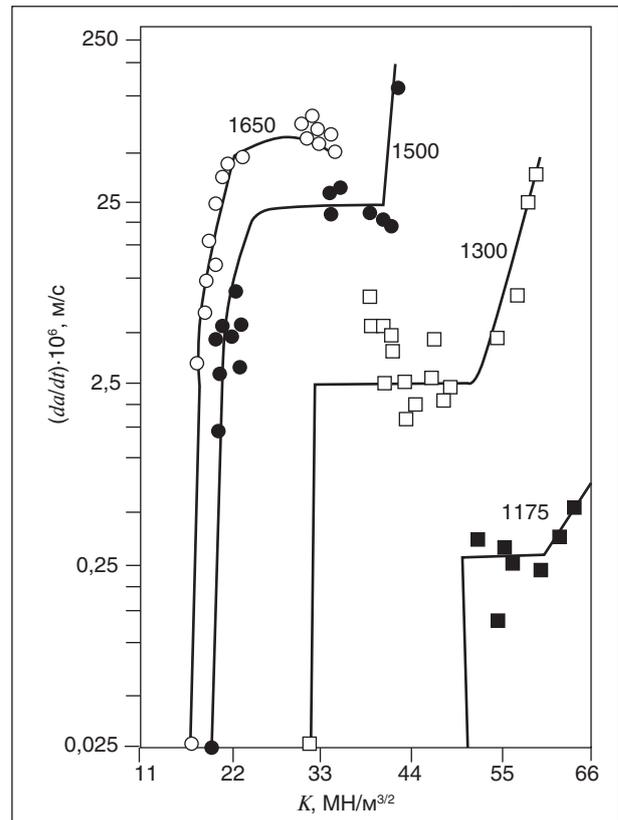


Рис. 3. Скорость вызванного влиянием водорода медленного подрастания трещины в зависимости от интенсивности приложенного напряжения у мартенситной (4130) стали после отпуска на различный уровень прочности и новодороживания. Данные, приведенные в [5], заимствованы у разных авторов и представлены на этой диаграмме в виде точек [9] и кривых [10]; цифры у кривых — предел прочности при растяжении, MN/m^2

марный процесс накопления повреждений и, кроме того, этот процесс достигает некоторого, хотя и неполного завершения. В то же время медленный процесс $\alpha(t)$ имеет больший вклад (a_α) в суммарный процесс накопления повреждений, но начинается этот процесс только после того, как быстрый процесс вышел на стадию завершения.

С точки зрения водородного охрупчивания или износа данная информация может интерпретироваться в форме развития двух взаимодействующих процессов: например, быстрым процессом можно представить вклад механических повреждений, а медленным — вклад химических повреждений, обусловленных растворением водорода в металле и приводящих к локальным изменениям объема за счет образования твердых растворов или гидридов.

На рис. 2 для иллюстрации представлен один из результатов вычислительного эксперимента (соответствует рис. 1) в форме диаграмм, обсуждаемых выше. Получаемая информация в форме зависимостей $\eta(t)$ от $\theta(t)$ подобна той,

которая часто фиксируется экспериментально и на которой можно видеть падение скорости роста трещины в некотором диапазоне изменения коэффициента интенсивности напряжений. В качестве иллюстрации на рис. 3 приведены подобного рода экспериментальные данные из монографии [5], заимствованные у разных авторов [9, 10].

Результаты, полученные в форме качественного подобия расчетных зависимостей и экспериментальных данных, дают возможность перейти к следующей стадии моделирования. Эта стадия математического моделирования, т. е. представления некоторого реального объекта его математической моделью, включает верификацию математической модели. Верификация математической модели, судя по ранее выполненным работам [11], может дать не один сценарий развития процесса разрушения. В связи с этим физико-химическая интерпретация результатов сопоставления теории и эксперимента может дать полезную в технологическом отношении информацию.

Литература

1. Юдин В. М., Лукашев Е. А., Ставровский М. Е. Методы трибохимических исследований. — М.: МГУС, 2004. — 235 с.
2. Юдин В. М., Лукашев Е. А., Ставровский М. Е. Трибохимия водородного износа. — М.: МГУС, 2004. — 282 с.
3. Крагельский И. В. Трение и износ. — М.: Машиностроение, 1968. — 480 с.
4. Гаркунов Д. Н. Триботехника. Износ и безызносность. — М.: МСХА, 2001. — 614 с.
5. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов / Под ред. К. Л. Брайента, С. К. Бенерджи. — М.: Металлургия, 1988. — 552 с.
6. Лукашев П. Е., Юдин В. М. Разработка и качественное исследование кинетической модели водородного охрупчивания сталей и сплавов // Вестник МГУС. — 2007. — № 3. — С. 22–33.
7. Лукашев Е. А., Посеренин С. П., Юдин В. М. Статистическая модель кинетики образования и роста двумерных и трехмерных перекрывающихся трещин // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. — 2006. — № 2. — С. 3–7.
8. Лукашев Е. А., Посеренин С. П., Юдин В. М. Качественный анализ статистической модели образования и роста двумерных и трехмерных перекрывающихся трещин // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. — 2006. — № 3. — С. 3–7.
9. Gerberich W. W., et al // Metall. Trans. — 1975. — V. A 6A. — P. 1485–1489.
10. Carter C. S. // ARPA Handbook on Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue / Eds. R. Staehle, M. Speidel, 1977. — P. 99.
11. Юркин Ю. А. Верификация математических моделей механохимической кинетики трения и накопления повреждений в конструкционных материалах при разрушении. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — М.: МГУС, 2007. — 27 с.

Экспериментальное определение эффективной вязкости минерализованной воды в песчаниках

А. С. Корюзов
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В статье [1] была представлена модель, которая позволяет количественно определить степень влияния минерализации воды и микро-структуры пористой среды (порометрической кривой) на эффективную вязкость минерализованной воды в пористой среде. В данной работе представлены результаты поставленного автором эксперимента по фильтрации воды разной степени минерализации в песчаниках и проведено сравнение полученных данных с теоретической зависимостью. Сразу оговоримся, что повышение гидравлического сопротивления пористой среды автором трактуется как появление дополнительной эффективной вязкости минерализованной воды в пористой среде по сравнению с вязкостью капельной жидкости.

Модель течения минерализованной жидкости в пористой среде построена с использованием двуслойной модели двойного электрического слоя для описания взаимодействия жидкости со скелетом породы и перколяционного подхода [1], который позволил перейти от рассмотрения течения в единичном капилляре к макрообъему пористой среды. Двуслойная модель ДЭС была выбрана, так как она наиболее просто и физически адекватно воспроизводит картину образования пограничного слоя в песчаниках.

Рассмотрим схему образования ДЭС, характерную для контакта пластовой воды с кварцевым песчаником. Илье [2] в своей монографии, посвященной химии кварца, показал, что на поверхности SiO_2 могут возникать два типа поверхностных групп (одно- и двухкоординированные). Протонация поверхностных силаноловых групп $>\text{Si}_2\text{O}^0$ (знак $>$ обозначает связи в минеральной решетке, а индекс «0» означает нейтральный заряд) практически не происходит, поэтому принято считать, что эти группы инерционны [3]. Несмотря на это, поверхностные силаноловые группы ($>\text{Si}-\text{OH}^0$) могут подвергнуться амфотерным реакциям, продуктом которых в очень кислой среде $\text{pH} < \text{pH}_{\text{тнз}}$ будут положительно заряженные поверхностные группы ($>\text{SiOH}_2^+$), а при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{тнз}}$ — отрицательные поверхностные узлы ($>\text{SiO}^-$). Величину $\text{pH}_{\text{тнз}}$, при которой заряд поверхности меняет знак, называют точкой нулевого заряда кварцевой поверхности, $\text{pH} = -\log_{10} \alpha_f(\text{H}^+)$, $\alpha_f(\text{H}^+)$ — активность протонов H^+ в

объеме раствора электролита (в разбавленном растворе электролита ионная активность и ионная концентрация равны).

Рассмотрим для удобства контакт зерен кварца с бинарным электролитом (т. е. электролитом из одного аниона и одного катиона, валентности которых равны 1, таким как NaCl , KCl или KNO_3 (однако данный подход может быть использован и для солей другого типа). Ограничимся также диапазоном pH от 6 до 8. В этом диапазоне происходят следующие реакции силаноловых групп [4]:



где Me — катион соли, знак $>$ обозначает связи поверхностных комплексов. Реакции (1), (2) приводят к образованию на поверхности кварца при контакте с раствором NaCl трех типов узлов (два нейтральных: $>\text{SiOH}^0$ и $>\text{SiOMe}^0$ и одного отрицательно заряженного $>\text{SiO}^-$). Адсорбция катионов на минеральную поверхность кварца подтверждается экспериментально в ряде работ (например, в работах [5] и [6], где использовались кислотный и щелочной метод титрования, или в [7], где авторы использовали методы радиоизотопной метки; а также в экспериментах с трехвалентными катионами [8]).

Подробное описание перколяционной модели течения раствора электролита в пористой среде, которая учитывает данное явление, представлено в работе [1]. Основная зависимость для эффективной вязкости, полученная в рамках этой модели, выглядит следующим образом:

$$\mu_s = \frac{2\gamma l^{-2} (1 - W_c^b)^{-2\nu} \int_0^{r_c} \left(\int_{r_1}^{r_c} f(r) dr \right)^{\nu} \frac{f(r_1)}{I(r_1)} dr_1}{\left[l \int_0^{r_c} \left[\int_r^{r_{\max}} \frac{f(r)}{(L_{11} - L_{12}^2 / L_{22})} dr \right]^{-1} F(r) dr \right]}, \quad (3)$$

где l — длина ребра решетки; $f(r)$ — функция распределения пор по радиусам; $F(r)$ — ее первообразная; r_c и r_{\max} — критический радиус, соответствующий перколяционному порогу, и максимальный радиус порометрической кривой;

ν — индекс радиуса корреляции (равен 0,85 для случая трехмерной решетки); γ — коэффициент, отражающий отсутствие перетоков между проводящими параллельными цепочками в решетке; L_{11} , L_{12} , L_{22} — коэффициенты из соотношений Онзагера для течения электролита в единичном капилляре, они зависят от ζ -потенциала на поверхности раздела фаз и от концентрации раствора.

Представленное соотношение определяет эффективную вязкость электролита в процессе его течения в пористой среде. Ключевыми параметрами данной зависимости являются дзета-потенциал на поверхности контакта вода — порода, концентрация растворенной соли и порометрическая кривая образца.

Эксперимент

С целью проверки справедливости зависимости (3) автором был спланирован и проведен эксперимент по фильтрации водных растворов соли NaCl различной концентрации (10^{-3} Н, 10^{-2} Н и 10^{-1} Н) через керновые образцы песчаника. Для каждого из образцов была получена порометрическая кривая, а ζ -потенциал определялся методом потенциала протекания, в котором учитывается вклад поверхностной проводимости в тонких капиллярах [2]. Характеристики образцов керна приведены в таблице и на рис. 1.

Из приведенных данных видно, что второй образец обладает большей проницаемостью и в нем преобладают более крупные капилляры (2–4 мкм).

Установка, на которой проводился эксперимент (рис. 2), состоит из кернодержателя (1), электродов из нержавеющей стали (2), патрубков (3), микронасоса «ZLIMP-304», емкости с раствором, измерительного капилляра (4) со средним диаметром 3,5 мм и длиной 250 мм. Цена деления шкалы — 0,5 мм, соответственно абсолютная погрешность измерения — 0,05 мм. Удельная электропроводность солевого раствора измерялась с помощью кондуктометра типа PRL-T, концентрация определялась весовым методом на аналитических весах ET-600W. Относительная погрешность измерения объемной скорости движущегося электролита не превышала 6%, относительная погрешность измере-

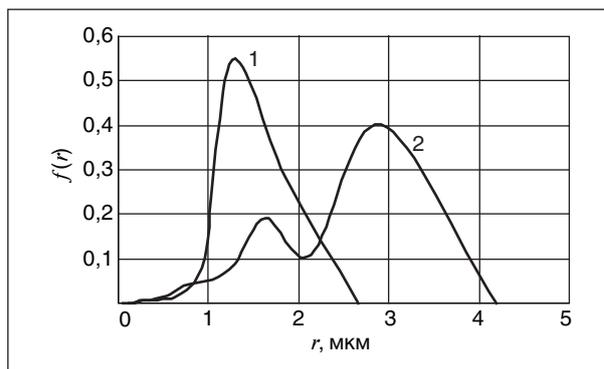


Рис. 1. Порометрические кривые образцов 1 и 2

ния проводимости и потенциала протекания не превышала 5%, а относительная погрешность измерения перепада давления — 4%.

Начальное насыщение образцов происходило в вакуумной камере, где они выдерживались сначала в сухом состоянии, а затем погружались в жидкость. Такой способ пропитки позволил заполнить даже мелкие капилляры, которые в противном случае из-за высокого капиллярного давления остались бы заполнены воздухом и не включились в процесс фильтрации.

При больших концентрациях эффект электровязкости незначителен. С уменьшением концентрации вязкость воды возрастает на ~80% для первого образца и ~ на 20% для второго. Большую роль играет также распределение пор по радиусам. Видно (рис. 3), что в плохопроницаемом образце, где преобладают капилляры меньших радиусов, эффективная вязкость жидкости больше, чем в образце с большей проницаемостью (и с большей долей крупных

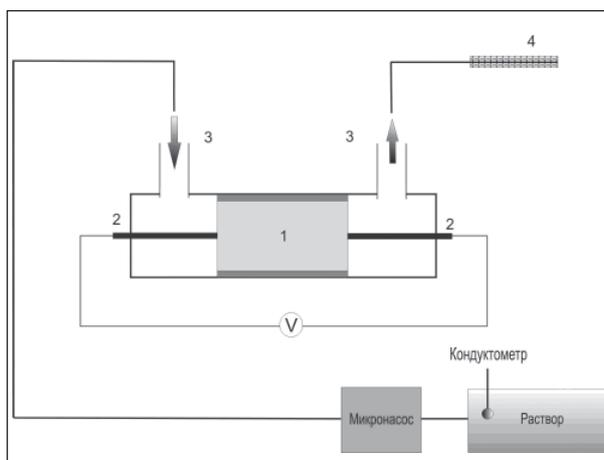


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 — образец керна в кернодержателе; 2 — электроды из нержавеющей стали; 3 — впускной и выпускной патрубки; 4 — измерительный капилляр

Характеристики образцов керна

Образец	Пористость, д.ед.	Плотность, кг/м ³	Проницаемость по газу, мД
1	0,0974	2340	0,99
2	0,12	2310	1,29

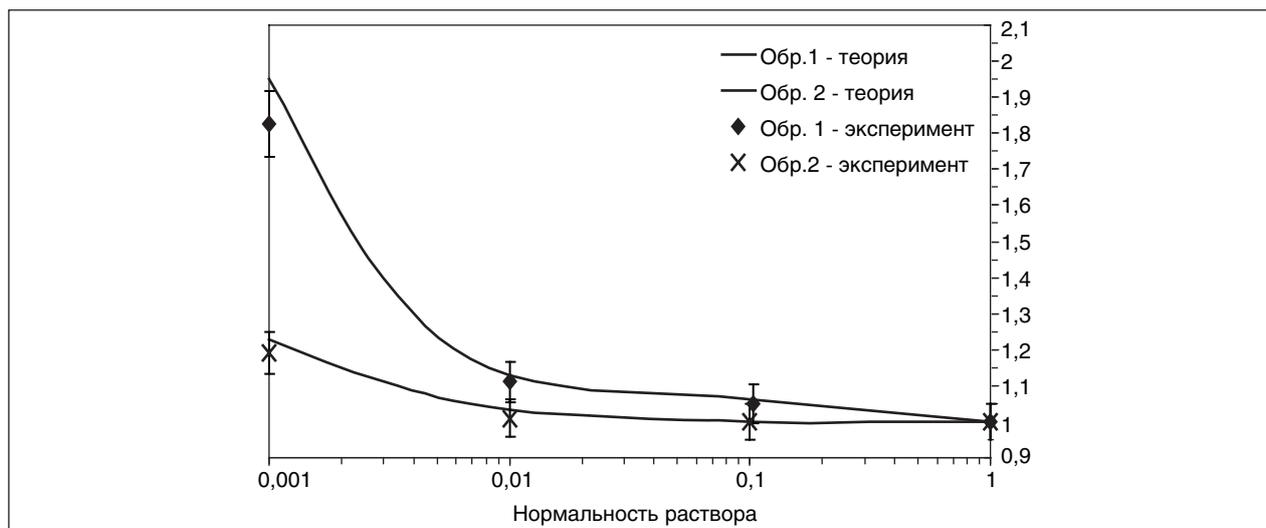


Рис. 3. Зависимость отношения эффективной вязкости к вязкости капельной жидкости от концентрации электролита. Условия эксперимента: рН=7,1, z-потенциал для образца №1 –62,7 мВ (10^{-3} Н), –42,1 мВ (10^{-2} Н), –28 мВ (10^{-1} Н), для образца №2 –58,2 мВ (10^{-3} Н), –35 мВ (10^{-2} Н), –23,3 мВ (10^{-1} Н)

капилляров) при той же ионной концентрации раствора.

Это обусловлено тем, что в низкопроницаемом образце присутствует большее число тонких капилляров, радиус которых сопоставим с толщиной ДЭС. На этом же графике показаны теоретические кривые, полученные для следующих параметров: длина ребра решетки $l = 110$ мкм (образец 1), $l = 180$ мкм (образец 2), диэлектрическая проницаемость раствора $\epsilon = 80$, корректировочный коэффициент γ , учитывающий отсутствие перетоков между проводящими цепочками, равен 1,45.

Заключение

Автором спланирован и осуществлен эксперимент по определению эффективной вязкости

воды с различной концентрацией растворенной соли при фильтрации через образцы песчанников. Проведено сравнение результатов расчетов, проведенных в рамках перколяционной модели течения электролита в пористой среде, с полученными в работе экспериментальными данными. Показано хорошее согласие теории с экспериментом.

Установлено, что эффективная вязкость водного раствора электролита существенно зависит от его концентрации, значения потенциала на границе раздела жидкость – поверхность пористой среды и вида порометрической кривой. Выяснено, что при наличии достаточного числа каналов с радиусом, сравнимым с толщиной ДЭС, скорость фильтрации электролита значительно меньше предсказываемой законом Дарси.

Литература

1. Кадет В. В., Корюзов А. С. Расчет эффективной вязкости при течении электролита в пористой среде // Технологии нефти и газа. — 2007. — №2.
2. Iler R. K. The chemistry of silica. — New York, John Wiley, 1979.
3. Hemstra T., Van Riemsdijk W. H. A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model // J. Colloid Interface Sci. — 1996. — V. 179. — P. 32–45.
4. Dove P. M., Rimstidt J. D. Silica-water interactions. // Reviews in Mineralogical Series: The silica polymorphs — 1994. — V. 40. — P. 210–260.
5. Tadros Th. F., Lyklema J. The electrical double layer on silica in the presence of bivalent counter-ions // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. — 1969. — V. 22. — P. 1–7.
6. James, R. O., Healy, T. W. Adsorption of hydralysable metal ions at the oxide-water interface, I, Co(II) adsorption on SiO_2 and TiO_2 as model systems // J. Colloid Interface Sci. — 1972. — V. 40. — P. 43–63.
7. Smit W. C., Holten L. M., Stein H. N, de Goedi J. J. M., Theelen H. M. J. A radiotracer determination of the sorption of sodium ions by microporous silica films // J. Colloid Interface Sci. — 1978. — V. 55. — P. 525–530.
8. Kosmulski, M. Adsorption of trivalent cations on silica // J. Colloid Interface Sci. — 1997. — V. 195. — P. 395–403.
9. Fuzhi Lua, Tuck Y. Howa and Daniel Y. Kwok. An improved method for determining zeta potential and pore conductivity of porous materials // J. Colloid Interface Sci. — 2006. — V. 299. — P. 972–976.

Уравнения связи цетанового числа с концентрацией присадки этилнитрата

Амер Марван Амар, И. Н. Гришина, И. М. Колесников
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Прямогонные дизельные топлива, выделенные из нефти, газового конденсата или их смесей, имеют цетановые числа в пределах 35–45 пунктов, что не соответствует требованиям, предъявляемым к топливу для быстроходных дизельных двигателей*. Дизельные топлива вторичного происхождения типа ДТ каталитического крекинга также имеют низкое цетановое число. Для получения товарного дизельного топлива с цетановыми числами от 51 до 58, к нему добавляют цетанповышающие присадки типа гидропероксидов кислородсодержащих соединений или алкилнитратов, в частности этилнитрата. Такие присадки не только повышают цетановые числа дизельных топлив, но улучшают процесс горения и полноту сгорания топливно-воздушных смесей, исключают образование нагаров на стенках цилиндров, снижают выбросы вредных соединений в окружающую среду, таких как СО и NO_x, канцерогенных углеводородов и твердых частиц – сажи с дымовыми газами.

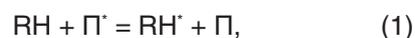
Цетановое число дизельного топлива зависит от концентрации добавляемой присадки и увеличивается нелинейно по мере добавления присадки, но с достижением определенной предельной концентрации присадки цетановое число уже возрастает слабо, как показано в таблице. В качестве присадки в данной работе использовали этилнитрат, влияние концентрации которого на ЦЧ ДТ приведено в таблице.

Предварительно можно отметить, что при введении присадки в дизельное топливо могут проявляться два эффекта — синергизм и ин-

гибирование ДТ этой же присадкой. Молекулы присадки, с одной стороны, переводят в возбужденное состояние молекулы углеводородов, а с другой стороны, распадаясь на радикалы, инициируют процесс цепного горения топливно-воздушных смесей в цилиндре двигателя. Сложные радикалы в топливно-воздушной смеси могут участвовать в стадиях обрыва цепей, что вызывает торможение процесса горения ДТ в ДД.

Молекулы присадки в жидком дизельном топливе могут находиться в основном или возбужденном состоянии, и это возбуждение передается молекулам углеводородов. Процессы возбуждения молекул углеводородов в жидком дизельном топливе и инициирования цепного процесса при горении топливно-воздушных смесей взаимосвязаны между собой.

Процесс возбуждения молекул углеводородов возбужденными молекулами присадки П в ДТ и топливно-воздушной смеси можно представить схемой



где P*, P — молекулы присадки в возбужденном и основном состояниях.

Из этой схемы можно отметить, что скорость процесса возбуждения молекул углеводородов пропорциональна концентрации присадки. Повышение цетанового числа ДТ с увеличением концентрации присадки в ДТ показано на рисунке в виде пологовыпуклой кривой.

Выпуклая кривизна на кривой зависимости ЦЧ от C_{пр} отражает проявление ею синергетического эффекта между молекулами углеводо-

Повышение цетанового числа с повышением содержания этилнитрата в дизельном топливе, выделенном из катализата каталитического крекинга

Концентрация присадки, % мас.	Цетановое число	Рассчитанные данные по уравнению				ЦЧ расчетное	Отклонение расчет/опыт
		P _c	(P _c) ²	a	b		
0	40	0	0			40	0
1	56	1	1			56,6	0,6
2	66	2	4	17,6	-2,5	66,8	0,8
3	72	3	9			73,4	1,4
4	76	4	16			75,6	-0,4

* В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов. Моторные топлива: антидетонационные свойства и воспламеняемость. — М.: Техника, 2006. — 192 с.



Зависимость цетанового числа (ЦЧ) от концентрации присадки (этилнитрата)

родов и молекулами присадки. Это, вероятно, заключается в том, что одна молекула присадки может возбуждать несколько молекул углеводородов в составе ДТ и топливно-воздушной смеси. Однако пологая выпуклость кривой отражает возможность торможения процесса развития цепного процесса горения топливно-воздушной смеси возбужденных молекул или радикалов присадки в создании комплекса присадки с молекулами углеводородов, что отражает явление ингибирования процесса присадкой.

Эти два предположения можно подтвердить, создав математическую модель участия присадки в процессе повышения цетанового числа дизельного топлива и замедления его увеличения при повышенных концентрациях присадки. Из рисунка следует, что концентрационный коэффициент увеличения цетанового числа ДТ прямо пропорционален концентрации углеводородов в ДТ и концентрации присадки и будет определяться следующим уравнением:

$$\frac{dЦ}{dC_{\text{п}}} = kC_{\text{RH}}C_{\text{п}}, \quad (2)$$

в котором для простоты допускается, что $П^* = П$; k — константа повышения цетанового числа на единицу концентрации присадки в ДТ.

Разделяя переменные, получим

$$dЦ = kC_{\text{RH}}C_{\text{п}}dC_{\text{п}}, \quad (3)$$

где

$$C_{\text{п}}^0 = C_{\text{п}}^* + C_{\text{п}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{п}}^*$, $C_{\text{п}}$ — концентрации возбужденных и не возбужденных молекул присадки; $C_{\text{п}}$ — общая концентрация присадки.

Подставляя (4) в (3), получим следующее дифференциальное уравнение:

$$dЦ = kC_{\text{RH}}(C_{\text{п}}^* + C_{\text{п}})dC_{\text{п}}, \quad (5)$$

где $C_{\text{п}}^* = C_{\text{п}}^0 - C_{\text{п}}$.

Интегрируем уравнение (5) в интервале от $Ц_0$ до $Ц$ и от 0 до $П$ и получаем следующую квадратично-степенную формулу:

$$Ц = Ц_0 + kC_{\text{RH}}C_{\text{п}}^*C_{\text{п}} + \frac{kC_{\text{RH}}}{2}(C_{\text{п}})^2. \quad (6)$$

Для упрощения введем коэффициенты

$$a = kC_{\text{RH}}C_{\text{п}}^*, \quad b = kC_{\text{RH}}, \quad (7)$$

откуда получим уравнение, связывающее цетановое число с концентрацией присадки:

$$Ц = Ц_0 + aC_{\text{п}} + b/2(C_{\text{п}})^2. \quad (8)$$

Для определения адекватности уравнения (8) нами по данным рисунка были введены вспомогательные данные в таблицу.

Данные таблицы были обработаны по уравнению (8) с применением метода наименьших квадратов, и вычислены коэффициенты a и b . После обработки данных таблицы было получено уравнение математической модели ДТ с присадкой в такой форме:

$$Ц = Ц_0 + 17,6C_{\text{п}} - 2,5(C_{\text{п}})^2. \quad (9)$$

Коэффициент a определяет эффект синергизма действия присадки на ДТ, а коэффициент b — ингибитора процесса создания возбужденных молекул углеводородов в составе комплекса.

По уравнению были рассчитаны цетановые числа при подстановке концентраций присадки в формулу (9), которые показаны в таблице. Из сравнения опытных и рассчитанных по уравнению цетановых чисел можно отметить вполне удовлетворительное их совпадение.

Следовательно, созданная нами математическая модель, связывающая повышение ЦИДТ с увеличением концентрации присадки в ДТ, адекватна экспериментальной закономерности и отражает дуалистический механизм действия присадки на ДТ в условиях горения топливно-воздушных смесей.

ИЗВЕСТИЯ

Российской академии естественных наук

РАЕН



Фазовые проницаемости пористых сред нефтегазовых месторождений для смесей нефти, газа и воды

А. К. Курбанов, В. М. Житомирский, Л. З. Валеева

При разработке нефтегазовых месторождений часто создаются условия для образования и течения трехфазной смеси нефти, газа и воды. В частности, такие условия создаются в нефтяных пластах при водогазовом воздействии и при заводнении после снижения пластового давления ниже давления насыщения нефти газом [7, 11, 12]. Трехфазное насыщение порового объема нефтегазовых коллекторов наблюдается и при естественном состоянии как результат физико-химических процессов формирования залежей. В низкопроницаемых пластах, как известно, газонефтяные и водонефтяные переходные зоны, а в определенных условиях и трехфазные переходные зоны составляют значительную часть залежи. Известны также факты обнаружения нефти в газовых шапках значительно выше расчетных капиллярных переходных зон, свидетельствующие, что газовые шапки в целом могут являться областями насыщения смесью нефти, газа и воды [10].

В этих случаях для математического моделирования процессов разработки месторождений требуются данные об относительных фазовых проницаемостях (ОФП) трехфазной смеси нефти, газа и воды. ОФП являются эмпирическими характеристиками, на которых основана теория фильтрации многофазных смесей. Задача их определения чрезвычайно сложна из-за большого количества факторов, характеризующих пластовую систему. ОФП трехфазной системы в отличие от двухфазной, когда ОФП зависят от насыщения пористой среды одной из фаз, зависят от степени насыщения и другими фазами. Кроме технических трудностей, при измерении насыщенных несколькими фазами резко возрастает количество опытов, необходимых для установления искомых зависимостей. Поэтому эксперименты обычно ограничиваются измерениями ОФП двухфазной смеси нефть — вода и смеси нефть — газ в присутствии связанной водонасыщенности. Затем эти данные используются для приближенных оценок трехфазных характеристик расчетным путем.

Следует отметить, что экспериментальных данных непосредственных измерений трехфаз-

ных ОФП крайне мало, а результаты специальных исследований имеют принципиальные расхождения [8]. Авторы некоторых из них пришли к заключению, что ОФП для воды в трехфазной системе зависит только от водонасыщенности [1–3]. В других работах считается возможным принять зависимость ОФП только от своей насыщенности и для газа [4]. Вместе с тем имеются экспериментальные данные, показывающие, что ОФП для всех трех фаз являются функциями двух насыщенностей [5, 6]. К ним же можно отнести исследования, показывающие зависимость коэффициентов взаимного вытеснения (остаточных насыщенностей) нефти, воды и газа от выбора вытесняющего агента [7]. На рис. 1–3 приведены линии равных ОФП (изопермы), полученные в работе [6] в результате экспериментов с использованием керна Лянторского месторождения.

Сравнительно большой объем исследований двухфазных ОФП и процесса вытеснения нефти водой дают основание предполагать, что расхождения экспериментальных данных связаны в основном с влиянием капиллярных чисел,

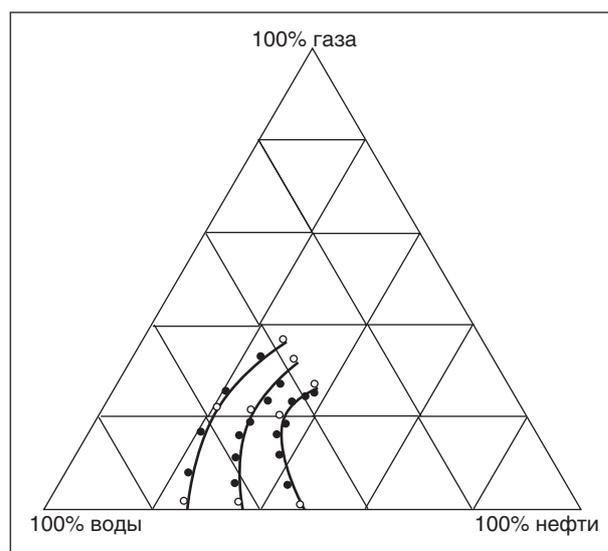


Рис. 1. Кривые постоянной относительной проницаемости для нефти (%) в трехфазной системе: \circ , \bullet — соответственно узловые и расчетные значения насыщенностей

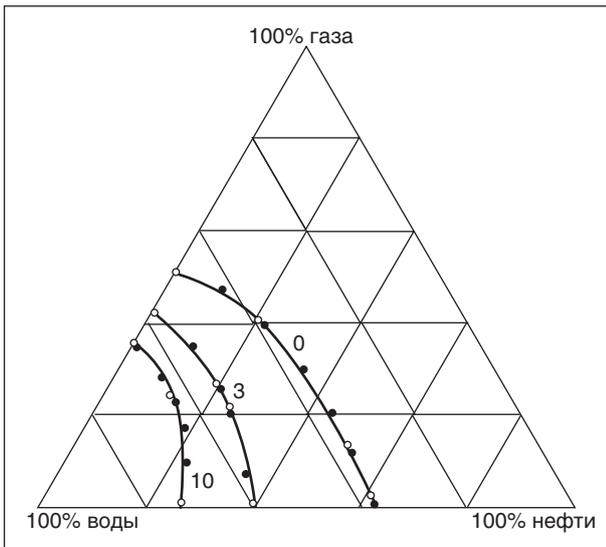


Рис. 2. Кривые постоянной относительной проницаемости для воды (%) в трехфазной системе

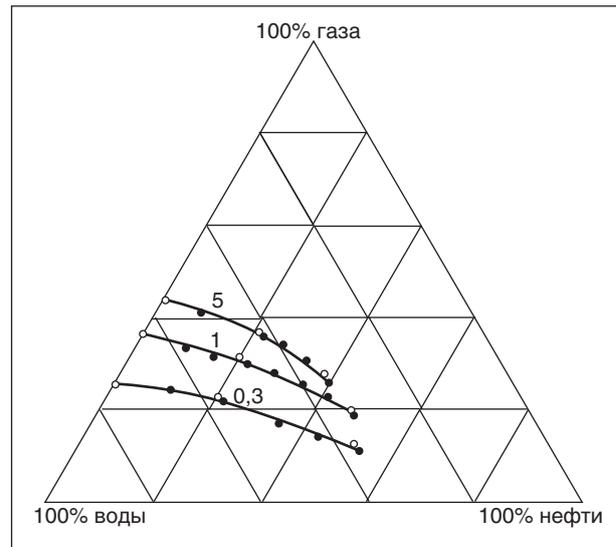


Рис. 3. Кривые постоянной относительной проницаемости для газа (%) в трехфазной системе

характеристики смачиваемости и применяемого метода (стационарного или нестационарного) [13, 14].

Экспериментальные трудности определения трехфазных ОФП привели к появлению ряда расчетных моделей ОФП для нефти на основе данных, получаемых для двухфазных смесей. Причем во всех расчетных схемах ОФП для газа и воды принимаются как функции только своих насыщенных, т. е. зависимости ОФП для газа и воды от насыщенности, полученные при течении двухфазных смесей нефть — вода и нефть — газ в присутствии постоянной связанной водонасыщенности, распространяются на течение трехфазной смеси. В работе [9] выявлены весьма значительные расхождения между расчетными и экспериментальными данными. Поэтому авторы этой работы обращают внимание на необходимость продолжения исследований по уточнению расчетных моделей трехфазных ОФП и получения более полного и надежного набора экспериментальных данных для их проверки.

Зависимость остаточной нефтенасыщенности от газонасыщенности при отсутствии экспериментальных данных рассчитывается по формуле

$$S_{or} = S_{orw} + \frac{(S_{org} - S_{orw})S_g}{1 - S_{wc} - S_{org}}, \quad (1)$$

где S_{or} — остаточная нефтенасыщенность в трехфазной системе; S_{orw} и S_{org} — остаточные нефтенасыщенности, соответствующие вытеснению нефти водой и вытеснению нефти газом в

присутствии связанной водонасыщенности (S_{wc}); S_g — газонасыщенность.

Приближенное соотношение (1), определяющее линейную зависимость остаточной нефтенасыщенности от газонасыщенности, согласно экспериментальным данным, несколько превышает остаточную нефтенасыщенность при трехфазном насыщении.

Так, например, при равенстве остаточных нефтенасыщенностей в двухфазной системе при вытеснении нефти водой и нефти газом, т. е., $S_{orw} = S_{org}$, согласно соотношению (1), остаточная нефтенасыщенность при трехфазном насыщении не зависит от газонасыщенности, в то время как эксперименты показывают довольно существенное ее снижение при некоторой оптимальной газонасыщенности.

Как известно, важной характеристикой ОФП является остаточная насыщенность при вытеснении данной фазы, при которой она теряет подвижность. Лабораторные эксперименты указывают на то, что реальная начальная насыщенность в пластовых условиях может быть значительно меньше, чем остаточная. Например, известно, что в лабораторных экспериментах, в которых используются керны из конкретных объектов, для достижения начальной связанной водонасыщенности обычно приходится прибегать к применению высоковязких вытесняющих агентов, высоких градиентов давления и методов капиллярметрии [15]. Обобщенная информация по вопросам остаточной нефтенасыщенности при вытеснении нефти водой приведена в работе [14]. В настоящее время крайне мало экспери-

ментальных данных об остаточных насыщенностях и особенно по ОФП при этих насыщенностях для трехфазных систем. Они могли бы стать физической основой для уточненных расчетов трехфазных ОФП.

Интерес к такого рода данным возник сравнительно давно в результате экспериментальных и теоретических исследований в связи с вопросами заводнения при разработке нефтяных залежей после снижения пластового давления ниже давления насыщения нефти газом или после закачки в нефтяной пласт внешнего газа [16, 18]. Было установлено, что при вытеснении газонефтяной смеси водой в условиях поддержания пластового давления вследствие малой вязкости газа в пласте образуются две области совместного течения двух фаз, разделенные областью «нефтяного вала». В области течения нефти с газом неподвижной фазой является вода, а в области течения водонефтяной смеси — остаточный газ. В пределах «нефтяного вала» практически неподвижны и вода и газ. В отсутствие соответствующих данных по ОФП гидродинамические расчеты приходилось проводить без достаточного обоснования с использованием двухфазных характеристик, предполагая, что наличие неподвижных фаз можно учитывать уменьшением пористости.

Определение остаточных насыщенностей и соответствующих им трехфазных ОФП, естественно, требует дополнительных опытов и измерений. Отличие их от двухфазных экспериментов состоит в том, что каждая фаза вытесняется смесью двух других при различных составах. При достижении стационарного режима наряду с ОФП подвижных фаз замеряется остаточная насыщенность вытесняемой фазы. При этом ОФП для фаз, составляющих вытесняющую смесь, так же как и традиционные двухфазные характеристики, являются функциями собственных насыщенностей.

Для сокращения количества проводимых опытов представляется возможным ограничить измерения ОФП некоторыми характерными значениями насыщенностей. К примеру, для системы вода — нефть таковыми могут быть ОФП при остаточных насыщенностях нефти и воды, при связанной и 100%-й водонасыщенности, а также при водонасыщенности, когда ОФП для воды и нефти становятся равными.

В тех случаях, когда имеются основания полагать ОФП для воды и газа функциями только собственных насыщенностей, задача существенно упрощается, так как сводится к построению только нефтяных изоперм. Остаточные насы-

щенности S_{gr} и S_{wr} в этих случаях постоянны и определяются в результате стандартных опытов по вытеснению газа и воды нефтью. В качестве дополнительных данных определяются только ОФП систем вода — нефть и нефть — газ при этих постоянных остаточных насыщенностях.

Типичные кривые остаточных насыщенностей изображены на треугольной диаграмме (рис. 4). Они являются границами, отделяющими область трехфазного течения, где эксперименты встречаются наибольшие трудности. Измеренные ОФП на этих границах вместе с двухфазными данными на сторонах треугольника, соответствующих $S_g = 0$, $S_o = 0$ и $S_w = S_{wc}$, представляют возможность строить изопермы, применяя параболическую интерполяцию. Узлами интерполяции при этом служат точки на указанных границах, соответствующие одинаковым значениям ОФП.

Насыщенность i -й фазой, текущей совместно с фазой j , в узлах интерполяции на сторонах треугольника обозначим через S_{ij}^* , а на линиях остаточных насыщенностей — S_{ij}^* ($i, j = o, g, w, i \neq j$). Насыщенности S_{ij} и S_{ij}^* представляют собой функции, обратные по отношению к функциям ОФП: $S_{ij} = \phi_{ij}(K_{ro})$, $S_{ij}^* = \phi_{ij}^*(K_{ro})$.

Интерполяционные многочлены определяются известной формулой Лагранжа [17]. В частности, интерполирующая функция для построения нефтяных изоперм ($K_{ro} = \text{const}$) выражается формулой

$$\bar{S}_o = \frac{(\bar{S}_g - \bar{S}_{gro})(\bar{S}_g - 1 + \bar{S}_{og}^* + \bar{S}_{wro})(\bar{S}_g - 1 + \bar{S}_{og})\bar{S}_{ow}}{\bar{S}_{gro}(\bar{S}_{og}^* + \bar{S}_{wro} - 1)(1 - \bar{S}_{og})} +$$

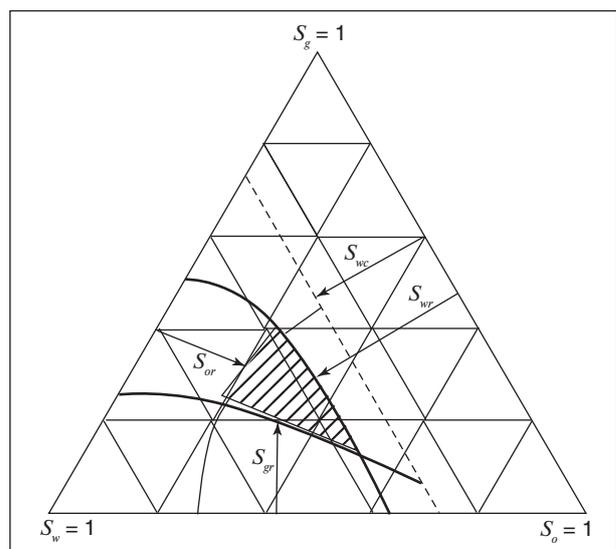


Рис. 4. Остаточные насыщенности и связанная водонасыщенность. Заштрихована зона трехфазного течения

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\bar{S}_g (\bar{S}_g - 1 + \bar{S}_{og}^* + \bar{S}_{wro}) (\bar{S}_g - 1 + \bar{S}_{og}) \bar{S}_{ow}^*}{\bar{S}_{gro} (\bar{S}_{gro} - 1 + \bar{S}_{og}^* + \bar{S}_{wro}) (\bar{S}_{gro} - 1 + \bar{S}_{og}^*)} + \\
 & + \frac{\bar{S}_g (\bar{S}_g - \bar{S}_{gro}) (\bar{S}_g - 1 + \bar{S}_{og}) \bar{S}_{og}^*}{(1 - \bar{S}_{wro} - \bar{S}_{og}^*) (1 - \bar{S}_{wro} - \bar{S}_{og}^* - \bar{S}_{gro}) (\bar{S}_{og} - \bar{S}_{og}^* - \bar{S}_{wro})} + \\
 & + \frac{\bar{S}_g (\bar{S}_g - \bar{S}_{gro}) (\bar{S}_g - 1 + \bar{S}_{og}^* + \bar{S}_{wro}) \bar{S}_{og}}{(1 - \bar{S}_{og}) (1 - \bar{S}_{og} - \bar{S}_{gro}) (\bar{S}_{og}^* - \bar{S}_{og} + \bar{S}_{wro})}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

где $\bar{S}_{gro} = \psi_{ow}(\bar{S}_{ow}^*)$; $\bar{S}_{wro} = \psi_{og}(\bar{S}_{og}^*)$.

Здесь использованы нормированные насыщенные

$$\bar{S}_o = \frac{S_o}{1 - S_{wc}}, \quad \bar{S}_g = \frac{S_g}{1 - S_{wc}}, \quad \bar{S}_w = \frac{S_w - S_{wc}}{1 - S_{wc}}. \quad (3)$$

Переход к формулам газовых и водяных изоперм сводится просто к смене индексов. Для газовой изопермы в формуле (2) следует заменить индексы: «*o*» на «*g*», «*g*» на «*w*», «*w*» на «*o*» (обход треугольника насыщенностей против часовой стрелки). Формула для водяной изопермы получается при замене: «*o*» на «*w*», «*w*» на «*g*», «*g*» на «*o*» (обход по часовой стрелке).

Для построения изопермы определенного значения K_{ro} сначала вычисляют соответствующие значения нефтенасыщенностей \bar{S}_{ow} и \bar{S}_{og} на сторонах треугольника насыщенностей ($\bar{S}_g = 0$ и $\bar{S}_w = 0$), а также S_{ow}^* , S_{og}^* , S_{gro} и \bar{S}_{wro} на линиях остаточных насыщенностей газа и воды, используя экспериментальные данные зависимостей ОФП нефти и остаточных насыщенностей от нефтенасыщенности. Затем по формуле (2) при

этих постоянных узловых значениях насыщенностей для ряда значений \bar{S}_g вычисляются соответствующие значения \bar{S}_o .

Пример. Требуется вычислить значение S_o для $S_g = 0,1$ изопермы $K_{ro} = 0,2$, используя экспериментальные данные, приведенные на рис. 1–3. Из-за отсутствия данных ОФП при связанной (неснижаемой) водонасыщенности формула для нефтяной изопермы принимает несколько упрощенный вид:

$$\begin{aligned}
 S_o = & \frac{(S_g - S_{gro})(S_g - 1 + S_{og}^* + S_{wro})S_{ow}}{S_{gro}(1 - S_{og}^* - S_{wro})} + \\
 & + \frac{S_g(S_g - 1 + S_{og}^* + S_{wro})S_{ow}^*}{S_{gro}(S_{gro} - 1 + S_{og}^* + S_{wro})} + \\
 & + \frac{S_g(S_g - S_{gro})S_{og}^*}{(1 - S_{og}^* - S_{wro})(1 - S_{og}^*)}. \quad (4)
 \end{aligned}$$

Согласно данным рис. 1–3 приближенные значения $S_{ow} = 0,485$, $S_{ow}^* = 0,342$, $S_{og}^* = 0,361$, $S_{gro} = 0,185$, $S_{wro} = 0,385$. При этих значениях насыщенностей и $S_g = 0,1$ по формуле (4) получаем $S_o = 0,376$. Аналогично рассчитываются нефтенасыщенности и для других значений S_g .

На рис. 1–3 точками нанесены результаты интерполяции для различных значений K_{ro} , K_{rg} и K_{rw} . Точки, находящиеся между узлами, располагаются достаточно близко к экспериментальным кривым. Тем не менее, учитывая приближенное изображение изоперм на треугольных диаграммах, следует еще раз подчеркнуть важность и необходимость накопления новых и более надежных экспериментальных данных для тестирования расчетных моделей трехфазных ОФП.

Литература

1. Leverett M. C., Lewis W. B. Steady flow of gas-oil-water mixtures through unconsolidated sands // Trans. AIME, 1941.
2. Corey A. T., Rathjens C. N., Henderson J. H. and Wyllie M. R. J. Three-phase relative permeability // Trans. AIME, 349–351, 1956.
3. Saraf D. H., Batycky J. P., Jackson C. H. and Fisher D. B. An experimental investigation of three-phase flow of water-oil-gas mixture through water-wet sandstone // SPE 10761, 1982.
4. Sarma H. K., Maini B. B., Jha K. N. An Unsteady-state Technique for three-phase Relative Permeability Measurements // The Journal of Canadian Petroleum Technology. — 1994. — V. 33. — N2.
5. Donaldson E. C. and Dean G. W. Two- and three-phase relative permeability studies // U. S. Bureau of Mines, RI6826, 1966.
6. Кузнецов А. М. Научно-методические основы исследования влияния свойств пород-коллекторов на эффективность извлечения углеводородов из недр. Дис. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. — М.: ОАО «ВНИИнефть», 1998.
7. Лискевич Е. И. Экспериментальные исследования процесса комбинированного вытеснения нефти водой и газом. Дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — Ивано-Франковск, 1974.
8. Dietrich J. K., Bondor P. L. Three-phase Oil Relative Permeability Models // SPE 6044, 1976.

9. *Delshod M., Pope G. A. Comparison of the Three-Phase Oil relative Permeability Models // Transport in Porous Media. — 1989. — 4.*
10. *Вайгель А. А. Регулирование разработки нефтегазовых залежей при барьерном заводнении на Самотлорском и Варьеганском месторождениях. Дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — Нижневартовск, 1986.*
11. *Minssieux L., Duquerroix J-P. WAG Flow Mechanisms in Presence of Residual Oil // SPE 28623, 1994.*
12. *Champion J. H., Shelden J. B. An Immiscible WAG Injection Project in the Kuparuk Rive Unit // SPE 16719, 1987.*
13. *Добрынин В. М. и др. Фазовые проницаемости коллекторов нефти и газа. — М. ВНИИОЭНГ, 1988.*
14. *Михайлов Н. Н. и др. Физико-геологические проблемы остаточной нефтенасыщенности. — М.: Наука, 1993.*
15. *Методическое руководство по определению коэффициента вытеснения нефти водой в лабораторных условиях. — М.: ВНИИнефть, 1975.*
16. *Эфрос Д. А. Исследования фильтрации неоднородных систем. — Л.: Гостоптехиздат, 1963.*
17. *Бронштейн И. Н., Семедьяев К. А. Справочник по математике для инженеров и учащихся ВТУЗов, 1991.*
18. *Kyte I. R., Stancliff R. I., Stephan S. C., Rapoport M. C. Mechanism of water-flooding in the presence of free gas // Trans. AIME. — 1956. — V. 207. — P. 215.*

Вниманию специалистов!

М. М. Элланский, Цзинь Чжицзюнь, Г. Качофа

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОИСКОВО-РАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ НА НЕФТЬ И ГАЗ

Рассматриваются методы моделирования поисково-разведочных работ на нефть и газ как целостной единой системы. В эту систему входят следующие подсистемы: количественный прогноз ресурсов нефти и газа, создание систем поисковых и разведочных скважин, прогноз процедуры открытия новых залежей по величине их запасов, динамика поисково-разведочного процесса, геолого-экономическая оценка эффективности поисково-разведочных работ с учетом геологических и экономических рисков. Показывается, что моделирование поисково-разведочного процесса необходимо как для планирования поисково-разведочных работ на нефть и газ, так и для управления этими работами.

М.: Издательство «Техника», 2007. — 160 с.

А. Г. Калинин, В. И. Власюк, О. В. Ошкордин, Р.М.Скрябин

ТЕХНОЛОГИЯ БУРЕНИЯ РАЗВЕДОЧНЫХ СКВАЖИН

Учебник по бурению скважин при поисках и разведке полезных ископаемых. Отражены требования новых учебных программ, включены разделы, содержащие теоретические и практические основы разведочного бурения, направленного бурения, техники и технологии бурения разведочных скважин на россыпные, жидкие и газообразные полезные ископаемые. Представлены различные технологии бурения. Описаны специальные работы. Приводятся сведения о физико-механических свойствах пород. Рассмотрены технические средства и оборудование для бурения геологоразведочных скважин. Особое внимание уделено проблемам очистки ствола и забоя и креплению скважин, геофизическим исследованиям в стволе скважины, проблемам искусственного искривления скважин. Приводятся материалы по организации работ в бурении, а также по технике безопасности ведения буровых работ и экологии.

Книга предназначена широкому кругу специалистов, а также студентам и аспирантам геологоразведочных специальностей вузов.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 528 с.

Анализ шлама в интервалах бурения без отбора керна по скважинам нефтяных месторождений северных районов Тимано-Печорской провинции

Ю. В. Иванькова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Введение

Статья посвящена обзору исследовательской работы о возможности использования данных лабораторного анализа шлама в скважинах без отбора керна с целью создания петрофизической основы для интерпретации данных ГИС в карбонатных отложениях севера **Тимано-Печорской провинции (ТПП)**.

Известно, что для оценки литологии, пористости и насыщенности разреза по данным ГИС требуется базовая информация. Как правило, основу для геологической интерпретации данных ГИС составляют петрофизические зависимости типа керн — керн или керн — ГИС [1]. Таким образом, в большинстве случаев именно керн является необходимым базовым материалом для получения информации о стратиграфии и литологии разреза, изменении его фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС), он также необходим в качестве опорной информации для интерпретации данных ГИС.

Если керн из скважины по каким-либо причинам не извлечен, то базовую информацию может дать шламовой материал, который как объект петрофизических исследований обладает целым рядом особенностей [2].

Геолого-геофизические исследования шлама

Шлам представляет собой сыпучий материал и состоит из частиц сравнительно небольшого размера, это резко сокращает набор анализов, которые могут быть выполнены на шламе, но в то же время требует применения специальных технологических и методических решений. Пористость, корректно замеренная на шламе, отражает поровую составляющую емкости. Однако следует помнить, что некоторые литотипы (тонкодисперсные, рыхлые разности) при бурении разрушаются столь сильно, что могут не попасть (частично или полностью) в состав отбираемых проб шлама или смываться при отмывке шлама от бурового раствора. Это приведет к резкому сокращению доли тонкодисперсных компонентов породы в анализируемых пробах.

При сопоставлении результатов петрофизических исследований шлама с материалами ГИС важно принимать во внимание следующие обстоятельства.

Шлам, отобранный при разбуривании определённого интервала, даже при условии полного соответствия глубины по бурению (и глубины отбора шлама соответственно) и каротажной глубины отражает состав и свойства не только этого интервала, но и значительной части вышележащих пород, пройденных долотом ранее [3]. Это обусловлено как осыпанием недавно разбуренных пород, так и запаздыванием выноса шлама из-за разного веса агрегатов. В целом шлам отличается хорошей представительностью, так как в анализ вовлекаются все литотипы, встречающиеся на значительном интервале разреза.

Большую роль при обеспечении результативности и представительности петрофизических исследований шлама играет строгое соблюдение технологии отбора шлама в полевых условиях, в частности строгое обеспечение детальности отбора шлама и его герметичности.

Результаты исследований

В качестве примера приведем результаты петрофизического исследования шлама по скважине 22 Варандейского месторождения. Исследования показали, что наиболее ценная информация получена в результате рентгеноструктурного анализа шлама и применения спектрального гамма-метода. Комплекс этих исследований позволяет существенно расширить возможности спектрального гамма-каротажа (СГК) для уточнения литологии разреза и, как следствие, — уточнить алгоритм определения пористости по данным ГИС. Зависимость, найденная при сопоставлении результатов рентгеноструктурного анализа и данных СГК на шламе, использованная затем при интерпретации материалов ГИС, приведена на рис. 1. На рис. 1 отчетливо видно, что терригенная составляющая, представленная неглинистыми минералами из общего объема терригенной части шлама, имеет выраженную связь с содержанием калия по результатам СГК.

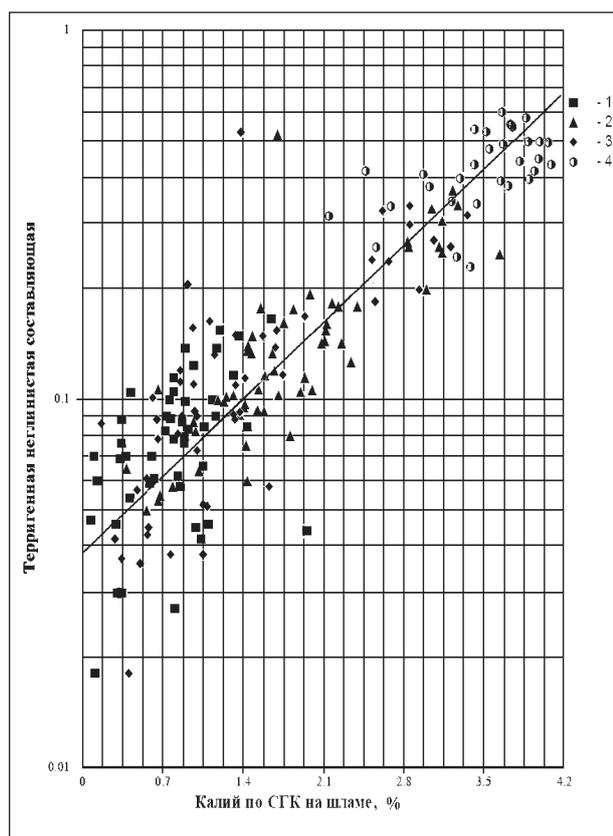


Рис. 1. Сопоставление калия по SGK на шламе и доли неглинистой терригенной составляющей по стратиграфическим пачкам: 1 — ангидрит-доломитовая; 2 — терригенно-карбонатная; 3 — карбонатная; 4 — терригенная

Информативность результатов анализа, проведенного на аппарате дистилляции жидкости (АДЖ), предназначенном для определения естественной водо- и нефтенасыщенности, сильно зависит от обеспечения правильных условий отбора, хранения и транспортировки шлама, а также от технологии лабораторных измерений. Однако на диагностическом уровне для выделения интервалов, наиболее обогащенных углеводородами, результативность АДЖ несомненна [4].

Лабораторный литолого-петрографический анализ шлама, включая микроскопическое описание и фотодокументирование шлифов, оказался весьма информативен (рис. 2). Эти исследования были направлены на более детальное определение литологического и минерального состава, микроструктуры. Таким образом, был уточнен вещественный состав основной части пород, форма и размеры зерен, структура порового пространства, а также выявлены остатки фауны.

Фотографирование шлама в дневном и ультрафиолетовом свете также хорошо характеризует как литологию разреза, так и его насыщенность. По информативности фотографии шлама приближаются к фотографиям керна. Сводные результаты фотодокументирования шлама в сопоставлении с некоторыми материалами ГИС представлены на рис. 2, 3.

Весьма ценная информация может быть получена при сопоставлении измеренной плотно-

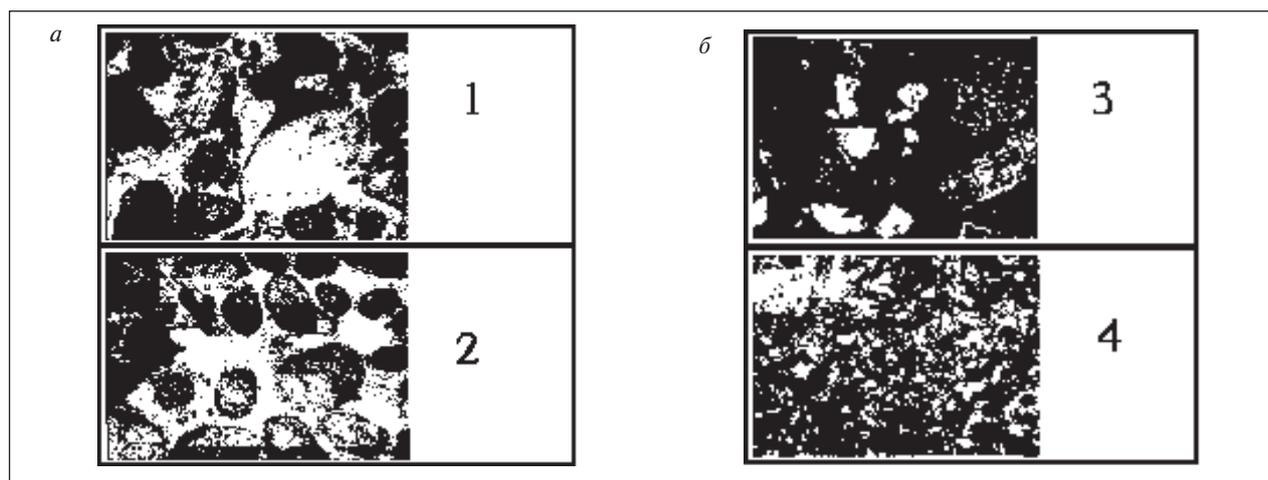


Рис. 2. Шлифы, изготовленные из шлама, в дневном (а) и ультрафиолетовом свете (б): 1 — известняк комковатый с зачаточными оолитами, с раковинами остракод и кальцитовым выполнением межформенного пространства, остаточные поры; 2 — известняк комковатый с зачаточными оолитами и кальцитовым крустификационно-поровым выполнением межформенного пространства, остаточные поры; 3 — песчаник мелко-среднезернистый, полимиктовый с глинисто-карбонатным поровым цементом; 4 — алевролит мелкозернистый, мономинеральный кварцевый с карбонатным цементом и микрокомковатой карбонатной составляющей

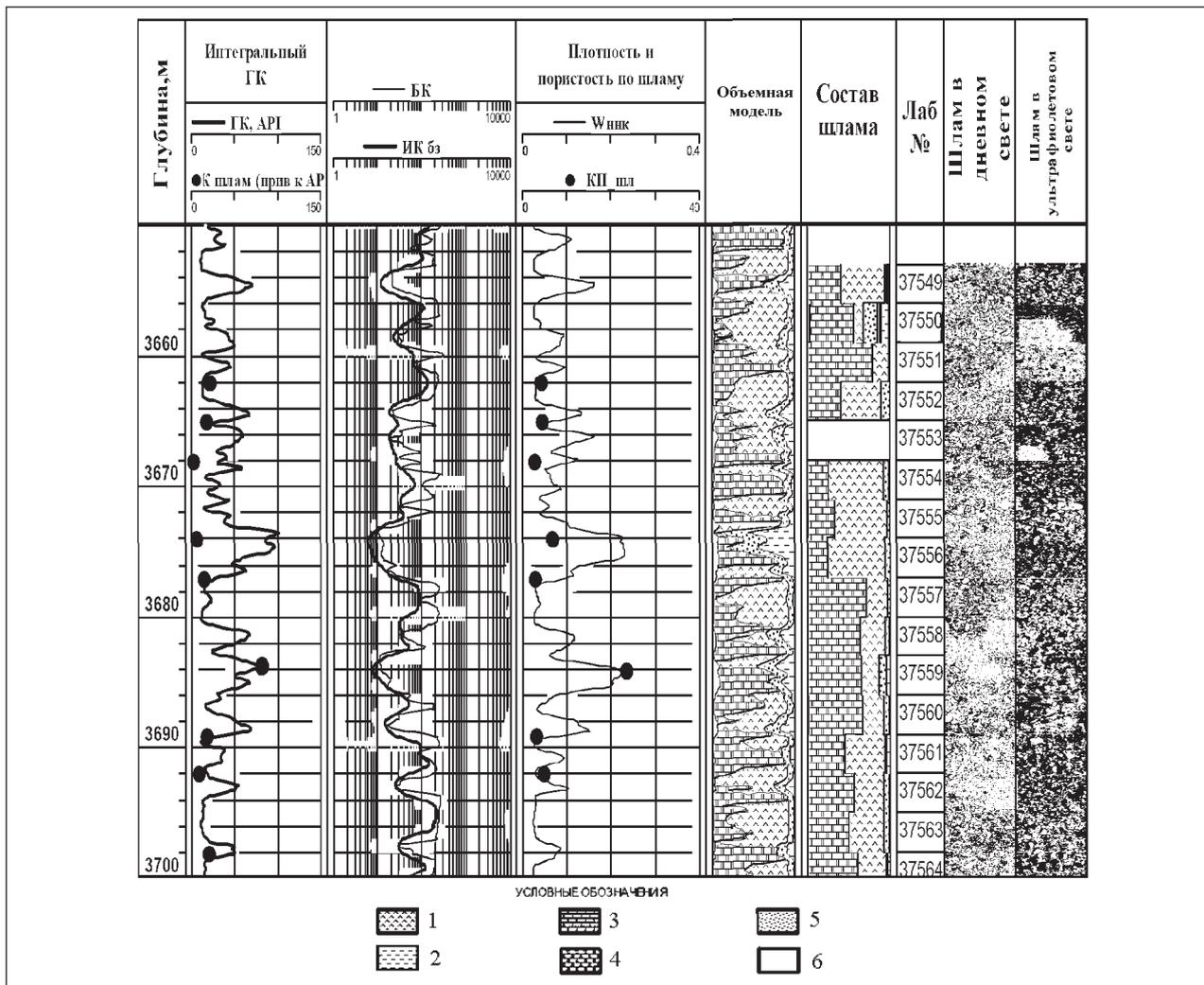


Рис. 3. Сопоставления некоторых анализов шлама и фотографий: 1 — ангидрит; 2 — глина-аргилит; 3 — известняк-кальцит; 4 — доломит; 5 — кварц; 6 — вода

сти насыщенного шлама, его минералогической плотности и замеренной пористости (рис. 3). Этих сведений достаточно для обоснования методики определения пористости по гамма-гамма-плотностному каротажу (ГГК-П), в том числе и при рассмотрении сложнопостроенных сред. Значения измеренной пористости шлама успешно использованы для контроля достоверности пористости по данным ГИС.

Заключение

Несмотря на то что при бурении рассмотренной скважины было много осложнений и по двум ее стволам имелась обрывочная информация по данным ГИС и результатам анализа шлама, в комплексе удалось получить достаточно целостную геолого-геофизическую модель в интервале продуктивной толщи, предъявленной к подсчету запасов, а также и в интервалах, которые ранее не рассматривались как нефтеперспективные.

Литература

1. Методические рекомендации по подсчету геологических запасов нефти и газа объемным методом / Под ред. В. И. Петерсилье, В. И. Пороскуна, Г. Г. Яценко. — М.: Тверь, 2003.
2. Лукьянов Э. Е. Исследование скважин в процессе бурения. — М.: Недра, 1979.
3. Стрельченко В. В., Лукьянов Э. Е. Геолого-технологические исследования в процессе бурения. — М.: Нефть и газ, 1997.
4. Итенберг С. С. Промысловая геофизика. — М.: Гостоптехиздат, 1961.

О возможности применения газодинамического разрыва пласта для разработки газогидратных залежей

И. А. Вольнов, Р. Д. Каневская
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

При определенных температурах и давлениях газ соединяется с водой, образуя твердые растворы — гидраты. Газогидраты обладают рядом уникальных свойств. Например, один объем воды при образовании гидрата связывает от 70 до 210 объемов газа [10]. Потенциальные запасы газа в гидратном состоянии в мире, по оценкам специалистов, превышают $16 \cdot 10^{12}$ т н. э (тонн нефтяного эквивалента) [10].

Технология разработки газогидратной залежи (ГГЗ) зависит от геологических и термобарических условий. Основной принцип отбора гидратного газа — перевод его в пласте в свободное состояние с последующим отбором традиционными средствами. Перевод гидратного газа в свободное состояние может осуществляться снижением пластового давления ниже равновесного, увеличением пластовой температуры выше равновесной, инжекцией в пласт реагентов, способствующих разложению гидратов, воздействием активными высокочастотными полями и др. Эти методы имеют свои преимущества и ограничения.

Разложение природного гидрата газа путем снижения давления происходит довольно медленно, при этом использование ингибиторов может оказаться нерентабельным. В ГГЗ большой мощности с высокой степенью переохлаждения для разложения гидрата целесообразно использовать методы теплового или теплехимического воздействия на пласт. В настоящее время активно ведутся поиск и разработка новых методов, которые могли бы позволить эффективно разрабатывать подобные объекты. В данной работе рассматривается технология термогазодинамического воздействия как элемент газодинамического разрыва пласта.

Технология газодинамического разрыва пласта (ГДРП) разработана в 1992 г. и начиная с 1997 г. достаточно широко применяется на нефтяных месторождениях [5, 6]. Технология применима в добывающих и нагнетательных скважинах, в которых проницаемость призабойной зоны была снижена вследствие проведения технологических мероприятий при освоении и эксплуатации. Применение метода ГДРП позволяет

увеличивать продуктивность добывающих скважин и повышать приемистость нагнетательных. Источником энергии при проведении операции ГДРП служит термогазообразующая композиция (ТГК), при горении которой образуется большое количество высокотемпературных газов. Их давление позволяет создавать трещины длиной 25–30 м и разогревать пласт до высоких температур. В результате воздействия в пласте создается сложная система трещин и происходит прогрев призабойной зоны. При этом растворяются парафинистые отложения и снижается вязкость нефти. Дополнительным источником энергии, обеспечивающим начальное трещинообразование и воспламенение ТГК, является твердотопливный (пороховой) генератор давления, спускаемый в скважину на геофизическом кабеле как через эксплуатационную колонну, так и через насосно-компрессорные трубы. Конструкция генератора давления позволяет спускать в скважину до 20 зарядов одновременно. Состав ТГК и технология проведения ГДРП могут быть подобраны таким образом, чтобы обеспечить реализацию двух различных режимов: создание высокого давления и, следовательно, трещин большой протяженности (режим разрыва), и образование высокотемпературной зоны газов, позволяющей оказывать значительное тепловое воздействие (режим термогазового воздействия). Оба эти режима взаимоисключающие, поскольку энергия, затрачиваемая на повышение температуры, компенсируется за счет более низкого давления по сравнению с тем, которое необходимо для создания трещин. Следует отметить, что температура горения ТГК при проведении ГДРП не ниже 1200 К. Поэтому эффект теплового воздействия даже в ходе ГДРП исключать нельзя. В работах [4, 5, 8] определено характерное время горения ТГК, которое в среднем составляет 30 с. При этом конструкция генератора давления позволяет создавать до 20 импульсов за одну спускоподъемную операцию.

Использование подобных технологий представляется очень перспективным для разработки газогидратных месторождений, в которых для разложения газового гидрата требуются высокие

температуры. При проведении операции ГДРП в пласте образуется система трещин, через которые происходит кратковременный прогрев пласта. В данной работе исследуется процесс прогрева газогидратной залежи через вертикальную скважину, пересеченную трещиной, с учетом теплотерь в окружающие породы. Решение этой задачи используется для оценки возможных перспектив применения газодинамического разрыва пласта при разработке газогидратных залежей.

Рассматривается плоская задача о распространении тепла от линейного источника конечной длины, расположенного в центре пласта, насыщенного газом и газовым гидратом. Вертикальная трещина имитируется отрезком. Для сравнения также исследован случай точечного источника, соответствующего скважине, и линейного источника бесконечной длины, соответствующего протяженной трещине. Предполагается, что первоначально пласт насыщен газом и гидратом. Полное разложение гидрата происходит на границе фазового перехода, которая в результате прогрева продвигается в глубь пласта. Температура на этой границе соответствует температуре фазового перехода. Таким образом, рассматривается задача с подвижной границей фазового перехода для уравнения теплопроводности. Причем для простоты решение строится только в зоне диссоциации. Для корректного описания продвижения границы фазового перехода необходимо учесть прогрев зоны свободного газа и зоны гидрата, куда еще не дошел фронт диссоциации, т. е. решение задачи Стефана. Аналитическое решение такой задачи приведено в работе [2]. На основе этого решения вводится коэффициент γ — константа или коэффициент фазового перехода, определяемый экспериментально и связанный с энтальпией фазового перехода. Коэффициент γ учитывает расход тепла на фазовый переход и прогрев зоны свободного газа и гидрата. Кроме того, в задаче учитывается эффект от прогрева окружающих пород, который оценивается по схеме Леверье [1], что отражено в уравнении теплопроводности дополнительным слагаемым.

В пласте зона диссоциации отделена границей фазового перехода, которая движется по мере прогрева пласта. Уравнение границы определяется условиями:

$$u(\xi, t) = u_{\text{фп}},$$

$$\overline{\text{grad}(u(\xi, t))} = -\gamma \frac{\partial \xi}{\partial t},$$

где u — температура; ξ — координата подвижного фронта фазового перехода; $u_{\text{фп}}$ — температура фазового перехода газового гидрата; t — время.

Уравнение теплопроводности с учетом теплотерь в окружающие породы в зоне диссоциации имеет вид

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\lambda_{\text{пн}}}{C_{\text{пн}}\rho_{\text{пн}}} \text{div}(\overline{\text{grad}(u)}) - \frac{2q}{C_{\text{пн}}\rho_{\text{пн}}h},$$

$$\rho_{\text{пн}}C_{\text{пн}} = (1-m)\rho_{\text{гн}}C_{\text{гн}} + mS_{\text{в}}\rho_{\text{в}}C_{\text{в}} + (1-S_{\text{в}})mC_{\text{г}}\rho_{\text{г}},$$

$$\lambda_{\text{пн}} = (1-m)\lambda_{\text{гн}} + (1-S_{\text{в}})m\lambda_{\text{г}} + S_{\text{в}}m\lambda_{\text{в}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{пн}}$ — средняя удельная теплоемкость; $\rho_{\text{пн}}$ — средняя плотность; $\lambda_{\text{пн}}$ — среднее значение коэффициента теплопроводности в прогретой зоне пласта; q — интенсивность теплового потока в окружающие пласт породы; h — толщина; m — пористость пласта; $S_{\text{в}}$ — водонасыщенность после диссоциации газогидрата; $\rho_{\text{в}}$ — плотность воды; $C_{\text{в}}$ — удельная теплоемкость воды; $C_{\text{г}}$ — удельная теплоемкость газа; $\rho_{\text{г}}$ — плотность газа в пластовых условиях; $\lambda_{\text{г}}$ — теплопроводность газа; $\lambda_{\text{в}}$ — теплопроводность воды. Индекс гп относится к окружающим пласт горным породам.

В уравнении (1) для простоты предполагается, что потери тепла через кровлю и подошву одинаковые.

Для оценки величины q рассмотрим уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a_{\text{гн}}^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}, \quad a_{\text{гн}}^2 = \frac{\lambda_{\text{гн}}}{\rho_{\text{гн}}C_{\text{гн}}}, \quad (2)$$

где θ — температура окружающих пород; z — координата, отсчитываемая в перпендикулярном направлении от кровли или подошвы пласта. Начальные и граничные условия для уравнения (2) имеют вид

$$\theta(0, z) = u_{\text{гн}}, \quad \theta(t, 0) = u, \quad \theta(t, \infty) = u_{\text{гн}},$$

где $u_{\text{гн}}$ — начальная температура горной породы. Искомое распределение температуры имеет вид

$$\theta = a \cdot \text{erf}\left(\frac{z}{2a\sqrt{t}}\right) \frac{(u_{\text{гн}} - u)}{a} + u.$$

Теплотери можно оценить следующим образом:

$$q = \left(\lambda_{\text{гн}} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_{z=0}.$$

Отсюда

$$q = \lambda_{\text{гн}} \left[\frac{u_{\text{гн}} - u}{a_{\text{гн}} \sqrt{\pi t}} \right]. \quad (3)$$

Начальные условия для уравнения (1) имеют вид

$$u|_{t=0} = u_{rn}.$$

Граничные условия зависят от рассматриваемой задачи. В случае прогрева пласта через протяженную трещину (трещину бесконечной длины) задача сводится к одномерной и уравнение (1) и граничное условие принимают вид

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\lambda_{nn}}{C_{nn}\rho_{nn}} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{2\lambda_{rn}}{h\rho_{nn}C_{nn}a_{rn}\sqrt{\pi}} \frac{u - u_{rn}}{\sqrt{t}}, \quad (4)$$

$$u(0, t) = u_T,$$

где u_T — температура в скважине или трещине (в зависимости от типа задачи); x — пространственная координата в линейной системе координат, отсчитываемая в направлении, ортогональном трещине.

Задача прогрева через вертикальную скважину обладает радиальной симметрией:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\lambda_{nn}}{C_{nn}\rho_{nn}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{2\lambda_{rn}}{h\rho_{nn}C_{nn}a_{rn}\sqrt{\pi}} \frac{u - u_{rn}}{\sqrt{t}}, \quad (5)$$

$$u(r_c, t) = u_T,$$

где r — пространственная координата в радиальной системе координат, начальной точкой отсчета которой является центр скважины; r_c — радиус скважины.

Решение задачи о прогреве пласта через трещину конечной длины целесообразно строить в эллиптических координатах:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\lambda_{nn}}{C_{nn}\rho_{nn}} \frac{1}{f^2 \Delta^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{2\lambda_{rn}}{h\rho_{nn}C_{nn}a_{rn}\sqrt{\pi}} \frac{u - u_{rn}}{\sqrt{t}}, \quad (6)$$

$$u(0, t) = u_T,$$

где f — полудлина трещины; ξ — пространственная переменная в эллиптической системе координат, такая что $x = fch(\xi)\cos(\varphi)$, $\Delta = ch(\xi)$, φ — угол, отсчитываемый от направления оси x .

Введем безразмерные переменные:

$$u^* = \frac{u}{u_{rn}}, \quad t^* = \frac{t}{t_0}, \quad x^* = \frac{x}{h},$$

$$e^p = r^* = \frac{r}{h}, \quad t_0 = \frac{\rho_{nn}C_{nn}h^2}{\lambda_{nn}}. \quad (7)$$

Характерное время t_0 определяется продолжительностью прогрева в зоне диссоциации пласта толщиной h на 1°C .

Представим уравнения и граничные условия (4)–(6) в безразмерном виде:

$$\frac{\partial u^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 u^*}{\partial x^{*2}} + \alpha^* \frac{u^* - 1}{\sqrt{t^*}}, \quad u^*(0, t^*) = \frac{u_T}{u_{rn}}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial u^*}{\partial t^*} = \frac{1}{e^{2p}} \frac{\partial^2 u^*}{\partial \rho^2} + \alpha^* \frac{u^* - 1}{\sqrt{t^*}}, \quad u^*(\rho_c, t^*) = \frac{u_T}{u_{rn}}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial u^*}{\partial t^*} = \frac{a^*}{ch^2\xi} \frac{\partial^2 u^*}{\partial \xi^2} + \alpha^* \frac{u^* - 1}{\sqrt{t^*}}, \quad u^*(0, t^*) = \frac{u_T}{u_{rn}}, \quad (10)$$

$$\alpha^* = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\lambda_{rn}\rho_{rn}C_{rn}}{\lambda_{nn}\rho_{nn}C_{nn}}}, \quad a^* = \frac{h}{f}, \quad \rho_c = \ln \frac{r_c}{h}.$$

Начальное условие принимает вид

$$u^*|_{t=0} = 1.$$

Представленная модель описывает процесс прогрева пласта и диссоциации гидрата в течение времени горения композиции ($0 \leq t \leq t_{гор}$). Затем происходит остывание пласта, которое описывается уравнениями и граничными условиями (8)–(10) при $u_T = u_{rn}$. При этом может осуществляться отбор газа.

На основе решения поставленной задачи можно оценить возможность отбора газа из пласта.

В случае вертикальной трещины конечной длины объем прогретой зоны пласта на n -м временном шаге определяется объемом эллиптического цилиндра:

$$V_{нс}^n = hy\sqrt{f^2 + y^2}\pi, \quad (11)$$

где y — наименьшее расстояние от центра трещины до фронта прогрева.

Объем свободного газа, находящегося в порах прогретой зоны, приведенный к поверхностным условиям:

$$V_{св}^n = \frac{T_0 V_{нс} P_{nn}^n m (1 - S_{гр})}{T_{nn} P_0}, \quad (12)$$

где T_{nn}^n и P_{nn}^n — средние пластовые температура и давление на n -м временном шаге; m — пористость; $S_{гр}$ — гидратонасыщенность; P_0 и T_0 — нормальные давление и температура.

Объем газа, выделившегося из газового гидрата, в поверхностных условиях на n -м временном шаге:

$$V_{гр}^n = V_{нс} m S_{гр} G, \quad (13)$$

где G — объем газа в поверхностных условиях, содержащийся в 1 м^3 гидрата.

Таким образом, объем газа находящегося в прогретой зоне пласта в поверхностных условиях определяется выражением

$$V_{нов}^n = V_{гр}^n + V_{св}^n. \quad (14)$$

Давление в пласте рассчитаем по формуле

$$P_{\text{пл}}^n = \frac{T_{\text{пл}}^n P_0 V_{\text{пов}}^n}{V_{\text{пз}}^n m (1 - S_g) T_0}, \quad S_g = \frac{\rho_{\text{гр}} S_{\text{гр}}}{\rho_{\text{в}}} (1 - \varepsilon), \quad (15)$$

где S_g — водонасыщенность после разложения гидрата; $\rho_{\text{гр}}$ и $\rho_{\text{в}}$ — плотность газового гидрата и воды, соответственно; ε — массовое газосодержание гидрата.

При снижении давления ниже равновесного в пласте, насыщенном гидратом, происходит диссоциация. При дальнейшем снижении давления в ходе отбора газа, температура фазового перехода снижается, поэтому продолжается постоянная диссоциация гидрата. Зависимость температуры фазового перехода $T_{\text{фп}}^n$ от пластового давления на n -м временном шаге имеет вид

$$T_{\text{фп}}^n = A \ln(P_{\text{пл}}^n) + B, \quad (16)$$

где A и B — коэффициенты, полученные эмпирически.

При снижении среднего давления с $P_{\text{пл}}^n$ до $P_{\text{доб}}$ объем отобранного газа определяется выражением

$$V_x^n = \frac{V_{\text{пз}}^n (P_{\text{пл}}^n - P_{\text{доб}}) m (1 - S_g)}{P_{\text{доб}}}. \quad (17)$$

Для расчета прогрева газогидратной залежи и объема отобранного газа используется разностная сетка, неравномерная по пространственной переменной. Координаты узлов сетки определяются положением границы фазового перехода на новом временном слое. Таким образом, уравнения (8)–(10) решаются методом прогонки с ловлей фронта фазового перехода.

На основе представленных зависимостей исследовано влияние длины трещины и толщины пласта на прогрев залежи газового гидрата, а также оценена эффективность применения метода газодинамического разрыва пласта для разработки газогидратных месторождений.

В расчетах использовались параметры пластовой системы, приближенные к характеристикам Мессояхского газ — газогидратного месторождения: пористость 0,2, начальное пластовое давление 8 МПа, начальная температура пород 293 К, степень переохлаждения залежи 7,6 К, газосодержание гидрата 0,13, значения коэффициентов в зависимости (16) $A = 7,28$, $B = 169,7$.

Представлены результаты расчетов как без отбора, так и с отбором газа.

На рис. 1 показаны кривые продвижения фронта фазового перехода для случая, когда отбор газа не производится. Предполагается, что в трещине поддерживается постоянная температура $T = 120^\circ\text{C}$, полудлина трещины $f = 10$ м. Толщина пласта h варьируется от 0,5 до 100 м.

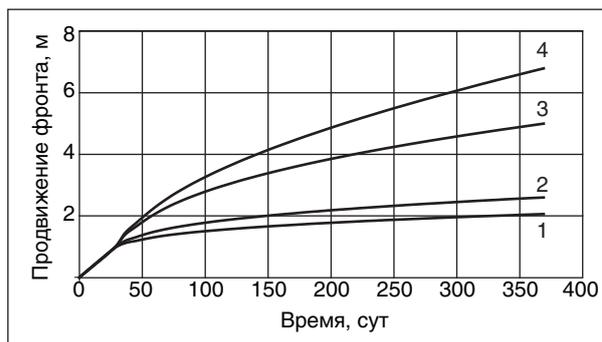


Рис. 1. Продвижение фронта разложения газового гидрата при разных толщинах пласта h , м (прогрев через трещину полудлины 10 м): 1 — 0,5; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 100

Чем больше толщина газогидратного пласта, подвергающегося тепловой обработке, тем меньшая доля тепла расходуется на потери в окружающие породы. Поэтому скорость прогрева пласта выше. Поскольку с расширением прогретой зоны величина теплотерь в окружающие породы увеличивается и скорость продвижения фронта прогрева снижается, можно говорить об ограниченности зоны теплового воздействия скважины при обработке газогидратной залежи.

На рис. 2 показано влияние полудлины трещины на процесс прогрева газогидратной залежи. При увеличении полудлины трещины возрастает скорость прогрева пласта, так как увеличивается площадь контакта трещины и пласта, и доля потерь тепла в окружающие породы снижается. На рис. 2 также показано решение радиальной задачи (rad), соответствующей трещине «нулевой» длины, и линейной задачи (lin), соответствующей «бесконечно длинной» трещине. Решения для трещин конечной длины лежат в интервале между решениями линейной и радиальной задач.

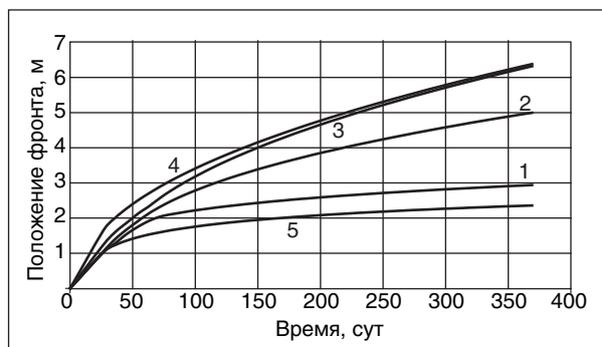


Рис. 2. Кривые продвижения фронта разложения газового гидрата при разных полудлинах трещины, в пласте толщиной 10 м: 1 — $f = 1$ м; 2 — $f = 10$ м; 3 — $f = 100$ м; 4 — $lin(f \rightarrow \infty)$; 5 — $rad(f = 0)$

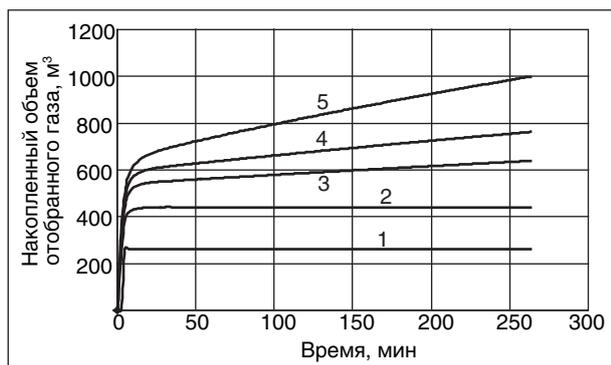


Рис. 3. Влияние давления отбора газа на объем добытого газа в поверхностных условиях, МПа: 1 — 8; 2 — 4; 3 — 2; 4 — 1; 5 — 0,1

Для оценки эффективности метода можно ввести параметр η , представляющий собой отношение энергии, полученной от сжигания добытого метана, к энергии, затраченной на прогрев системы:

$$\eta = \frac{\omega \cdot V_g}{Q}, \quad (18)$$

где ω — теплотворная способность (теплота сгорания) метана, равная $36,7 \cdot 10^6$ Дж/м³ (при стандартных условиях); V_g — суммарный объем добытого газа при стандартных условиях за время t , м³; Q — количество теплоты, подведенной к системе через боковую поверхность трещины $S_{бок}$ за время t , Дж. Величина Q определяется следующим образом:

$$Q = \left(\int_0^t \lambda_{np} \frac{\partial T}{\partial n} dt \right) S_{бок} = \lambda_{np} \frac{\partial T}{\partial n} t H_{np} 4f, \quad (19)$$

где n — направление нормали к боковой поверхности.

Далее представлены результаты расчетов теплового воздействия на гидратную залежь с помощью технологии газодинамического разрыва пласта с учетом отбора газа.

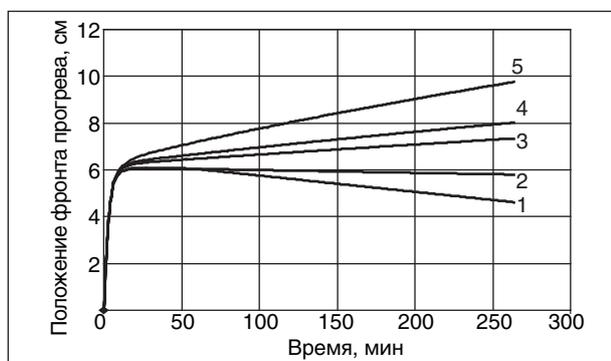


Рис. 4. Влияние давления отбора газа на положение фронта фазового перехода в залежи, МПа: 1 — 8; 2 — 4; 3 — 2; 4 — 1; 5 — 0,1

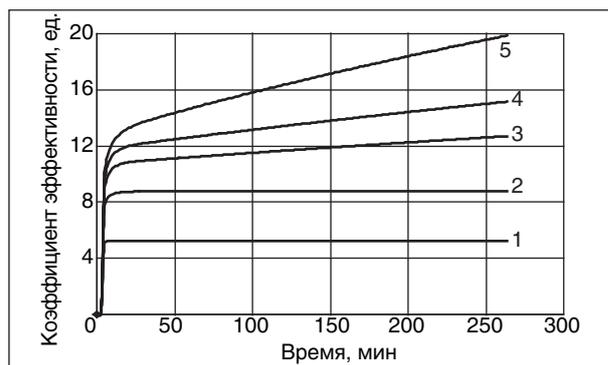


Рис. 5. Влияние величины давления отбора газа на эффективность, МПа: 1 — 8; 2 — 4; 3 — 2; 4 — 1; 5 — 0,1

Рассмотрим процесс однократного сгорания термогазообразующей композиции, наполнившей эллиптическую трещину, с последующим мгновенным отбором газа. Время сгорания композиции принимается равным 1,44 мин, среднее давление отбора газа — 1 МПа, температура горения композиции 1200°C , полудлина трещины 10 м, толщина пласта — 10 м. Отмечаются постепенное продвижение фронта разложения гидрата и снижение температуры. Отбор газа из залежи приводит к снижению давления, поэтому снижается и температура фазового перехода. Вследствие этого фронт разложения продолжает движение вглубь пласта без дополнительного прогрева. При снижении давления отбора, как показано на рис. 3–5, ниже равновесного эффективность процесса повышается, а объем отобранного газа и продолжительность процесса диссоциации увеличиваются. При низких значениях давления отбора продвижение фронта прогрева продолжается даже спустя некоторое время после воздействия, тогда как при высоких давлениях наблюдается обратное гидратообразование в прогретой области, которое связано с остыванием пласта.

Таким образом, отмечается сильная зависимость объема добытого газа от давления отбора. В рассмотренном примере при давлении отбора выше 2 МПа наблюдается положительная динамика фронта разложения газового гидрата и эффективности процесса в целом. Применение режима прогрева газа без существенного снижения давления и отбора газа приводит к повторному образованию газового гидрата, что снижает эффективность обработки. Показано, что разработка гидратной залежи более эффективна при постоянном отборе газа и пониженных давлениях отбора.

На рис. 6–8 показано влияние температуры горения ТГК на накопленный отбор газа, про-

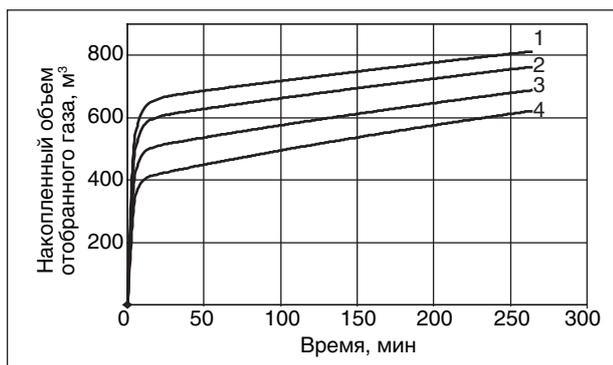


Рис. 6. Влияние температуры горения ТГК на отбор газа из залежи, °С: 1 — 1500; 2 — 1200; 3 — 800; 4 — 500

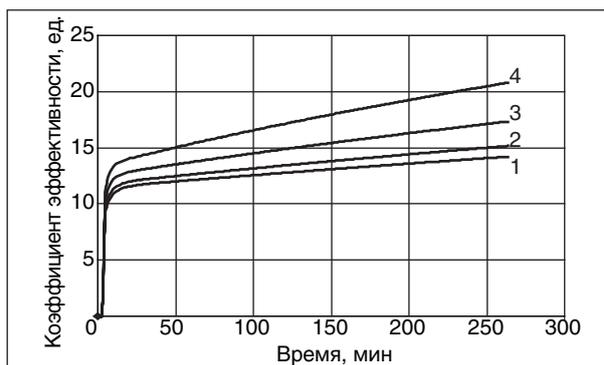


Рис. 8. Влияние температуры горения ТГК на эффективность прогрева, °С: 1 — 1500; 2 — 1200; 3 — 800; 4 — 500

движение фронта фазового перехода гидрата, эффективность прогрева и количество тепла, сообщенного залежи. Давление отбора газа в расчете принималось равным 1 МПа, время горения ТГК — 1,44 мин. Чем выше температура прогрева, тем больше накопленный отбор газа, однако эффективность процесса с ростом температуры прогрева снижается.

Обычно, при создании ТГК в проект закладывается минимальная температура горения ТГК в 1200 К, при этом стенки скважины нагреваются не более чем до 800 К. Такая температура соответствует эффективному прогреву залежи и позволяет инициировать процесс диссоциации. Для разработки газогидратных месторождений методом газодинамического разрыва целесообразно разработать специальный состав термогазообразующей композиции, сгорающей при минимальной температуре 500–800°C, более низкая температура должна компенсироваться повышенным временем горения. На рис. 9 и 10 показано влияние времени сгорания ТГК на отбор газа и продвижение фронта фазового перехода. При

этом время горения может достигать 300 с. [9], но не исключено, что можно добиться большего времени горения. Давление отбора газа в расчетах принималось равным 1 МПа, температура горения ТГК — 1200°C.

Далее представлены результаты расчета прогрева гидратной залежи с помощью технологии циклического воздействия методом

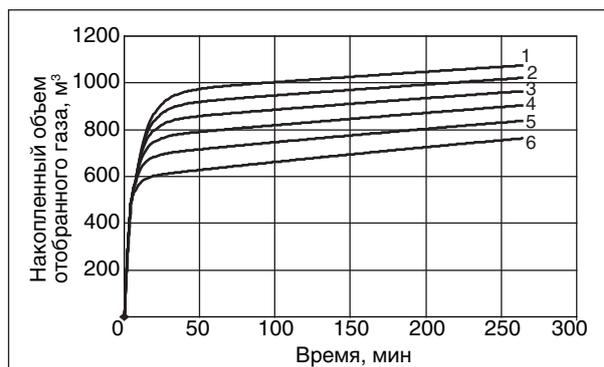


Рис. 9. Влияние времени горения ТГК на отбор газа, мин: 1 — 8,64; 2 — 7,2; 3 — 5,76; 4 — 4,32; 5 — 2,88; 6 — 1,44

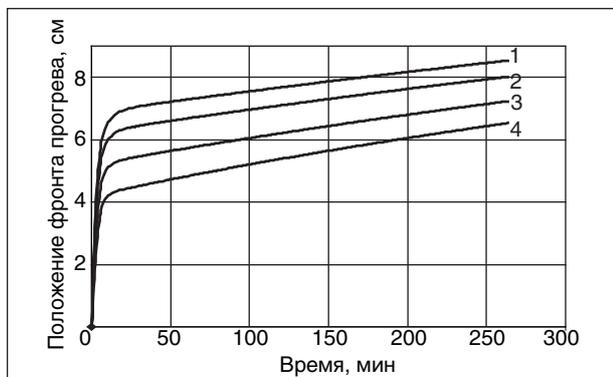


Рис. 7. Влияние температуры горения ТГК на положение фронта разложения гидрата, °С: 1 — 1500; 2 — 1200; 3 — 800; 4 — 500

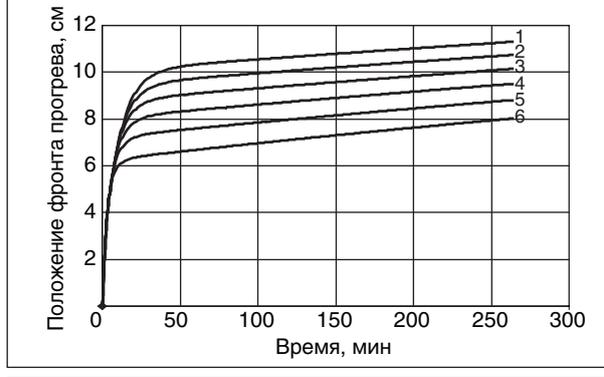


Рис. 10. Влияние времени горения ТГК на положение фронта разложения гидрата, мин: 1 — 8,64; 2 — 7,2; 3 — 5,76; 4 — 4,32; 5 — 2,88; 6 — 1,44

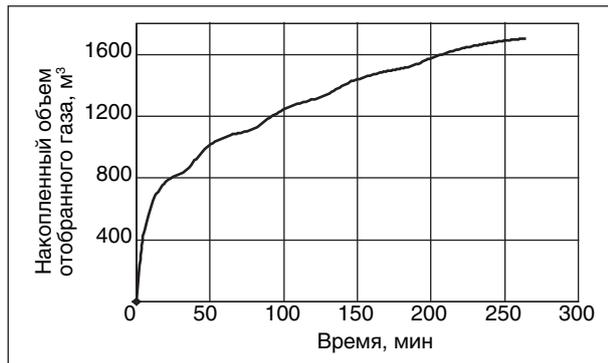


Рис. 11. Объем отобранного газа

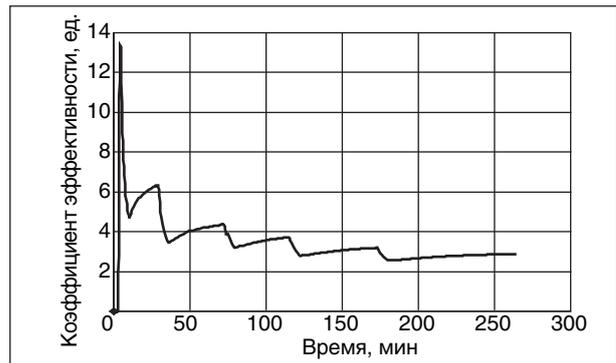


Рис. 13. Эффективность прогрева

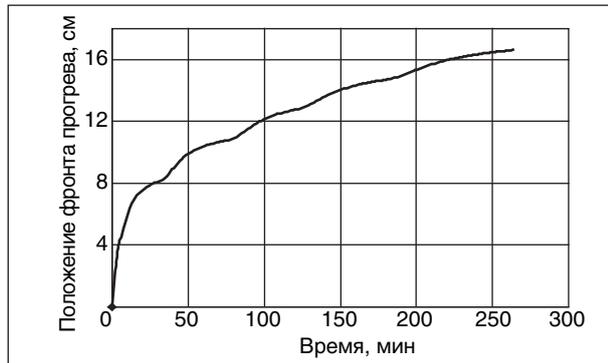


Рис. 12. Положение фронта фазового перехода

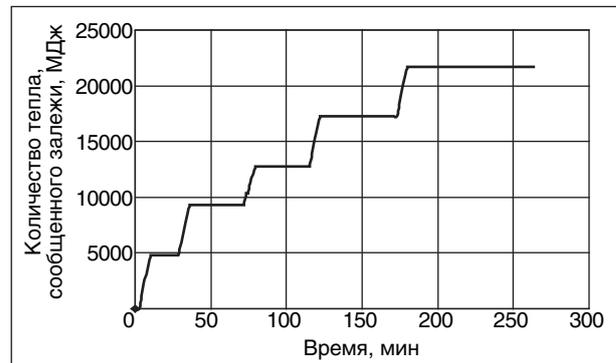


Рис. 14. Количество тепла, затраченного на прогрев залежи

газодинамического разрыва пласта, имеющей следующие характеристики: температура и время горения композиции — 800°C и 7,2 мин соответственно, давление отбора газа — 0,1 МПа (рис. 11–14). Предполагается последовательное воздействие на залежь серией из пяти обработок с интервалом между ними 20–50 мин. Принято, что обработки осуществляются через 0; 28,8; 72,0; 115,2 и 172,8 мин после начала процесса. Отбор газа за рассмотренный период составил 1703 м^3 , на тепловую обработку было затрачено $21684 \cdot 10^6$ Дж тепла.

Таким образом, проанализирован процесс прогрева залежи методом газодинамического

разрыва пласта с последующим отбором газа из залежи. Изучено влияние параметров обработок на основные показатели воздействия. Обоснована необходимость регулирования свойств термогазообразующей композиции для эффективного воздействия на газогидратный пласт. Рассмотрены варианты обработок газогидратной залежи, в том числе последовательных. Оценены основные параметры процессов и их эффективность. Показана потенциальная возможность использования данной технологии для разработки залежей газовых гидратов.

Литература

1. Басниев К. С., Кочина И. Н., Максимов В. М. Подземная гидромеханика: Учебник для вузов. — М.: Недра, 1993. — С. 332–334.
2. Вольнов И. А. Термогидродинамические основы разработки месторождений природных газогидратов // Сб. «Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений» (спец. вып.). — 2005. — №3. — С. 33–40.
3. Каневская Р. Д. Математическое моделирование разработки месторождений нефти и газа с применением гидравлического разрыва пласта. — М.: ООО «Недра — Бизнесцентр», 1999. — 212 с.
4. Колясов С. М., Михайлов А. А. и др. Маловязкие горюче-окислительные составы для обработки продуктивных пластов в целях повышения производительности скважин // Сб. «Прострелочно-взрывные и импульсные виды работ в скважинах». — М.: ВИЭМС, 1989. — С. 82–94.

5. Любимов В. С., Михайлов А. А. и др. Газодинамический разрыв // Нефть России. — 1999. — №2.
6. Маганов Р. У., Дуюшкин О. В., Михайлов А. А., Стоянова Л. А. Газодинамический разрыв пласта с применением термогазообразующих композиций // Нефтепромысловое дело. — 2001. — №7. — С. 12–20.
7. Мальцев Н. А., Путилов М. Ф., Чазов Г. А. Термодинамическое воздействие на призабойную зону пласта // Сб. «Тепловые методы добычи нефти». — М.: Наука, 1975. — С. 47–53.
8. Самарский А. А., Вабищевич П. Н. Вычислительная теплопередача. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — С. 344–356.
9. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. — М.: Наука, 1977. — 736 с.
10. Makogon Yu. F. Hydrates of Hydrocarbons. Pennwell Publishing Co., Tulsa, 1997.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должен быть приложен реферат (не более 10 строк).
2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные рисунки.
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 с помощью электронной почты. 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.

Энергоэффективные способы выбора параметров управления лопастными насосами при работе с переменной нагрузкой

В. Г. Николаев

Московская государственная академия коммунального хозяйства и строительства

Для большинства лопастных насосов, используемых в технологических схемах добычи и переработки нефти (более 95%) в качестве привода применяют асинхронные двигатели работающие с постоянной частотой вращения. Это обстоятельство значительно усложняет регулирование режимов работы насосов при переменной нагрузке. Появление за последние годы на рынке частотных преобразователей зарубежного и отечественного производства открывает перспективы перевода нерегулируемых асинхронных двигателей в разряд регулируемых и тем самым создает большие возможности для применения новых энергосберегающих технологий и способов управления лопастными насосами.

Анализ литературных источников [1, 2, 4, 5, 8, 9] показывает, что наибольшее распространение в нашей стране получил такой способ управления лопастными насосами, оснащенными регулируемыми приводами, как стабилизация давления на выходе насосной установки. Значительно реже применяется минимизация избыточных давлений в напорном коллекторе насосной станции.

Насколько эффективно применение перечисленных способов управления насосным оборудованием? Какую роль и место они занимают по критерию энергоэффективности в сравнении с другими, альтернативными способами применения частотно регулируемого привода (ЧРП)? Публикуемые результаты экономии энергии в случае применения ЧРП каждый раз были получены для различных технологических условий эксплуатации, которые, как правило, не сопоставимы друг с другом. Поэтому проведение объективного сравнения эффективности применения различных способов управления насосным оборудованием без использования единой методики оценки энергоэффективности не представляется возможным.

Анализ публикуемых методов оценки эффективности применения ЧРП [1–3] показывает, что они содержат некоторые допущения и предположения, искажающие реальную картину работы насосных установок. Наиболее существенным из них является допущение о постоянстве КПД

насоса, вне зависимости от частоты вращения рабочего колеса и статической составляющей развиваемого им напора. Указанное допущение значительно упрощает решение задачи определения эффективности применения ЧРП, однако существенно искажает получаемые результаты и делает их не вполне корректными. Следует отметить, что как стабилизация давления, так и минимизация избыточных напоров являются лишь способами приспособления выбранного по устаревшим энергосберегающим методикам оборудования к новым условиям его эксплуатации. При этом ни стабилизация, ни минимизация напоров не решают главную задачу — оптимизацию затрат энергии при работе насосного оборудования с изменяющейся во времени нагрузкой. Кроме того, существующие методы оценки эффективности применения ЧРП рассматривают работу только одиночного насоса, тогда как на практике достаточно широко используется работа групп параллельно подключенных лопастных нагнетателей. Предпринимаемые некоторыми исследователями попытки распространения результатов применения ЧРП, полученных для одного нагнетателя, на группу насосов без математического моделирования процесса путем простого введения поправочных коэффициентов на их количество представляются не достаточно корректными.

Анализ экспериментальных записей подачи насосных станций во времени показывает, что расход насосов хотя и изменяется во времени, но происходит это достаточно медленно, за исключением пусков (остановов) отдельных насосных агрегатов (переходный процесс). Поэтому, если рассматривать нестационарный технологический процесс как квазистационарный, суммарные годовые затраты энергии при работе группы параллельно подключенных насосных агрегатов составят

$$S_w = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{\gamma Q_{ij} H_j}{1000 \eta_{ij}} p_j T, \quad (1)$$

где γ — удельный вес жидкости, Н/м³; Q_{ij} — подача i -го насоса при работе в j -м интервале расхода, м³/с; m — число членов статистического ряда,

($1 \leq j \leq m$); n — число параллельно подключенных насосов, ($1 \leq i \leq n$); p_j — вероятность появления подачи Q_j ; H_j — напор насоса в j -м интервале, м; h_{ij} — КПД i -го насоса в j -м интервале; T — число часов работы насоса в году.

В случае работы одиночного насоса функционал (1) упрощается и приводится к виду

$$S_w = \sum_{j=1}^m \frac{\gamma Q_j H_j}{1000 \eta_j} p_j T, \quad (2)$$

где Q_j — подача насоса в j -м интервале, задаваемая потребителем.

Минимизация зависимостей (1) и (2) позволяет определить минимальные затраты энергии как при работе группы насосов, так и в случае работы одного насоса. Основное отличие двух приведенных случаев состоит в том, что в формуле (2) расход задается потребителем и является неуправляемым параметром, тогда как в формуле (1) суммарная подача насосной станции задается потребителем, в то время как оптимальное распределение нагрузки между насосами может быть получено только применением одного из оптимизационных методов.

Проведенные нами теоретические исследования с использованием математического моделирования, численных методов и специальных компьютерных программ позволили впервые решить задачу одновременной оптимизации выбора состава и режимов работы для группы параллельно подключенных лопастных нагнетателей, работающих при переменной нагрузке [4, 5].

Результаты исследований показывают, что максимальную энергоэффективность при переменной нагрузке можно достичь, лишь изменив традиционный способ подбора оборудования. В основу разработанного нами метода двойной (долговременной и кратковременной) оптимизации положен принцип, при котором энергетически наиболее выгодные характеристики предполагаемого для установки оборудования определяются не механическим перебором характеристик выпускаемых промышленностью насосов, а рассчитываются теоретически с увязкой их со статистическими данными технологического процесса [6]. Затем характеристики реального оборудования принимаются равными или максимально близкими к полученным ранее теоретическим характеристикам. При таком подходе максимальная нагрузка насосов покрывается путем увеличения частоты вращения их рабочих колес выше номинальной, а минимальная — путем ее снижения. В этом случае большую (основную) часть времени оборудова-

ние работает в области высоких значений КПД и с минимально допустимым давлением, т. е. с наибольшей энергоэффективностью.

Формулы (1) и (2) позволяют не только минимизировать энергозатраты при решении задачи оптимизации, но и определить затраты энергии как при стабилизации давления, так и при минимизации напоров. При этом вместо напора H_j в указанных выражениях принимаются либо напор (давление) стабилизации, либо минимально допустимые напоры.

Таким образом, представляется возможность объективного сопоставления энергоэффективности применения таких методов управления насосным оборудованием, как стабилизация давления, минимизация избыточных напоров и оптимизация. Для проведения сравнительного анализа, на наш взгляд, представляется целесообразным использование рекомендуемого авторами [7] такого понятия, как потенциал энергосбережения. Под ним рекомендуется понимать максимальные потери энергии (механической, тепловой, электрической), которые можно полностью или частично вернуть в энерготехнологический цикл с помощью соответствующих энергосберегающих мероприятий.

Минимизация функционала (1) показывает, что оптимум энергозатрат достигается в том случае, когда напор насоса H_j на всем диапазоне изменения нагрузки будет минимально допустимым, а КПД максимально близким к оптимальному значению. При этом теоретически минимальное значение целевой функции оптимизации достигается в том случае, если напор на всем диапазоне подач будет минимально допустимым, а КПД — максимальным для установленного типа оборудования. Теоретически минимальное значение целевой функции оптимизации может быть легко связано с понятием потенциала энергосбережения. Если принять за точку отсчета такой наиболее широко распространенный способ управления насосным оборудованием, как дросселирование трубопроводов, то потенциал энергосбережения может быть вычислен в данном случае по формуле

$$П_э = S_w^{дп} - S_w^{теор}, \quad (3)$$

где $S_w^{дп}$ — годовые затраты энергии при дросселировании; $S_w^{теор}$ — минимально возможное значение целевой функции оптимизации.

Наибольший интерес с точки зрения сравнительного анализа энергоэффективности применения тех или других энергосберегающих мероприятий представляет не сам потенциал, а степень его использования, т. е.

Таблица сопоставления энергоэффективности различных способов управления насосным оборудованием

Способ управления насосными агрегатами	Затраты энергии, тыс. кВт·ч за год	Экономия энергии		Степень использования потенциала энергосбережения, %	Параметры насосного агрегата на границах диапазона изменения нагрузки					
		тыс. кВт·ч за год	%		КПД		Коэффициент частоты вращения		Потребляемая мощность, кВт	
					min	max	min	max	min	max
Дросселирование трубопроводов (насос Д-6300-80, $D_2 = 990$ мм, $n = 575$ об/мин)	5493	0	0	0	0,22	0,86	1	1	474	793
Стабилизация давления на выходе насосной установки (насос Д-6300-80, $H_{\text{стаб}} = 52$ м)	4876	617	11	28	0,25	0,86	0,93	0,99	353	741
Минимизация избыточных напоров в напорном коллекторе насоса Д-6300-80	3687	1806	32,8	81	0,28	0,86	0,76	0,97	220	741
Оптимизация состава насосного оборудования с заменой насоса на Д-4000-95 ($D_2 = 825$ мм, $n = 730$ об/мин)	3577	1916	34,8	86	0,40	0,86	0,76	1,02	149	921
Оптимизация состава насосного оборудования с заменой на виртуальный насос	3520	1973	36	89	0,33	0,86	0,79	1,06	186	774
Минимально-возможные затраты энергии (расчетное значение целевой функции оптимизации)	3270	2223	40,5	100	0,86	0,86	0,79	1,06	73	742
Минимизация избыточных напоров (по методике Б. С. Лезнова)	4488	1005	18,3	45	0,84	0,84	0,76	0,97	220	765
Минимизация избыточных напоров (по инструкции Минтопэнерго РФ)	1797	3693	67	166	0,84	0,84	0,13	0,93	1,7	685
Приведение в соответствие характеристик насоса путем обрезки рабочего колеса с $D_2 = 990$ мм до $D_2 = 940$ мм	5300	193	3,5	8,7	0,22	0,84	1	1	367	614

Примечание. K — коэффициент изменения частоты вращения рабочего колеса: $K = n_{\text{тек}}/n_n$, где $n_{\text{тек}}$ — текущая, n_n — номинальная частота вращения.

$$\text{ИП}_3 = \frac{S_w^{\text{др}} - S_w}{\Pi_3}, \quad (4)$$

где S_w — годовые затраты энергии для выбранного энергосберегающего мероприятия.

Результаты сопоставления энергоэффективности различных способов управления насосным агрегатом Д-6300-80 приведены в таблице, в которой даны также основные технические параметры (КПД, коэффициент изменения частоты вращения, потребляемая мощность), характеризующие работу насоса на границах диапазона изменения нагрузки. Кроме того, в таблице приведены результаты определения энергоэффективности, вычисленные по инструкции Минтопэнерго РФ и методике Б. С. Лезнова, а также результаты экономии энергии от приведения в соответствие характеристик насоса

и трубопроводной системы путем обрезки рабочего колеса.

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает, что наиболее эффективным способом управления насосным оборудованием с помощью ЧРП является оптимизация, позволяющая получить до 36% экономии энергии, что соответствует 89% использования имеющегося потенциала энергосбережения, что не может быть достигнуто другими известными методами.

Приведенные нами теоретические исследования с решением задачи оптимизации и математическим моделированием динамической системы «резервуар-насос-трубопровод» показывают, что, в отличие от широко распространенной в технической и нормативной литературе точки зрения, характеристики включаемых в параллельную работу нагнетателей при переменной

нагрузке должны быть различными по напору и подаче [5].

Указанное обстоятельство требует для управления группой нагнетателей с различными характеристиками предварительной проверки их на совместимость для каждого значения подачи, приведенной в статистическом ряду наблюдений. В случае совместимости решается оптимизационная задача распределения нагрузки с использованием методов проекций градиента или неопределенных множителей Лагранжа. На основе проведенных исследований составлены специальные компьютерные программы, которые позволяют:

- определить затраты энергии для традиционно используемого метода управления – дросселирования (базовый вариант);
- рассчитать теоретическое значение целевой функции оптимизации для заданных условий

эксплуатации и характеристик системы «насос-трубопровод»;

- выявить и раскрыть имеющийся потенциал энергосбережения;
- сопоставить энергоэффективность различных способов управления насосными агрегатами с помощью ЧРП, таких как стабилизация давления, минимизация избыточных напоров, одновременная оптимизация состава и режимов работы группы нагнетателей;
- оптимизировать соотношения между числом регулируемых и нерегулируемых насосных агрегатов;
- сравнить эффективность применения группового и индивидуального частотного привода;
- оценить эффективность применения других альтернативных способов энергосбережения (обрезка рабочих колес, замена насосного оборудования и др.).

Литература

1. Лезнов Б. С. и др. Окупаемость регулируемого электропривода в насосных установках // Водоснабжение и санитарная техника. — 2002. — № 12.
2. Лезнов Б. С. Энергосбережение и регулируемый привод в насосных и воздухоудовных установках. — М.: Энергоатомиздат, 2006.
3. Инструкция по расчету экономической эффективности применения частотно-регулируемого электропривода. — М., 1997.
4. Николаев В. Г. Способ регулировки работы системы лопастных нагнетателей при переменной нагрузке: Пат. № 2230938, РФ // Официальный бюллетень Российского агентства по патентам и товарным знакам. Изобретения. Полезные модели. — 2004. — № 17. Часть II.
5. Николаев В. Г. Энергосберегающие способы управления режимами работы группы лопастных насосов, работающих параллельно // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. — 2008. — № 6.
6. Николаев В. Г. Влияние выбора способа управления лопастным насосом на определение его параметров при переменной нагрузке // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. — 2008. — № 5.
7. Куряпов В. Н., Мальцев А. П. и др. Потенциал энергосбережения и его практическая реализация // Энергоназор и энергоэффективность. — 2003. — № 3.
8. Шкредин Д. Г. Преобразователи частоты в энергосберегающих приводах насосов // Водоснабжение и санитарная техника. — 2004. — № 7.
9. Шишков А. А., Андрианов В. А. Применение частотно-регулируемого привода в энергосберегающих системах управления насосными установками // Водоснабжение и санитарная техника. — 2004. — № 7.

Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

Оценка поврежденности и вероятности разрушения высокорискового нефтегазового оборудования эксплуатируемого в сероводородсодержащих средах

С. Н. Барышов
ОАО «Техдиагностика», г. Оренбург

На протяжении последних десятилетий в нашей стране и во многих других развитых странах на государственном уровне значительно повышены требования по безопасности эксплуатации опасных производственных объектов (ОПО), в том числе ОПО нефтегазового комплекса. На государственном [1–3] и отраслевых [4] уровнях задана приоритетность научных исследований по безопасности ОПО. Решению проблем повышения безопасности, работоспособности и ресурса оборудования ОПО посвящены исследования многих ученых и специалистов [5–7].

При оценках опасности для ОПО используют понятие риска аварии [5–8] — меры опасности, характеризующей возможность возникновения аварии на ОПО и тяжесть ее последствий.

В общем случае под термином «риск» (R) в [4–8] принято понимать обобщенную характеристику опасности, определяемую через произведение вероятности (V) возникновения неблагоприятных событий (разрушений, отказов, аварий, катастроф) и ущерба от них (U):

$$R = V U. \quad (1)$$

Особую актуальность задача оценки риска имеет в нефтегазовом комплексе, где имеют особо высокую потенциальную опасность за счет наличия в оборудовании больших объемов токсичных, взрыво- и пожароопасных рабочих сред и высокого уровня запасенной в металле внутренней упругой механической энергии. Выброс большого объема токсичных рабочих сред и мгновенное освобождение запасенной механической энергии с возникновением взрыва и пожара при неконтролируемых процессах повреждаемости и разрушения, как правило, сопровождаются нанесением вреда с критическими и катастрофическими последствиями для персонала, населения и окружающей среды.

Актуальность оценки риска аварии для повышения безопасности эксплуатации ОПО газохимических комплексов (ГХК) по добыче и переработке газа, конденсата (нефти), содержащих сероводород (H_2S), другие токсичные и коррозионно-активные компоненты, наиболее ярко проявляется по причине

специфического повреждающего воздействия H_2S -содержащих рабочих сред на металл оборудования, критически-важного значения ОПО для национальной энергетической безопасности, масштабы и высокой потенциальной опасности нанесения вреда с катастрофическими последствиями.

Требованиями РД 03-418-01 [8] установлены методические принципы, общие требования и методы анализа опасностей и риска аварий на ОПО. В соответствии с требованиями РД 03-418-01 [8] анализ риска аварии — это процесс идентификации опасностей и оценки риска аварии на ОПО для персонала, имущества или окружающей природной среды. Оценка риска аварии — это процесс определения вероятности и степени тяжести последствий реализации опасностей аварий. Оценка риска включает анализ вероятности (или частоты), анализ последствий и их сочетания.

Процесс оценки риска аварии неразрывно связан с идентификацией опасностей аварии, т. е. процессом выявления и признания, что опасности аварии на опасном производственном объекте существуют, и определения их характеристик. Практика эксплуатации ОПО ГХК показывает, что именно накопление поврежденных элементов оборудования от воздействия H_2S -содержащих сред, эксплуатационных и внешних нагрузок и воздействий и связанные с ними разрушения несущих элементов оборудования, как правило, приводят к крупномасштабному нанесению вреда с максимально возможным ущербом. В таком случае решение задачи оценки риска аварии ОПО ГХК должно рассматриваться с позиции реакции оборудования на эксплуатационные и другие внешние воздействия, а также с позиций процессов и механизмов накопления повреждений, возникновения предельного состояния и разрушения. В такой постановке решение поставленной задачи оценки риска аварии на ОПО ГХК становится возможным на основе оценки несущей способности, вероятности и риска разрушения несущих элементов оборудования, в том числе с учетом накопленных повреждений.

Табл. 1. Основные характеристики сосуда

Элемент	Обечайки			Днища	
	V1–V3	конус V4	V5–V11	№ 1	№ 2
Внутренний диаметр, мм	2600	2600/4000	4000	2634	4050
Номинальная толщина стенки, мм	70	110	105	36	54
Материал	A48FPSS				
Расчетное давление, $P_{расч}$, МПа				7,4	
Рабочее давление, $P_{раб}$, МПа				6,5	
Расчетная температура, °С				110	
Нормативное допускаемое напряжение, МПа				151,6	
Коэффициент прочности сварного шва				1,0	
Прибавка на коррозию, мм				3,0	
Рабочая среда	ДЭА, H ₂ S, CO ₂ , углеводороды, вода, соль				
Расчетная толщина стенки, мм					
при $P_{расч}$	65,2	104,9	100,2	32,6	52,7
при $P_{раб}$	56,9	91,9	87,6	28,5	43,8

Для проведения анализа риска при продлении срока безопасной эксплуатации длительно эксплуатируемого оборудования ГХК в соответствии с требованиями РД 03-418-01 [8] был разработан методический подход, основанный на последовательном выполнении исследования и контроля технического состояния, оценки несущей способности, вероятности и риска разрушения несущих элементов оборудования ГХК с учетом их поврежденности.

В качестве примера ниже представлены результаты оценки несущей способности, вероятности и риска разрушения по результатам диагностического обследования обечайки корпуса абсорбера с коррозионным повреждением стенки, с целью оценки возможности, срока и

условий дальнейшей эксплуатации с использованием критерия риска аварии.

В табл. 1 представлены основные характеристики сосуда и конструктивных элементов корпуса. На момент проведения диагностического обследования сосуд эксплуатировался около 15 лет под внутренним давлением при воздействии коррозионно-активной H₂S-содержащей рабочей среды. При проведении диагностического обследования с применением экспериментальных методов и средств исследования и контроля технического состояния выявлены множественные коррозионные повреждения стенок обечаек корпуса сосуда. На рис. 1 представлены основные параметры сечения наиболее поврежденного участка исследуемой обечайки.

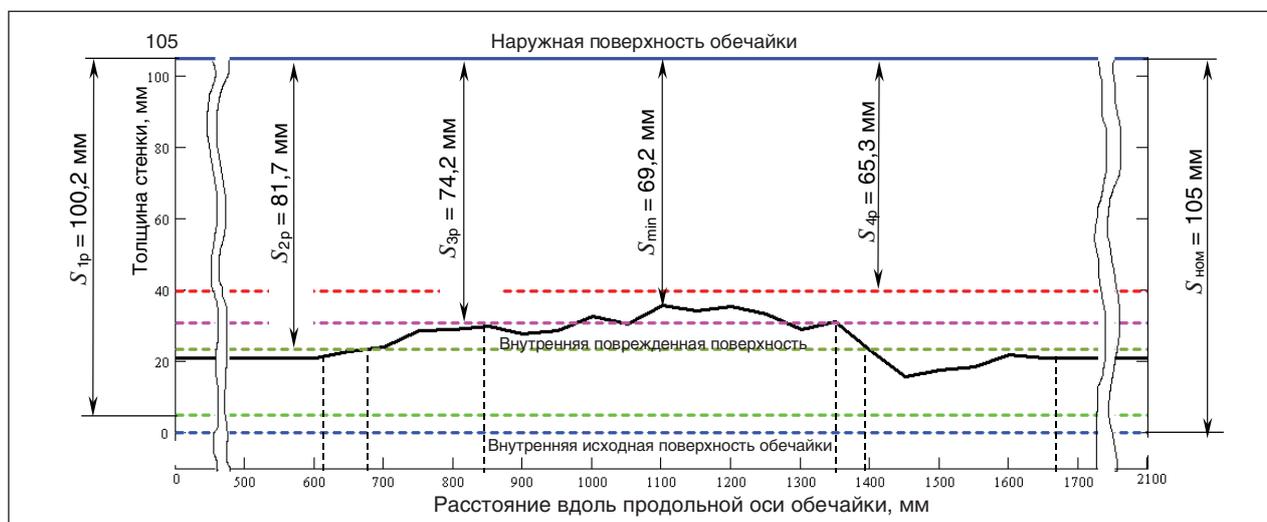


Рис. 1. Параметры и модель сечения поврежденного участка обечайки V 10

Параметры поврежденной обечайки V10 определены по результатам исследований технического состояния и нормативных расчетов на прочность, где $S_{ном}$ — номинальная исполнительная толщина стенки; $S_{1р}$ — расчетная толщина стенки обечайки абсорбера по проекту ($P_{расч} = 7,4$ МПа); $S_{2р}$ — расчетная толщина стенки обечайки абсорбера по проекту ($P_{раб} = 6$ МПа) с учетом нормативных механических свойств металла; $S_{3р}$ — расчетная толщина стенки обечайки абсорбера по проекту ($P_{раб} = 6$ МПа) с учетом фактических свойств металла; $S_{4р}$ — расчетная толщина стенки обечайки абсорбера по проекту ($P_{раб} = 6$ МПа) с учетом фактических свойств металла и снижения коэффициента запаса прочности (без учета H_2S , для временной эксплуатации); $S_{мин}$ — минимальная измеренная толщина стенки.

Результаты исследований состояния и нормативных расчетов показывают, что минимальная измеренная толщина стенки 69,2 мм ниже предельного значения 74,2 мм, определенного с учетом нормативных коэффициентов запаса. Обоснование работоспособности поврежденной обечайки на период временной эксплуатации было выполнено на основе расчетов со снижением коэффициентов запаса и с учетом фактических механических свойств металла, определенных по результатам механических испытаний, указанных в сертификатах на поставку оборудования. Для обоснования принятых коэффициентов запаса прочности и определения возможности, срока и условий для временной (в течение 6 месяцев) эксплуатации сосуда до замены были выполнены модельные исследования несущей способности поврежденной обечайки, определены параметры и выполнена оценка напряженно-деформированного состояния (НДС) с применением метода конечных элементов (МКЭ). На рис. 2 показана расчетная модель, построенная на основе данных результатов исследований технического состояния, показаны размеры в плане поврежденного участка обечайки.

При построении расчетной модели были использованы данные по ультразвуковому контролю толщины стенки обечайки с наружной поверхности. Измерения выполнены с шагом 50 мм. Таким образом, для построения поврежденного участка обечайки использованы данные по результатам контроля толщины в 462 точках. Длина моделируемых частей обечайки за пределами зоны повреждения выбиралась такой, чтобы зоны краевых эффектов поврежденного участка не оказывали влияния на края расчет-

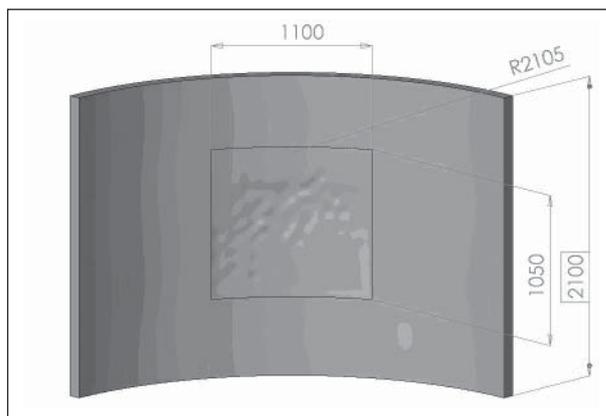


Рис. 2. Расчетная (твердотельная) модель и размеры в плане поврежденного участка обечайки, мм

ной модели. При построении расчетной модели использовался твердотельный 20-узловой прочностной КЭ. В результате была получена расчетная конечно-элементная модель, состоящая из 14000 КЭ и 70500 узлов.

На основе анализа эксплуатационных и конструктивных данных были определены параметры нагрузочного режима абсорбера. Были учтены внутреннее рабочее давление и собственный вес конструкции. Вычислены значения номинальных напряжений, которые были приложены на граничных поверхностях расчетной модели, и выполнены расчеты НДС с применением МКЭ.

На рис. 3 представлен пример результатов расчетов общего и локального НДС поврежденной обечайки в виде распределения эквивалентных напряжений (по Мизесу), цветовая шкала — шкала напряжений.

Расчет НДС обечайки с коррозионным повреждением с использованием МКЭ показал, что максимальные эквивалентные напряжения ($\sigma_{экр}$) в зоне локального утонения составляют 182 МПа (см. рис. 3).

В табл. 2 представлены результаты определения номинального допускаемого напряжения для металла поврежденной обечайки на основе данных о фактических механических свойствах (сертификат №10294.28, плавка №85314-1).

С учетом фактических свойств металла и принятых коэффициентов запаса для временной эксплуатации (в течение 6 месяцев) до замены значение номинального допускаемого напряжения составило $[\sigma] = 187$ МПа.

По результатам выполненных расчетов параметров НДС и результатам определения допускаемого напряжения согласно [9–11] были определены категории эквивалентных



Рис. 3. Распределение эквивалентных напряжений ($\sigma_{\text{экв}}$ по Мизесу) в обечайке абсорбера с коррозионным повреждением, МПа

напряжений, критерии предельного состояния и выполнена оценка прочности по критерию вязкого разрушения во всех точках обечайки с повреждением. Результаты анализа НДС и оценки условия прочности поврежденной обечайки представлены в табл. 3.

Результаты расчетов и анализа НДС поврежденной обечайки абсорбера показали, что уровень напряжений, возникающих в конструкции, является приемлемым для временной эксплуатации (в течение 6 месяцев) до замены сосуда при

расчетном статическом и повторностатическом режиме работы.

Кроме этого, были выполнены расчеты и оценка вероятности разрушения V поврежденной обечайки сосуда с учетом рассеяния характеристик поврежденности обечайки и характеристик сопротивления деформированию и разрушению, определяющих несущую способность металла.

Опыт эксплуатации, исследования технического состояния и несущей способности показывают, что под влиянием условий эксплуатации,

Табл. 2. Определение допускаемого напряжения для металла поврежденной обечайки

Параметр	Значение
Предел текучести, МПа при 100°C (данные из сертификата)	280,5
Предел прочности, МПа при 100°C (данные из сертификата)	460
Коэффициент запаса по пределу текучести по [9]	1,5
Коэффициент запаса по пределу прочности по [9]	2,4
Допускаемое напряжение $[\sigma]$, МПа	187

Табл. 3. Результаты анализа НДС поврежденной обечайки сосуда

Категория напряжений	Исследуемая поверхность обечайки	Обечайка за пределами зоны наибольшего коррозионного повреждения ($s_{\text{ост}} = 84$ мм)	Зона наибольшего коррозионного повреждения ($s_{\text{ост min}} = 69,2$ мм)
Мембранные (первые главные), МПа	–	$149,4 < [\sigma]=187$	$160,7 < [\sigma]=187$
Местные изгибные + мембранные (первые главные), МПа	Внутренняя	$164,2 < 1,3 \cdot [\sigma]=243$	$221,7 < 1,3 \cdot [\sigma]=243$
	Внешняя	$\sim 150 < 1,3 \cdot [\sigma]=243$	$\sim 160 < 1,3 \cdot [\sigma]=243$
Местные изгибные + мембранные (эквивалентные), МПа	Внутренняя	$147,4 < 1,3 \cdot [\sigma]=243$	$181,9 < 1,3 \cdot [\sigma]=243$
	Внешняя	$\sim 140 < 1,3 \cdot [\sigma]=243$	$\sim 135 < 1,3 \cdot [\sigma]=243$

неоднородности конструктивного исполнения элементов оборудования, повреждающих процессов и других факторов значения параметров, характеризующих техническое состояние, поврежденность и несущую способность у элементов различного оборудования ГХК, а также в объеме поврежденных элементов оборудования, будут различными, т. е. с течением времени эксплуатации значения этих параметров будут обнаруживать рассеяние. В таком случае повреждаемость, наступление предельного состояния и разрушение элементов оборудования должны рассматриваться с позиции теории надежности как случайные процессы.

На основании вышеизложенного для оценки вероятности разрушения V поврежденной обечайки сосуда применена теория надежности [12, 13] с использованием статистических данных о параметрах повреждений, параметрах нагрузочного режима и критериальных характеристик сопротивления деформированию и разрушению металла.

Следует отметить, что оборудование ГХК после его более чем тридцатилетнего периода эксплуатации представляет собой ценный экспериментальный материал как объект исследования. Опыт эксплуатации оборудования ГХК — это не только констатация факта длительной эксплуатации, это результаты мониторинга, многократной диагностики и исследований технического состояния, которые проводились с использованием передовых методов, приборных и инструментальных средств неразрушающего контроля. За этот период накоплен значительный опыт работ и массив данных о повреждениях, отказах и разрушениях оборудования ГХК по результатам многократных исследований технического состояния, обследований и продления срока службы. На основе накопленной позитивной диагностической информации создана база данных техсостояния оборудования. Вносимые в нее сведения о поврежденности, отказах и разрушениях оборудования могут служить исходными данными для статистического анализа поврежденности и оценки вероятности, риска разрушения несущих элементов оборудования для оценки риска аварии ОПО ГХК.

Основываясь на анализе трудов ученых и специалистов и по результатам выполненных исследований по оценке несущей способности элементов оборудования ГХК в детерминированно-вероятностной постановке разработан комплекс моделей, критериев и методов оценки и прогнозирования вероятности разрушения V , включающий в себя анализ характеристик

рассеяния параметров повреждений и несущей способности.

Условие работоспособного состояния, т. е. не наступления предельного состояния и разрушения, элементов оборудования ГХК может быть представлено в виде неравенства

$$h < [h], \quad (2)$$

где h — параметр повреждения, оцениваемый по результатам исследований технического состояния; $[h]$ — предельно-допустимое повреждение, соответствующее наступлению предельного состояния и разрушения, оцениваемое по результатам исследований несущей способности, оценки НДС и анализа живучести с учетом критериальных характеристик сопротивления деформированию и разрушению металла.

На рис. 4 представлена разработанная модель анализа рассеяния характеристик повреждений и оценки вероятности разрушения поврежденных элементов оборудования ГХК при поэтапном продлении срока эксплуатации, где t — время эксплуатации; $T_{\text{п}}$ — первоначально назначенный проектный срок службы; h_0 — исходное значение параметра повреждения h ; t_k — наработка до контроля параметров повреждений; T_k — промежуток времени между контролями; γ — доверительная вероятность; $T_{\text{ср}}$ и T_{γ} — средний и гамма-процентный ресурс; $f(h)$, $f([h])$, $f(T)$ — плотности распределения вероятностей (F) значений h , $[h]$, остаточного ресурса (T), соответственно.

При исследованиях технического состояния и несущей способности в момент времени t_k контролируемый параметр повреждения h_i и предельно-допустимое повреждение $[h]$, как правило, имеют рассеяние. В этом случае задача определения вероятности разрушения V должна решаться с использованием методов теории надежности, математической статистики и теории вероятностей [12, 13].

Таким образом, в рассматриваемом случае решение задачи определения вероятности разрушения V сводится к решению уравнения

$$V = \int_{-\infty}^0 f(M) dM; \quad M = [h] - h, \quad (3)$$

где $f(M)$ — плотность распределения вероятности случайной величины резерва прочности (M) как разности предельно-допустимого повреждения $[h]$ и контролируемого повреждения h .

Поврежденность оборудования и его несущая способность в общем случае являются случайными величинами, законы распределения которых можно установить при условии система-

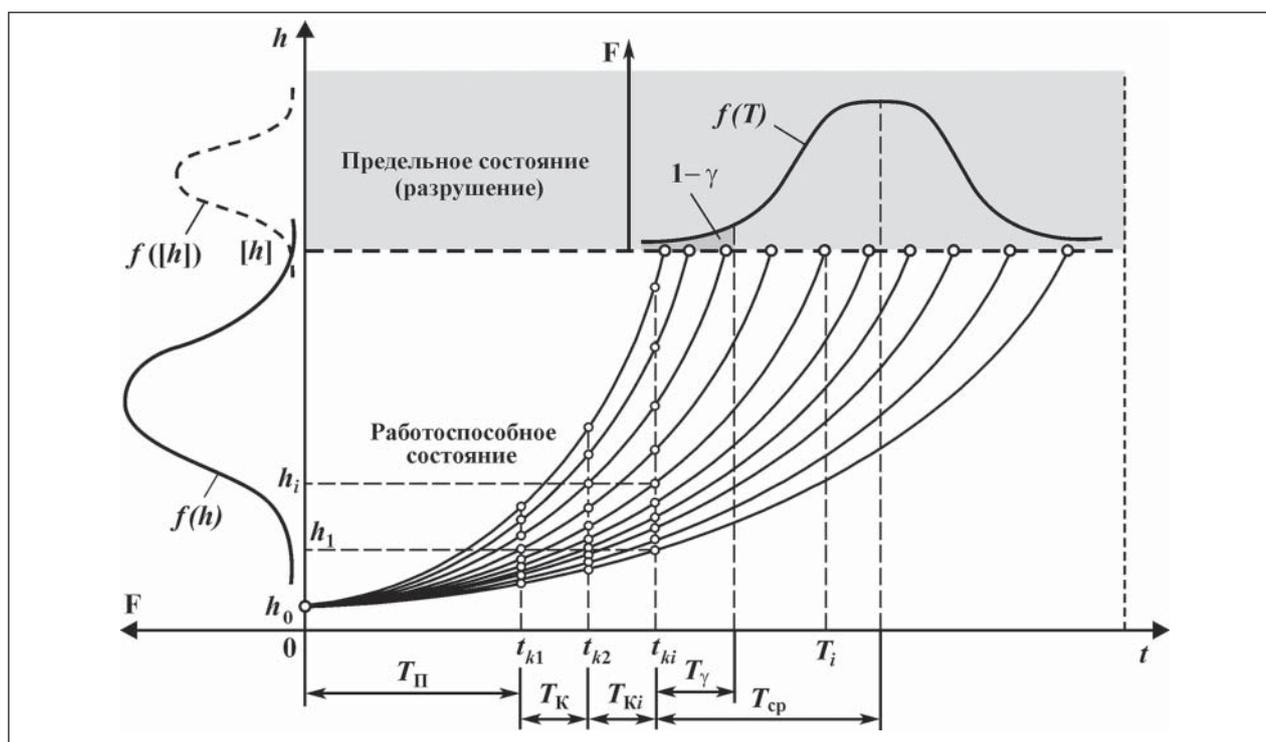


Рис. 4. Модель анализа рассеяния характеристик повреждений и оценки вероятности разрушения поврежденных элементов при поэтапном продлении срока эксплуатации

тического изучения параметров повреждений и несущей способности по результатам исследований технического состояния и несущей способности оборудования.

Подбор наиболее подходящего закона распределения, а также решение уравнения (3), в особенности для различных комбинаций конкретных законов распределения случайных величин, весьма трудоемки и связаны с большими погрешностями. К тому же исходные кривые распределения обладают достаточной точностью лишь в области наиболее вероятных значений параметров, в то время как в инженерных практических приложениях применять их приходится для нахождения весьма малых вероятностей возникновения разрушения. Решение этой задачи существенно упрощается на основе использования компьютерных программных средств.

По результатам выполненных исследований, в соответствии с изложенным подходом и определяющим выражением (3) разработан комплекс блок-схем, алгоритмов, программных файлов для решения задачи оценки и прогнозирования вероятности возникновения разрушения V элементов оборудования ГХК на основе использования статистических данных о повреждаемости элементов оборудования ГХК с применением программных средств Microsoft

Excel, MathCAD, STATISTICA и специализированных компьютерных программных модулей. Разработанные алгоритмы и программы позволяют выполнять автоматизированную обработку выборок исходных данных, построение гистограмм, подбор статистических законов распределения, проверку статистических гипотез о соответствии выбранного закона распределения выборке случайных величин по критериям Пирсона, Колмогорова — Смирнова, а также производят автоматизированное вычисление искомой величины вероятности разрушения V .

Кроме этого, существуют достаточно упрощенные подходы к оценке вероятности разрушения, например «гарантия неразрушимости по Н. С. Стрелецкому», «вероятность разрушения по А. Р. Ржаницину», точность которых при определенном подходе может быть приемлемой для инженерных расчетов.

В соответствии с разработанным методическим подходом было выполнено определение вероятности разрушения V исследуемой обечайки абсорбера с коррозионным повреждением на основе анализа результатов исследований технического состояния и оценки несущей способности. В качестве исходных данных для анализа и определения вероятности разрушения поврежденной обечайки использованы значе-

ния глубины коррозионного повреждения h_k и предельно допустимой глубины коррозионного повреждения $[h_k]$. Как было показано ранее, значения h_k получены по результатам ультразвукового контроля толщины стенки с наружной поверхности в зоне наибольшего коррозионного повреждения обечайки (см. рис. 1, 2). Значения $[h_k]$ определены расчетным путем с учетом параметров конструкции, эксплуатационного нагруженного режима и ряда значений фактических свойств, полученных по результатам механических испытаний металла обечайки.

Таким образом, с учетом неравномерности коррозионного повреждения и вариации значений механических характеристик металла значения h_k и $[h_k]$ рассматриваются как случайные величины. На основе полученных значений были составлены выборки случайных величин h_k и $[h_k]$ и определены числовые выборочные статистические характеристики. Расчеты выполнены с применением разработанных алгоритмов статистической обработки данных и их реализацией в виде компьютерных программ.

Для этого в электронных таблицах Microsoft Excel были составлены выборки – ряды данных измеренных значений глубины коррозионного повреждения h_k (всего 462 значения), полученных по результатам контроля толщины стенки, и ряда 56 значений фактических свойств, полученных по результатам механических испытаний металла обечайки (сертификатные данные). Ряд данных по значениям механических свойств был импортирован в программу математического анализа MathCAD, и по аналитическим зависимостям был определен соответствующий этим данным ряд значений предельно допустимой глубины коррозионного повреждения $[h_k]$. Затем ряды значений h_k и $[h_k]$ были импортированы в пакет STATISTICA, где в результате статистического анализа были определены выборочные числовые характеристики случайных величин, определены параметры статистических законов распределения и по критериям согласия Колмогорова — Смирнова были отобраны законы распределения, наиболее соответствующие выборкам случайных величин. Выполненные расчеты и оценки показали, что для полученных выборок случайных величин плотности

распределения вероятностей значений h_k и $[h_k]$ с достаточной степенью точности могут быть описаны нормальным законом распределения по критерию Колмогорова–Смирнова.

В табл. 4 представлены результаты расчетов основных числовых характеристик для полученных выборок случайных величин h_k и $[h_k]$ исследуемой поврежденной обечайки.

Затем ряды значений h_k и $[h_k]$ были импортированы в пакет MathCAD и с учетом полученных характеристик выборок случайных величин и параметров законов распределения результаты анализа были визуализированы в виде графиков. Графики плотностей распределения значений h_k и $[h_k]$ в виде гистограмм эмпирических значений и теоретических законов распределения вероятностей для полученных выборок значений случайных величин представлены на рис. 5, где 1, 3 – гистограммы эмпирических, т. е. измеренных значений h_k и полученных расчетным путем $[h_k]$, соответственно; 2, 4 – графики теоретического (нормального) закона распределения плотностей вероятностей значений случайных величин h_k и $[h_k]$, соответственно.

На графиках каждый прямоугольник гистограммы показывает вероятность попадания эмпирических значений h_k и $[h_k]$ в соответствующий интервал.

Полученные значения параметров законов распределения плотностей вероятностей $f_h(h_k)$ и $f_{[h]}([h_k])$ были введены в определяющее выражение (3), и определена вероятность разрушения поврежденной обечайки. Вычисление интеграла (3) было выполнено численными методами в программе MathCAD с использованием полученных параметров статистических законов распределения $f_h(h_k)$ и $f_{[h]}([h_k])$. Для полученных выборок, числовых характеристик и законов распределения случайных значений глубины коррозионного повреждения h_k и предельно допустимой глубины коррозионного повреждения $[h_k]$ искомая вероятность разрушения исследуемой поврежденной обечайки абсорбера составила $5,5 \cdot 10^{-4}$.

С учетом полученного значения вероятности возможного разрушения $V = 5,5 \cdot 10^{-4}$ в соответствии с РД 03-418-01 [8] категория (критичность), т. е. риск, разрушения поврежденной обечайки соответствует уровню А. При этом критерий

Табл. 4. Выборочные числовые характеристики случайных величин h_k и $[h_k]$

Выборка случайной величины x	Объем выборки	Среднее, мм	Стандартное отклонение, мм	Дисперсия	Коэффициент вариации
h_k	462	25,1	6,3	40,4	0,3
$[h_k]$	56	46,9	2,1	4,6	0,05

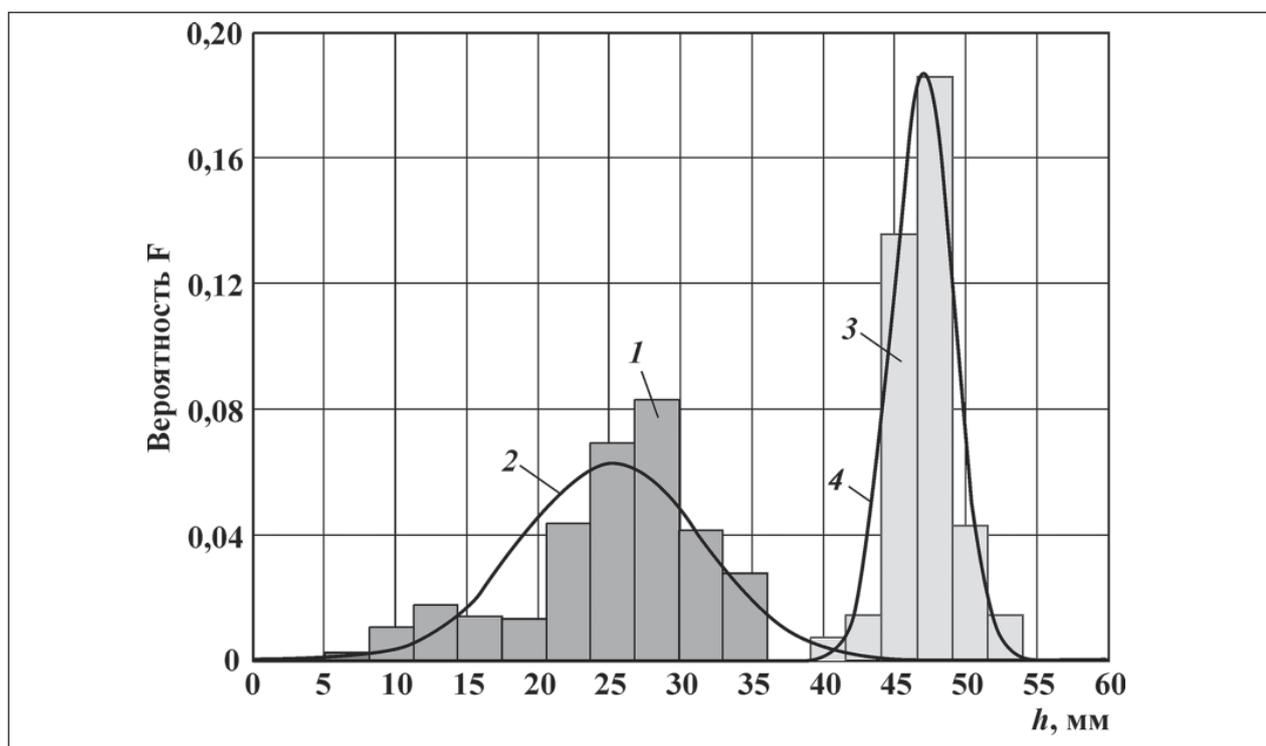


Рис. 5. Модель оценки вероятности разрушения обечайки с коррозионным повреждением

возможного разрушения обечайки абсорбера по тяжести последствий принят катастрофическим — приводящим к гибели людей, существенному ущербу имуществу и окружающей среде. С учетом полученных категории (критичности) и уровня риска разрушения поврежденной обечайки, соответствующего согласно категориям РД 03-418-01 [8] уровню А, требуются особые меры обеспечения безопасности и мероприятия, направленные на коррекцию состояния оборудования и поддержание вероятности разрушения на допустимом уровне. В качестве таких мер и мероприятий было предложено проведение мониторинга состояния поврежденной обечайки

путем периодического ежемесячного контроля технического состояния, оценки несущей способности и вероятности разрушения.

Таким образом, выполненные оценки поврежденности, несущей способности, вероятности и риска разрушения, а также выполнение предложенных мероприятий по коррекции состояния позволили продлить срок эксплуатации абсорбера с поврежденной обечайкой в течение 6 месяцев до замены при условии ежемесячного контроля толщины стенки поврежденной обечайки и проведения повторных расчетов, оценки НДС и вероятности разрушения по результатам полученных измерений.

Литература

1. Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» (N 116-ФЗ от 21 июля 1997 года).
2. Федеральный закон «О техническом регулировании» (№184-ФЗ от 27 декабря 2002 года).
3. Федеральная целевая программа. «Снижение рисков и смягчение последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в Российской Федерации до 2010 года».
4. «Перечень приоритетных научно-технических проблем ОАО «Газпром» на 2006–2010 годы», утвержденный Председателем Правления ОАО «Газпром» А. Б. Миллером 11 октября 2005 года №01-106.
5. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Анализ риска и проблем безопасности. В 4-х частях: научн. руковод. К. В. Фролов. — М.: МГФ «Знание», 2006.
6. Махутов Н. А. Проблемы снижения рисков возникновения чрезвычайных ситуаций техногенного характера // Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях. — 2001. — №3. — С. 29–41.

7. Митрофанов А. В. Методы управления состоянием технологического оборудования по критериям вероятности и риска отказа. — М.: Недра, 2007 — 384 с.
8. РД 03-418-01. Методические указания по проведению анализа риска опасных производственных объектов. — М.: НТЦ «Промышленная безопасность», 2001.
9. ГОСТ 14249–89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность.
10. РД 26-02-62–98. Расчет на прочность элементов сосудов и аппаратов, работающих в коррозионно-активных сероводородсодержащих средах.
11. ПНАЭ Г-7-002–86. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок.
12. ГОСТ 27.002–89. Надежность в технике. Основные понятия. Термины и определения.
13. ГОСТ 27.301–95. Надежность в технике. Расчет надежности. Основные положения.

Вниманию специалистов!

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

Б. П. Туманян

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

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

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

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

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебник по курсу «Химия нефти и газа» для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов нефтегазового профиля.

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа. Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти. Излагаются основные гипотезы происхождения нефти.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 288 с.

Применение ИК-спектроскопии в ближней области для определения содержания нефти в газоконденсате

Л. А. Томская, В. Д. Рябов, П. А. Василенко,
Т. И. Жалнина, Н. М. Янкевич
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, ИПНГ РАН,
ООО «Газпром добыча Уренгой»

В настоящее время на нефтегазовых предприятиях отсутствует удобный и достаточно надежный экспрессный метод контроля состава продукции нефтегазоконденсатных скважин в процессе эксплуатации.

Информация по количественному определению нефти в продукции газоконденсатных скважин необходима в практике подсчета запасов в Государственной комиссии по запасам, для учета массовой доли нефти в отправляемых потребителям газоконденсатах и для проектирования разработки газоносных залежей с нефтяными оторочками.

Для качественной оценки изменения углеводородного состава газового конденсата в процессе эксплуатации скважины предлагалось [1, 2] использовать геохимические коэффициенты, представляющие собой отношение сумм концентраций *n*-алканов с различным числом атомов углерода в молекуле:

$$K_1 = \frac{\sum C_{13} \dots C_{15}}{\sum C_{15} \dots C_{19}}, \quad K_2 = \frac{\sum C_{15} \dots C_{19}}{\sum C_{19} \dots C_{23}}.$$

Для нефтей оторочек оказались характерными низкие значения этих коэффициентов (K_1 меньше 1 и K_2 меньше 2), а для конденсатов эти коэффициенты существенно выше. В соответствии с этим, анализируя через определенные промежутки времени распределение *n*-алканов в конденсатных залежах, можно заблаговременно и оперативно контролировать режимы работ скважин и в целом процесс разработки месторождения с тем, чтобы как можно дольше не допускать прорыва нефти и воды в газоносные пласты.

Попытки создать экспрессную методику количественного определения нефти в продукции газоконденсатных скважин предпринимались неоднократно.

Создание методики, основанной на различии таких свойств нефти и газоконденсатов, как плотность, температура конца кипения, групповой углеводородный состав, содержание смолисто-асфальтеновых веществ, цвет, оказалось невозможным [3].

Известны методики, основанные на определении показателя преломления смесей нефти и газоконденсатов (рефрактометрический метод), оптической плотности в УФ-области (фотометрический) и на определении интенсивности полосы поглощения бициклических аренов в средней ИК-области.

Фотометрическая «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефти в продукции газоконденсатных скважин» разработана и утверждена в 2000 году в ООО «Уренгойгазпром» и используется в настоящее время. Измерения по этой методике проводятся в ультрафиолетовом диапазоне с помощью фотоколориметра КФК-3 при длинах волн $\lambda = 365$ и 390 нм.

Основные недостатки этого способа:

- ограниченный диапазон непосредственно измеряемых концентраций (до 10% содержания нефти), из-за чего пробы необходимо разводить (иногда многократно);
- существенные погрешности измерения, связанные с первыми двумя недостатками, (20–30% и более);
- значительные затраты времени на пробоподготовку и проведение измерений.

С целью создания ИК-спектроскопической методики определения содержания нефти в газоконденсате проводились подробные ИК-спектроскопические исследования спектральных характеристик нефтей, конденсатов и углеводородных систем газоконденсат — нефть в области основных частот (4000 – 400 см⁻¹) инфракрасного спектра. Эти исследования базировались на том, что показателем отличия нефтей от конденсатов является наличие бициклических аренов в нефтях, которые фиксируются на ИК-спектрах интенсивными полосами поглощения при 800 – 900 и 1038 – 1040 см⁻¹. Однако разработать удовлетворительную методику количественного определения нефти в составе нефтегазоконденсатной смеси авторам не удалось. Это, вероятно, объясняется тем, что полосы поглощения при 800 – 900 см⁻¹ и 1038 – 1040 см⁻¹ могут совпадать с полосами поглощения соответственно алкил-

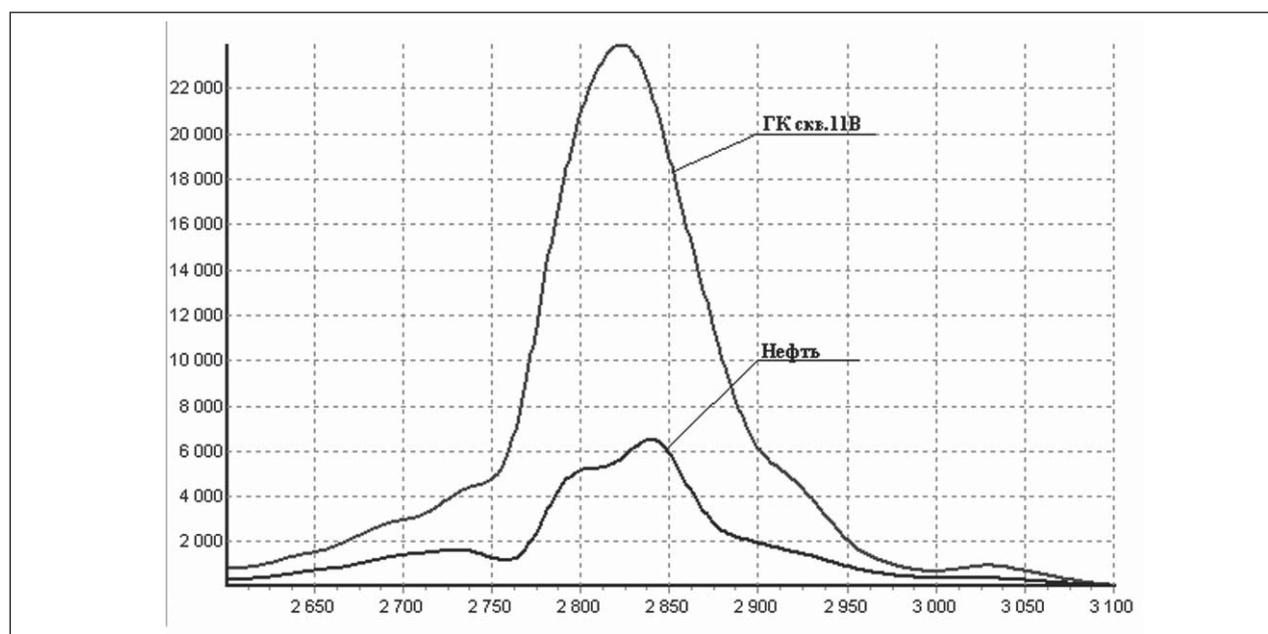


Рис. 1. ИК-спектры газоконденсата и нефти УГКМ (кювета 5 мм)

бензолов и алкилциклопентанов. Кроме того, в газоконденсатах могут также содержаться бициклические арены (например, α -метилнафталин $T_{\text{кип}} = 245^\circ\text{C}$).

Рефрактометрический метод определения примеси нефти в конденсате предложен ООО «ВНИИГАЗ». Методика основана на измерении показателя преломления (n_D^{20}). Заявленный авторами диапазон измерений содержания нефти в газоконденсате от 0,1 до 100%. По-видимому, этот метод является не вполне корректным, так как показатель преломления является функцией многих переменных.

Цель настоящего исследования — разработка методики количественного определения содержания нефти (Н) в газоконденсате (ГК).

Предлагаемый нами метод ИК-спектрометрического определения содержания нефти в стабильном газовом конденсате позволяет оперативно контролировать массовое содержание нефти в продукции нефтегазоконденсатных скважин. Исследование проводили на ИК-спектроанализаторе ИКАР-3, который работает в диапазоне длин волн 1700–3600 нм.

Прибор ИКАР-3, разработанный в ИПНГ РАН, сертифицирован и внесен в Госреестр

средств измерений РФ. Основные достоинства методики при использовании этого прибора:

- пробоподготовка не требуется;
- объем пробы – не более 5 мл;
- диапазон измеряемых концентраций 0,1–100%;
- процесс измерения занимает 5–10 мин.

Объектами изучения были нефти и газоконденсаты Уренгойского газоконденсатного месторождения (УГКМ).

Экспериментальным путем была определена область длин волн 2600–3100 нм, в которой оказалось возможным хорошо различать углеводородные смеси различного состава, в том числе нефть, газоконденсат и их смеси. На рис. 1 представлены спектры уровней сигнала нефти и газоконденсата скв. 11В.

В табл. 1 приведены плотность и групповой состав нефти и ГК, а в табл. 2 показаны их оптические плотности. Групповой состав определен методом ИК-спектроскопии, который базируется на исследовании колебаний углеродных скелетов углеводородов различных рядов [4]. Содержание групп находили по соотношению оптических плотностей, характерных для аренов, нафтенов, алканов при соответствующих волновых числах.

Табл. 1. Свойства газоконденсата и нефти УГКМ

Образец	ρ_4^{20}	Содержание, %		
		алканов	нафтенов	аренов
ГК скв. 11В	0,690	76,6	21,0	2,4
Нефть скв. 201341	0,830	41,7	36,4	21,9

Табл. 2. Оптические плотности газоконденсата и нефти

Образец	λ_{max} , нм	$D_{\text{ср}}$
ГК скв. 11В	2823	0,742
Нефть скв. 201341	2839	1,279

Спектры были сняты на ИК-Фурье-спектрометре Vertex-70, в кювете KBr $d = 0,05$ см, в интервале волновых чисел $4000\text{--}400\text{см}^{-1}$.

Далее каждый образец был разделен на шесть узких фракций от начала кипения до 200°C перегонкой при атмосферном давлении и вакуумной перегонкой на 50-градусные фракции в пределах $200\text{--}350^\circ\text{C}$. Было важно оценить, какие углеводороды вносят наибольший вклад в способность поглощать излучение в данной области. Спектр каждой узкой фракции сравнивали со спектром ГК. На рис. 2 представлены спектры ГК и его фракций в пределах выкипания $60\text{--}175^\circ\text{C}$.

Видно, что максимальное значение сигнала и минимальная оптическая плотность соответствуют фр. $60\text{--}95^\circ\text{C}$. В табл. 3 приведены некоторые параметры этих спектров. Групповой состав фракций ГК скв. 11В представлен в табл. 4. Групповой состав низкокипящих фракций ГК был определен методами ГЖХ на хроматографе фирмы Кэмбридж с капиллярной колонкой длиной 100 м, с нанесенной фазой SE, с пламенно-ионизационным детектором. Из таблицы видно, что с повышением температуры кипения фракции и, соответственно, ее молекулярной массы, плотности и содержания ароматических углево-

Табл. 3. Данные ИК-спектров ГК скв.11В

Фракция	λ_{max} , нм	$D_{\text{ср}}$
ГК скв. 11В	2835	1,41806
Фр. $60\text{--}95^\circ\text{C}$	2836	1,41296
Фр. $95\text{--}122^\circ\text{C}$	2836	1,55217
Фр. $122\text{--}150^\circ\text{C}$	2835	1,67643
Фр. $150\text{--}165^\circ\text{C}$	2834	1,86297

дородов интенсивность сигнала падает и повышается оптическая плотность. Таким образом, арены способствуют увеличению, а алканы и нафтены уменьшению оптической плотности.

Калибровка прибора по разработанной методике может проводиться с использованием в качестве растворителя углеводорода с оптическими параметрами, близкими к данному ГК, для его использования в качестве опорной пробы и для получения на его основе градуировочных зависимостей.

С этой целью проводились исследования некоторых индивидуальных углеводородов: алканов, нафтенов и аренов. Установлено, что по спектральным параметрам к газоконденсатам ближе всего алканы, поэтому измерялись их спектральные характеристики. На рис. 3 представлены спектры нормальных алканов состава C_6 , C_8 , C_9 , C_{10} и газоконденсата ГК скв. 11В. Видно, что величина сигнала нонан близка к величине сигнала ГК скв. 11В. Поэтому *n*-нонан был выбран в качестве растворителя для получения градуировочных зависимостей.

На рис. 4 показаны спектры ГК скв. 11В с различным содержанием нефти от 1 до 100%. Из

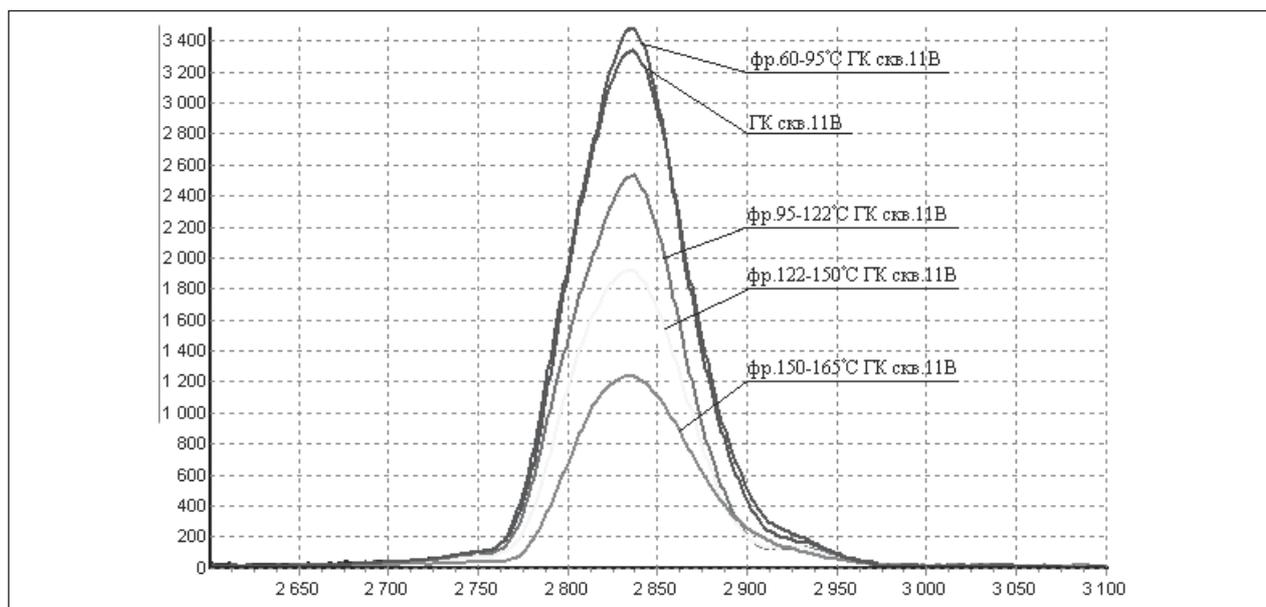


Рис. 2. ИК-спектры ГК скв. 11В и его фракций н.к.– 165°C (10 мм кювета)

Табл. 4. Групповой состав ГК скв. 11В

Фракция	Содержание, %		
	алканов	нафтенов	аренов
Фр. 60-95°С ГК скв. 11В	76,5	21,1	2,4
Фр. 95-122°С ГК скв. 11В	69,4	24,7	5,9
Фр. 122-150°С ГК скв. 11В	48,9	26,1	25,0
Фр. 150-165°С ГК скв. 11В	47,3	21,3	31,4
Остаток >165°С ГК скв. 11В	34,6	31,5	33,9
ГК скв. 11В	76,6	21,0	2,4

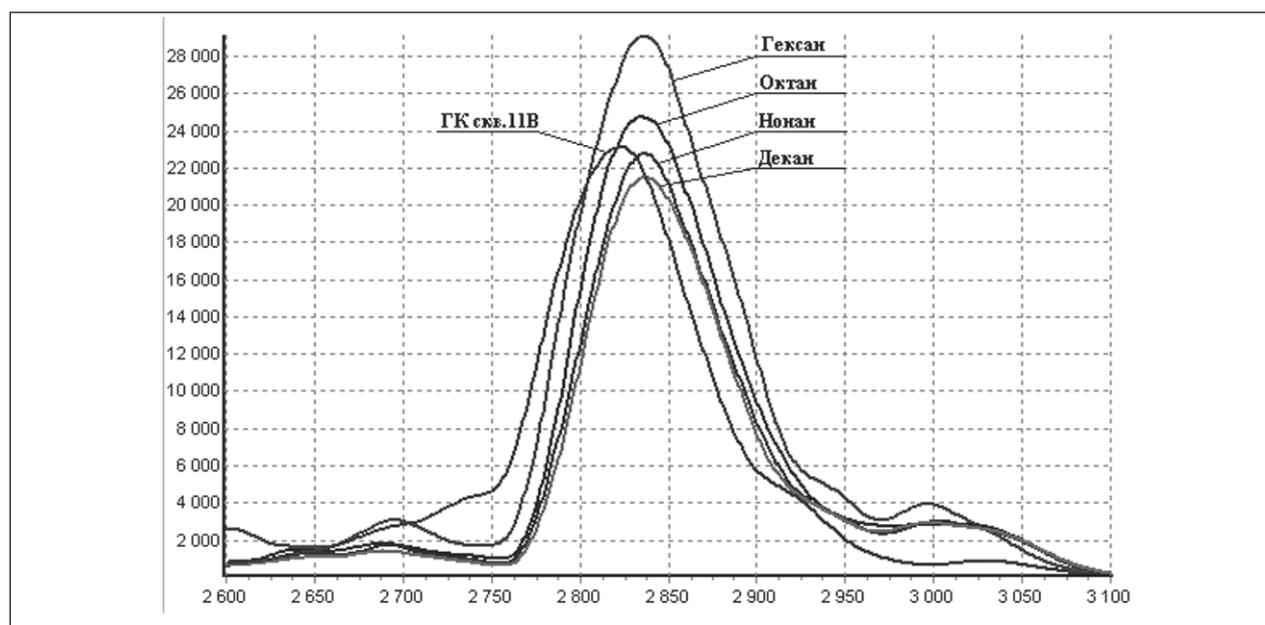


Рис. 3. ИК-спектры алканов и ГК скв. 11В

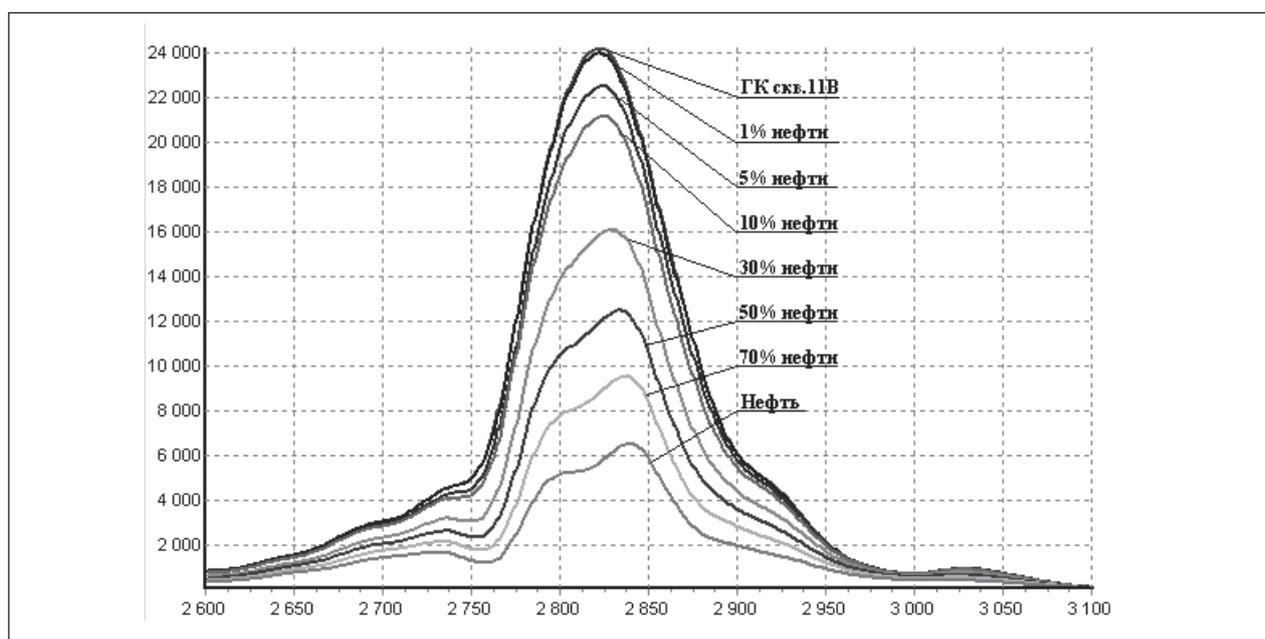


Рис. 4. ИК-спектры газоконденсата ГК скв. 11В с различным содержанием нефти



Рис. 5. Калибровочная кривая зависимости длины волны от содержания нефти в ГК

рис. 4 видно, что возможен количественный анализ, так как смеси с различными концентрациями значительно различаются по уровню сигнала и, соответственно, по оптической плотности. Кроме того, видно, что спектры различаются не только по величине сигнала, но и по длине волны в максимуме сигнала.

Этот эффект позволяет использовать для количественных измерений калибровку, представляющую собой зависимость длины волны в максимуме сигнала от содержания нефти в растворе. Возможность использования в инфракрасной спектроскопии эффекта смещения частот колебаний групп для исследований свойств веществ была отмечена еще в 1963 г. Л. Беллами [5, с. 571].

При проведении калибровок с использованием в качестве растворителя какого-либо алкана или их смеси постоянного сдвига волны в одну сторону не наблюдается.

На рис. 5 представлена калибровочная кривая, представляющая собой график зависимости длины волны в максимуме поглощения от концентрации нефти в ГК, т. е. график $\lambda_m = f(C)$. По данной калибровке можно определить концентрации нефти от 1 до 100%.

На рис. 6, а представлена полученная калибровочная кривая зависимости оптической

плотности смеси ГК скв. 11В — нефть от содержания нефти в пределах 1–100%, а на рис. 6, б — калибровочная кривая для низких значений концентрации: 0,1–1%. Аналогичные калибровочные кривые были получены для смеси *n*-нонан — нефть, уравнения калибровок приведены в табл. 5. Графики калибровок представляют собой уравнения линейной регрессии вида $y = Kx + b$ или $y = Kx - b$, где x — концентрация определяемого вещества в растворе; b — константа; y — измеренная оптическая плотность раствора.

Коэффициент корреляции должен быть не менее 0,99. Коэффициент поглощения в данном случае обратная величина коэффициента уравнения линейной регрессии с учетом толщины кюветы. Полученный коэффициент поглощения в дальнейшем используется в приборе ИКАР-3 для измерения концентрации нефти в исследуемом газоконденсате.

Ниже приводятся данные сравнения предложенного нами метода с известными методиками определения содержания нефти в ГК.

В соответствии с рефрактометрическим методом ООО «ВНИИГАЗ» построен градуировочный график показатель преломления — содержание нефти, %, приведенный на рис. 7.

В соответствии с фотометрическим методом построены калибровочные кривые при фиксированных длинах волн 365 и 390 нм в кювете 5 мм (рис. 8). Пробы для построения калибровочных кривых готовились растворением нефти в *n*-гексане, в соответствии с методикой.

В табл. 6 представлены результаты трех методов и в табл. 7 относительные ошибки. Видно, что по калибровочным кривым, полученным на ИКАР-3 по ГК, относительные ошибки составляют не более 9% для концентраций от 1 до 100% и не более 10% для низких концентраций нефти в ГК (0,1–1%). При расчете по *n*-нонану относительная ошибка составляет для больших концентраций 16% и для низких 30%. При расче-

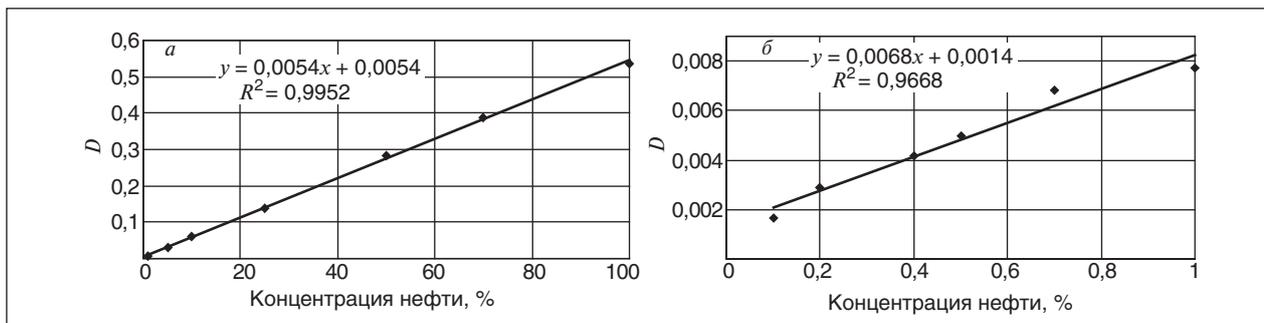


Рис. 6. Калибровочная кривая зависимости оптической плотности смеси ГК скв. 11В — нефть от содержания нефти, концентрация нефти в ГК 1–100% (а) и 0,1–1% (б)

Табл. 5. Коэффициенты поглощения

Концентрация нефти в ГК, %	Калибровка по ГК скв.11В			Калибровка по <i>n</i> -нонану		
	Уравнение	<i>K</i>	<i>D</i> ₀ [*]	Уравнение	<i>K</i>	<i>D</i> ₀ [*]
0,1–1	$y=0,0068x+0,0014$	29,41	0,7434	$y=0,0068x-0,0008$	29,41	0,7387
1–100	$y=0,0054x+0,0054$	37,04	0,7474	$y=0,0054x-0,0022$	37,04	0,7373

*D*₀^{*} — оптическая плотность опорной пробы с учетом константы *b*.



Рис. 7. Зависимость показателя преломления смеси ГК скв.11В – нефть от содержания нефти

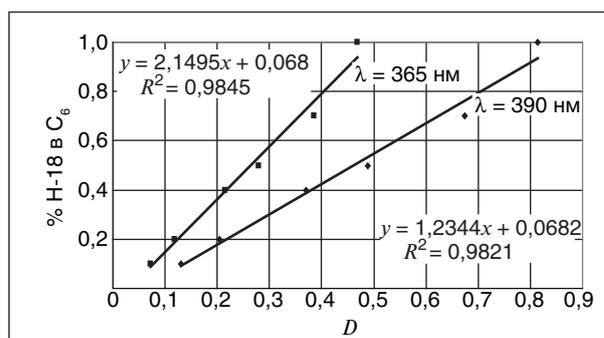


Рис. 8. Калибровочные графики содержания Н-18 в *n*-гексане на КФК-3-01

те по длине волны в максимуме поглощения для концентраций от 1 до 100% ошибка составляет не более 10%, по этой калибровке можно также оценить содержание нефти в ГК более оперативно, чем по оптической плотности. В этом случае процесс измерения содержания нефти занимает 2 мин, а для более точного измерения необходимо ввести в прибор коэффициент поглощения, начальную оптическую плотность опорной пробы и длину волны.

Определение рефрактометрическим методом малых концентраций не представляется воз-

можным, большие концентрации определяются с ошибкой до 44%. Фотометрический метод для малых концентраций нефти в ГК дает среднюю относительную ошибку порядка 25%, большие концентрации определяются с ошибкой до 59%. Из полученных данных следует, что предлагаемый метод ИКС предпочтительнее, так как позволяет определять концентрации от 0,1 до 100% с относительной ошибкой не более 10%.

Таким образом, область длин волн 2600–3100 нм, определенная экспериментальным путем, позволяет хорошо различать углеводо-

Табл. 6. Значения содержаний нефти в ГК, полученные различными методами

Концентрация нефти исходная, %	Концентрация нефти измеренная, %						
	ИКАР-3			Рефрактометр	КФК-3-01		
	по ГК-11В		по $n-C_9H_{20}$		365 нм	390 нм	Среднее
	по <i>D</i>	по λ_{max}		по n_D^{20}			
0,1	0,11		0,13	0,00	0,08	0,07	0,08
0,5	0,47		0,48	0,05	0,61	0,60	0,61
1	0,94		0,98	1,57	1,16	1,15	1,16
1	1,09	1,00	1,20				
5	5,33	4,90	6,28	5,14	7,92	7,85	7,89
10	10,58	11,03	11,51	14,38	14,51	14,59	14,55
25	25,44	23,28	27,33	27,95	31,71	32,39	32,05
50	50,90	53,92	52,85	52,52	56,26	57,69	56,98
70	69,90	72,30	71,66	71,24	90,86	91,59	91,23
100	99,73	96,81	101,61	96,02	93,26	93,88	93,57

Табл. 7. Относительные ошибки методов, %

Концентрация нефти исходная, %	Относительная ошибка						
	ИКАР-3			Рефрактометр	КФК-3-01		
	по ГК-11В		по $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$		365 нм	390 нм	Среднее
	по D	по λ_{max}		по n_D^{20}			
0,1	10,00		30,00	100,00	20,00	30,00	25,00
0,5	6,00		4,00	90,00	22,00	20,00	21,00
1	6,00		2,00	57,00	16,00	15,00	15,50
1	9,00	-	12,00				
5	6,60	2,00	15,60	2,80	58,40	57,00	57,70
10	5,80	10,30	10,10	43,80	45,10	45,90	45,50
25	1,76	6,88	9,32	11,80	26,84	29,56	28,20
50	1,80	7,84	5,70	5,04	12,52	15,38	13,95
70	0,14	3,29	2,37	1,77	29,80	30,84	30,32
100	0,27	3,19	1,61	3,98	6,74	6,12	6,43

родные смеси различного состава, в том числе нефть, газоконденсат и их смеси.

Предложена экспрессная методика определения содержания нефти в газоконденсате УГКМ. Метод ИК-спектроскопии в ближней области, являющийся быстрым и более точным, предпочтительнее методов рефрактометрии и фотометрии для определения содержания нефти в газоконденсате.

Использование оригинальной калибровки зависимости длины волны от концентрации

нефти в ГК позволяет также оценить содержание нефти в растворе сразу после измерения спектра раствора. Кроме того, оно позволяет оценить содержание нефти в газоконденсате по всему УГКМ, независимо от расположения скважины.

Установлено, что на способность фракции поглощать излучение в данной области сильно влияет состав. Ароматические углеводороды способствуют увеличению оптической плотности, а алканы и нафтены — уменьшению оптической плотности раствора.

Литература

1. Гордадзе Г. Н., Чахмачев В. А. Закономерности и прикладное значение изменения углеводородного состава конденсатов при разработке месторождений // Геология нефти и газа. — 1994. — №4. — С. 19–22.
2. Чахмачев В. А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем. — М.: Недра, 1983.
3. Гриценко А. И., Гриценко И. А., Юшкин В. В., Островская Т. Д. Научные основы прогноза фазового поведения пластовых газоконденсатных систем. — М.: Недра, 1995. — 432 с.
4. Томская Л. А., Макарова Н. П., Чернова О. Б., Бронзова И. А., Рябов В. Д. Исследование углеводородного состава нефтей методами ИК-спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Химия и технология топлив и масел. — 2008. — №4.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. — 590 с.

Методика химического анализа нефтезаводских шламов и нефтяных остатков.

Разделение шлама на компоненты и анализ водной фазы

Н. К. Зайцев, Д. О. Сидоренко, С. В. Мещеряков
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В процессе добычи, хранения и переработки нефти и в некоторых других технологических процессах в нефтегазовом комплексе образуются нефтешламы — устойчивые тройные системы, содержащие воду, углеводород и механические примеси. В России и странах Восточной Европы скопились значительные количества нефтешламов, их запасы в России продолжают увеличиваться. Для получения разрешения на проведение любых технологических операций с нефтешламами — хранение, транспортировку, переработку с целью извлечения полезных компонентов или утилизацию — необходима оценка класса их опасности, следовательно — химический анализ. Тем не менее к настоящему моменту в Российской Федерации нет ни одной методики химического анализа нефтешламов, которая была бы должным образом разработана, апробирована на различных типах нефтешламов и метрологически аттестована в установленном порядке. Задача создания методики химического анализа нефтешламов может трактоваться по-разному. Во-первых, возможно проведение брутто-анализа, например, путем сжигания шлама с последующим определением содержания углерода, азота и серы. Другой вариант — проведение экспресс-анализа, когда определяется только массовая концентрация углеводородной фазы в шламе. По-видимому, это вполне правомерные подходы, однако результаты таких анализов недостаточно информативны, так как не могут являться основой для разработки технологии переработки нефтешламов. Настоящая работа посвящена созданию методики, включающей разделение шлама на углеводородную часть, воду и механические примеси, после чего вода анализируется по методикам для сточной воды. Мы выполнили также анализ углеводородной фазы по методикам для углеводородного сырья, а механических примесей — по методикам для почвы, однако это будет изложено в следующей публикации. В работе над методикой использованы несколько образцов нефтешламов предприятий нефтегазового комплекса.

Экспериментальная часть

Для разделения шлама на составляющие части использованы следующие подходы: разделение на каркасном фильтре с пенополиуретановым наполнением с последующим отжимом фильтра, вакуумная фильтрация, при повышенной температуре, в том числе с разбавлением шлама органическим растворителем, а также реагентное разделение нефтешлама с использованием катионогенного и анионогенного поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для вакуумной фильтрации использовали колбу Бунзена емкостью 1 л с воронкой Бюхнера, снабженной металлической рубашкой для горячего фильтрования. В рубашку заливали воду заданной температуры. В качестве источника вакуума использовали форвакуумный насос, подключавшийся через предохранительную склянку Тищенко емкостью 0,5 л и систему кранов к отводу колбы Бунзена.

Фильтрование под вакуумом проводили по следующей методике. При включенном форвакуумном насосе краном подавали вакуум на колбу Бунзена и медленно выливали в воронку Бюхнера, снабженную соответствующим фильтром, предварительно перемешанный в механическом гомогенизаторе шлам в объеме, равном 100 мл. Время фильтрования определяли по окончанию видимого падения капель из воронки в колбу. После этого вакуум перекрывали и взвешивали колбу. Затем в рубашку воронки Бюхнера наливали воду (со средней температурой 80°C и снова подавали вакуум. Происходило дополнительное выделение фильтрата. После этого колбу повторно взвешивали. На воронке с фильтром оставалась масса механических примесей, пропитанных углеводородами. Колбу заменяли на сухую. Добавляли к осадку на фильтре 200 мл четыреххлористого углерода и слегка перемешивали стеклянной палочкой. После этого подавали вакуум на колбу Бунзена и фильтровали до прекращения выделения капель. Для выделения углеводородной фазы из фильтрата четыреххлористый углерод удаляли

отгонкой. Оставшийся на фильтре осадок сушили в сушильном шкафу при 50°C и прокачивали в муфельной печи при 400°C.

Для очистки пенополиуретановой губки от остатков углеводородной фазы после отжима использовали экстракцию в аппарате Сокслета гексаном, а затем четыреххлористым углеродом. После экстракции растворитель отгоняли, а остатки перегонки объединяли перед дальнейшим анализом.

Для реагентного разделения шлама использовали додецилсульфат натрия в качестве анионогенного ПАВ (АПАВ) и тетрабутиламмонийхлорид в качестве катионогенного ПАВ (КПАВ).

Поскольку при определении тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии водная фаза нефтешлама не должна содержать больших количеств органических веществ, для удаления остаточных их количеств применяли два различных варианта. В первом варианте водную фазу пропускали через небольшую колонку, заполненную активированным углем. Во втором варианте пробу воды объемом 50 мл помещали в реактор, описанный нами в [1], содержащий ксеноновую эксимерную лампу с длиной волны квазимонохроматического излучения 172 нм мощностью 50 Вт, и облучали в течение 15 минут при продуве воздуха с помощью тefлоновой трубки от аквариумного компрессора.

Для определения ионного состава водной фазы использовали анализатор жидкости (иономер) Эксперт-001, удельную электропроводность измеряли на кондуктометре Эксперт-002, содержание тяжелых металлов — на полярографе Экотест-ВА (Эконикс-Эксперт, Россия). Для определения фазового состава исходного шлама проводили пиролиз на приборе ТФН. Использовали реактивы марки «ч. д. а» или выше, бидистиллированную воду.

Результаты и их обсуждение

Среднее время вакуумного холодного фильтрования составило 3 мин, причем отделялась в основном водная фаза. Среднее время окончания горячего фильтрования и фильтрования с добавлением четыреххлористого углерода составило по 15 мин. Более длительные процессы горячего фильтрования и фильтрования с добавлением органического растворителя, возможно, связаны с постепенным разогревом и растворением осадка на фильтре, соответственно. Холодное фильтрование приводило к отжиму части водной фазы, горячее фильтрование — к дополнительному отжиму водной фазы. После добавления четыреххлористого углерода происходила эффективная фильтрация органической фазы через все фильтры, кроме фильтра «Владипор» — ацетилцеллюлозного фильтра с диаметром пор 0,22 мкм, через который органическая фаза вообще не проходила. В табл. 1 приведен материальный баланс продуктов разделения шлама методом вакуумного фильтрования через фильтры различной природы.

Большие потери могут быть связаны со следующими причинами:

- 1) сорбцией на фильтре (вода, углеводороды, коллоидная фракция мехпримесей) при однократном определении. При повторном определении потери могут быть снижены за счет насыщения материала фильтра.
- 2) испарением в ходе горячего фильтрования.
- 3) испарением водной фазы в вакуумную систему.
- 4) «Проскакиванием» частиц твердой фазы в фильтрат.

Для того чтобы установить природу потерь, степень извлечения фаз при фильтрации через разные фильтры сравнили с эффективностью

Табл. 1. Материальный баланс разделения шлама методом вакуумного фильтрования, горячего фильтрования и фильтрования с разбавлением органическим растворителем через фильтры различной природы

Тип фильтра	Бумажный «Синяя лента»	Нетканое полотно	Никелевая ткань	Дон-1	Владипор 0,22 мкм
Процесс					
Вода при холодной фильтрации	45,9	0	26,5	26,5	35,2
Вода при горячей фильтрации	2,04	2,0	3,1	1,0	0,5
Углеводороды	8,16	6,1	6,1	5,2	0
Механические примеси	24,3	34,7	35,2	40,8	44,9
Всего	80,4	42,8	70,9	73,5	80,6
Потери	19,6	57,2	29,1	26,5	19,4

Табл. 2. Степень извлечения фаз нефтешламов при фильтрации через различные фильтры

Тип фильтра	Отделено, %, относительно ТФН			Примечание
	Механические примеси	Вода	Углеводороды	
Бумажный «Синяя лента»	49,4	100	97,6	Наблюдается полимеризация углеводородной фазы
Нетканое полотно	27,7	4,6	72,6	
Никелевая ткань	27,0	67,9	73,6	В фильтрате содержатся частицы твердой фазы
Дон-1	15,0	63,3	60,7	Органическая фаза не фильтруется
Владипор 0,22 мкм	6,5	83,9	0	

разделения на приборе ТФН. Результаты определения фазового состава на приборе ТФН: углеводород — 8,4%, вода — 43,6%, механические примеси — 48%. Степень извлечения каждой из фаз при фильтрации через различные фильтры относительно степени извлечения на ТФН приведена в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наиболее эффективным из изученных фильтров оказывается бумажный фильтр «Синяя лента». Из табл. 2 также видно, что наибольшие потери наблюдаются при извлечении механических примесей. Поскольку температура прокаливания механических примесей в муфельной печи выше, чем в приборе ТФН, в муфельной печи разлагаются гидратированные формы, гидрокарбонаты и карбонаты, а также выгорают остатки тяжелых углеводородов. Во всяком случае, у нас нет оснований предполагать, что в процессе разделения шлама с фильтрацией через бумажный фильтр происходит заметная потеря нелетучих неорганических компонентов.

Разделение шлама с помощью фильтрации на каркасном фильтре с пенополиуретановым наполнением с последующим отжимом фильтра, а также реагентное разделение с помощью поверхностно-активных веществ и задания определенного значения рН в целом не оправдали себя как возможный способ пробоподготовки для анализа шламов. Кратко остановимся на полученных результатах.

Разделение шлама с помощью фильтрации на каркасном фильтре с пенополиуретановым наполнением с последующим отжимом фильтра заключается в пропускании жидкого шлама через фильтр. При этом водная фаза проходит сквозь фильтр, а углеводородная фаза и значительная часть механических примесей остаются на пенополиуретане. При отжиме происходит выделение остатков водной фазы, а затем отжимаются углеводороды. При этом отжим эффективен только для шламов с жидкой и невязкой

углеводородной фазой. Экстракция гексаном в аппарате Сокслета заняла три рабочих дня, и дальнейшие опыты в этом направлении были прекращены за нецелесообразностью.

Идея реагентного разделения углеводородной фазы и механических примесей заключалась в том, что электрический потенциал поверхности микрофазы зависит от рН (см., например, [2, 3]. Если величина рН больше величины рН изоэлектрической точки механических примесей, механические примеси имеют отрицательный заряд, а если ниже — то положительный. С другой стороны, растворение соли, содержащей один гидрофобный, а другой гидрофильный ион приводит к возникновению значительной межфазной разности гальвано-потенциалов на границе раздела фаз вода — масло [4,5], причем органическая фаза приобретает потенциал, по знаку совпадающий с зарядом гидрофобного иона. Таким образом, в присутствии анионогенного ПАВ в щелочной среде и механическая фаза и углеводородная фаза имеют отрицательный потенциал относительно водной фазы, и можно ожидать, что кулоновские силы будут способствовать их разделению. Аналогично в кислой среде в присутствии катионогенного ПАВ и механические примеси, и углеводородная фаза будут иметь положительный потенциал, что также в принципе может быть физико-химической основой для их разделения.

Для проверки возможности такого разделения к 100 мл шлама приливали 100 мл 0,1 М Na_2CO_3 , 10 мл 5%-го раствора додецилсульфата натрия и встряхивали. Спустя 30 мин наблюдалось расслоение системы на 3 четко выраженные фазы (нефть — вода — механические примеси). Однако в дальнейшем происходит исчезновение одной из фаз, система становится двухфазной. По-видимому, происходит адсорбция ПАВ на мехпримесях и разделение прекращается.

Аналогично к 100 мл нефтешлама приливали 100 мл 2%-го раствора тетрабутиламмония хло-

Табл. 3. Значения концентраций ионов в водной фазе, выделенной из нефтешлама, измеренные методом потенциометрии

Ион	Содержание, мг/л, ±10%	ПДК, мг/л, для водоемов [6]	
		хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	рыбохозяйственного назначения
pH	7,2	6–9	
Na ⁺	57,8	200	120
F ⁻	0,2	1,5	–
Cl ⁻	25,6	–	11900 (для морских)
Ca ⁺²	67,1	–	180
K ⁺	35,4	–	10
NO ₃ ⁻	30,6	45	40
SO ₄ ⁻²	50,3	1,9	3500 (для морских)
HCO ₃ ⁻	115,9	30	–

рида и 5 мл концентрированной соляной кислоты и встряхивали. Спустя 30 мин наблюдали расслоение системы на 3 четко выраженные фазы, сохраняющиеся с течением времени. Однако при этом происходит выделение сероводорода (по запаху) после добавления кислоты. Следовательно, химический состав шлама искажается, и реagentный метод разделения непригоден для пробоподготовки.

Таким образом, из испытанных нами методов разделения шлама оптимальным оказывается метод вакуумного фильтрования, в том числе с разбавлением осадка органическим растворителем.

Водная составляющая нефтяного шлама требует не меньше внимания, чем углеводородная, так как вода, образованная в результате разложения нефтяного шлама, составляет большую часть его массы и экологическая опасность этой воды неизвестна.

Значение ХПК водной фазы после вакуумного фильтрования было равно 419,6 мг О/л, а после фильтрования на колонке с активированным углем — 202,5 мг О/л. При обработке на эксимерной лампе значение ХПК в течение 15 мин уменьшается до величины менее 36,5 мг/л, что сопровождается обесцвечиванием водной фазы. Определение ионного состава воды проводили после фильтрования через ак-

тивированный уголь. Результаты определения приведены в табл. 3.

Содержание тяжелых металлов было измерено методом инверсионной вольтамперометрии по методике [7] после доочистки водной фазы нефтешлама на эксимерной лампе. Результаты приведены в табл. 4.

Измерения удельной электрической проводимости показали 1626 мкСм/см, что соответствует общей минерализации в пересчете на хлорид натрия 834 мг/л (с точностью 10%). Значение ПДК составляет 1000 мг/л.

Содержание железа было определено фенантролиновым методом по ГОСТ. Концентрация железа в водной фазе составила 0,15 мг/л, что меньше, чем ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, но превышает ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения. Результаты определения содержания ионов показывают, что соблюдаются значения ПДК как для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, так и для водоемов рыбохозяйственного назначения. Содержание всех определенных тяжелых металлов, кроме кадмия, превышает значения ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения, следовательно, шламовая вода не может быть возвращена в эти водоемы без дополнительной очистки.

Табл. 4. Результаты определения содержания тяжелых металлов

Ион	Содержание, мкг/л, ±10%	ПДК, мкг/л для водоемов [6]	
		хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения	рыбохозяйственного назначения
Cu ⁺²	37,0	1000	1,0
Pb ⁺²	18	30,0	10,0
Zn ⁺²	20	1,0	11900 (для морских)
Cd ⁺²	<0,1	?	0,1

Таким образом, подобрана оптимизированная методика разделения нефтезаводских шламов на водную и углеводородную фазы и

механические примеси. Проведено определение ионного и микроэлементного составов водной фазы.

Литература

1. Braun A. M., Grichetschkina M. V., Zaitsev N. K. // Toxicological and Environmental Chemistry. — 1996. — V. 53. — P. 143.
2. Колбасов Д. В., Гозлих Р., Зайцев Н. К. // Химия высоких энергий. — 1992. — Т. 26. — С. 531.
3. Malkin Ya. N., Shatalov I. A., Zavarin I. S., Zaitsev N. K. // Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry. — 1996. — V. 94. — P. 63.
4. Kuzmin M. G., Zaitsev N. K. In: The interface structure and electrochemical processes at the boundary between two immiscible liquids. Ed. V. E. Kazarinov, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987. — З. 207–244.
5. Кузьмин М. Г., Зайцев Н. К. Итоги науки и техники, сер. Электрохимия. В сб. под ред В. Е. Казаринова. — М.: ВИНТИ, 1988. — С. 248.
6. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. Рос. Регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России, 1998.
7. Сборник методик выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта. Массовой концентрации формальдегида, ацетальдегида, метанола и диэтиленгликоля методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». Разработчик ООО «Эконикс-Эксперт».
8. Вода природная, питьевая, сточная. Метод определения массовой концентрации железа фотометрический. ГОСТ.

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.

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.