

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№5⁽⁶⁴⁾ 2009

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

К 10-ЛЕТИЮ КАФЕДРЫ ГАЗОХИМИИ РГУ НЕФТИ И ГАЗА ИМ. И. М. ГУБКИНА

А. Л. Лapidус, И. А. Голубева, И. Ф. Крылов, Ф. Г. Жагфаров

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНОГО ГАЗА В ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ.....3

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

И. Г. Яценко

ПАРАФИНИСТЫЕ И МАЛОПАРАФИНИСТЫЕ НЕФТИ —
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ
И ВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ИХ СВОЙСТВ.....7

ЭКОЛОГИЯ

И. О. Сочнева

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ
ПОИСКОВО-ОЦЕНОЧНЫХ РАБОТ
В ОБСКОЙ И ТАЗОВСКОЙ ГУБАХ..... 17

ИССЛЕДОВАНИЯ

О. В. Угрюмов, О. А. Варнавская, Г. В. Романов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ
СВОЙСТВ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ФОСФОРАЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ
НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ 22

П. А. Гущин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПЛАЗМЕ СВЧ-РАЗРЯДА..... 27

В. П. Томин, В. И. Парашенко, О. Ю. Мозилина

УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ
НЕФТЕПРОДУКТ — ВОДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ
ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО ФАКТОРА 31

А. Г. Глухенький

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСАДКИ «К»
НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ,
ПРОЦЕССЫ ОСУШКИ ГАЗА И КОРРОЗИЮ ОБОРУДОВАНИЯ
НА ПРИМЕРЕ УКПГ-7 МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕДВЕЖЬЕ..... 33

С. Е. Шуляка, Т. В. Бухаркина,
С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ *n*-КСИЛОЛА
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ
СТЕАРАТА КОБАЛЬТА 37

ОБОРУДОВАНИЕ

В. А. Наумов, В. В. Панов

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАБОТЫ УСТАНОВОК
РАЗДЕЛЕНИЯ И ОСУШКИ ВОЗДУХА
ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ИХ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ..... 43

В. В. Ермолаев

ОХЛАДИТЕЛЬ ПАРА С ВПРЫскиВАЕМОЙ ВОДОЙ
НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ
ДЛЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ 47

Р. Б. Шигапова, К. И. Архипов

ПРИМЕНЕНИЕ ВИНТОВЫХ ШТАНГОВЫХ УСТАНОВОК
ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ПОВЫШЕНИИ
ПЛАСТОВОГО ДАВЛЕНИЯ В ОАО «ТАТОЙЛГАЗ»..... 55

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

А. Ю. Прокопенко

ПРОГНОЗ ОБЪЕМОВ КАПИТАЛЬНОГО РЕМОНТА
ЛИНЕЙНОЙ ЧАСТИ МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ
ГАЗОТРАНСПОРТНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ..... 58

Директор по информации
Н. П. ШАПОВА

Редактор
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка
В. В. ЗЕМСКОВ

Подготовка материалов
Т. С. ГРОМОВА

Ответственный секретарь
О. В. ЛЮБИМЕНКО

Адрес редакции:
111116, Москва,
ул. Авиамоторная, 6
Тел./факс: (495) 361-11-95
e-mail: oilgas@gubkin.ru,
tng98@list.ru

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

№5⁽⁶⁴⁾ 2009

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

Основные направления переработки природного газа в химические продукты

А. Л. Лapidус, И. А. Голубева, И. Ф. Крылов, Ф. Г. Жагфаров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В настоящее время все природные углеводородные газы проходят два этапа первичной переработки:

- подготовку газа к переработке, включающую их очистку от механических примесей, от нежелательных химических соединений, в первую очередь кислого характера, и осушку. При очистке газов от химических примесей используются различные сорбционные (абсорбционные, адсорбционные, хемосорбционные), каталитические (гидрирование, гидролиз, окисление) и мембранные методы очистки. После извлечения сероводорода его перерабатывают в элементарную серу методом Клауса. Осушка газа может быть осуществлена различными методами: прямым охлаждением, абсорбцией, адсорбцией или их комбинированием;

- разделение газов, начинающееся с отделения взвешенной жидкости низкотемпературной сепарацией, извлечения жидких углеводородных компонентов компрессионным методом и масляной абсорбцией, а также различными низкотемпературными методами (низкотемпературная абсорбция — НТА, низкотемпературная конденсация — НТК, низкотемпературная ректификация — НТР, низкотемпературная адсорбция — НТ-адсорбция), приводящими к получению нестабильного газового бензина и рефлюкса — сырья для получения сжиженных газов и индивидуальных углеводородов.

Следующие этапы физической переработки углеводородных газов — разделение углеводородных газов до индивидуальных углеводородов и выделения гелия, главным образом криогенным способом с последующим концентрированием и ожижением, а также стабилизация газового бензина и газового конденсата, выносимого газом из скважины.

Эти процессы дают возможность получить товарные продукты, отвечающие необходимым требованиям. В результате первичной переработки природных углеводородных газов получают товарный газ, топлива (автомобильный бензин, дизельное и котельное топливо), стабильный газовый конденсат, сжиженный газ, газовую серу, одорант, теуглерод, гелий, выделяют индивидуальные углеводороды для дальнейшей переработки.

Однако в настоящее время использование полезных компонентов газа в нашей стране не отвечает потенциальным возможностям сырьевой базы и не соответствует мировой практике. Поэтому концепция переработки газового сырья принципиальным образом пересматривается с учетом возможных направлений его химической переработки на основе анализа состояния эксплуатации и загрузки действующих мощностей по переработке газовых ресурсов и газоконденсатного сырья в России.

Выделяемые из газа углеводороды являются ценным сырьем для производства различных химических продуктов. Химическая переработка природных газов дает возможность получить широкий круг ценных продуктов: моторных топлив, медицинских и сельскохозяйственных препаратов, полимерных материалов, продуктов крупнотоннажного производства, таких как метанол, аммиак, ацетилен, галогенпроизводные. В свою очередь, на базе аммиака, метанола, ацетилена производятся десятки химических соединений: карбамид, формальдегид, карбамидно-формальдегидные смолы, высокооктановые компоненты бензинов; метилтретбутиловый эфир, меламина и смолы на его основе, азотные удобрения.

Таким образом, проблема комплексной химической переработки природного газа, предусматривающая квалифицированное использование всех его компонентов, весьма актуальна.

Наиболее важное практическое использование химической переработки природных газов имеют два направления.

1. Термические и термокatalитические превращения компонентов природных газов. Это процессы пиролиза и дегидрирования, приводящие к образованию ненасыщенных углеводородов — ацетилена, олефинов, диенов, которые широко применяются для производства различных высокомолекулярных соединений и кислородсодержащих продуктов. Новый разрабатываемый процесс в рамках этого направления — получение ароматических углеводородов из компонентов газа C_3-C_4 .

2. Окислительные превращения легких углеводородов — компонентов природных газов,

прежде всего конверсия метана в синтез-газ и получение на его основе таких важных химических продуктов, как метанол, формальдегид, диметиловый эфир, уксусная кислота и другие карбоновые кислоты, алифатические спирты, синтетические углеводороды. Это направление включает в себя также новый процесс — окислительная димеризация метана в этилен.

Разработки новых промышленных технологий термических и термokatалитических превращений компонентов природных газов были направлены на разработку технологии пиролиза в присутствии гетерогенных катализаторов (каталитический пиролиз) и иницилирующих добавок; создание новых видов пиролиза — гидропиролиза, оксипиролиза и пиролиза в расплаве металлов и их солей; электрокрекинга, пиролиза в плазме. К сожалению, успехи в этих направлениях достигнуты лишь в масштабах укрупненных лабораторных и пилотных, но не промышленных установок.

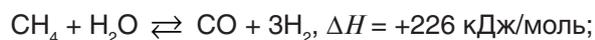
Большой интерес представляет одностадийный каталитический синтез ароматических углеводородов из алканов C_2-C_5 — компонентов природного газа. Этот путь получения соединений ароматического ряда — ценных полупродуктов для производства полимеров, синтетических волокон, красителей и фармацевтических препаратов — является альтернативой процессу каталитического риформинга нефтяных фракций. Исследования каталитических превращений низкомолекулярных парафиновых углеводородов в последние годы интенсивно ведутся во многих научных центрах как у нас, так и за рубежом. Работы, проведенные под руководством А. Л. Лapidуса, выявили наиболее перспективные каталитические системы — цеолиты семейства пентасила.

Окислительные превращения низших парафиновых углеводородов с учетом сложности и невысокой селективности их прямого окисления, направлены на получение ценных химических продуктов на основе синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода в различных пропорциях), получаемого конверсией метана.

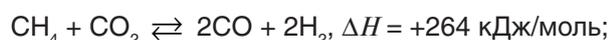
Производство синтез-газа

Основными современными методами получения синтез-газа из метана являются следующие:

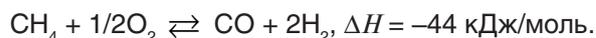
1. Паровая конверсия:



2. Углекислотная конверсия:



3. Парциальное окисление:



Новым направлением является совмещение эндотермических процессов (1 и 2) с экзотермической реакцией окисления метана.

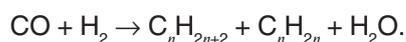
Наиболее перспективными технологиями производства синтез-газа в настоящее время считаются так называемый Тандем-процесс — двухступенчатая парокислородная конверсия природного газа в двух трубчатых реакторах, а для крупнотоннажных производств — автотермичный риформинг (ATR) в реакторе, в котором частичное сжигание сырья сопровождается термической и каталитической паровой конверсией сырья. Последний процесс дает возможность оптимизировать состав синтез-газа с учетом его дальнейшей переработки в жидкие углеводороды, метанол или диметиловый эфир. Разработаны и внедряются мембранные методы регулирования соотношения $CO:H_2$ в синтез-газе с применением избирательно проницаемых для водорода полимерных мембран.

В России в НПО «Энергомаш» им. В. П. Глушко совместно с ИНХС РАН и НИФХИ им. Л. Я. Карпова разработана технология получения синтез-газа с использованием жидкостно-реактивных ракетных двигателей. Этот процесс требует применения технически чистого кислорода и повышенного давления, но позволяет обеспечить высокую производительность, меньшие габариты реактора, его массу, расход металла и капиталоемкость по сравнению с другими технологиями получения синтез-газа. ИНХС РАН и ИВТ РАН предложен процесс получения из метана синтез-газа в дизельном двигателе. В РНЦ «Курчатовский институт» выполнен комплекс исследований по конверсии метана в синтез-газ в плазме и стационарном микроволновом разряде.

Процесс Фишера—Тропша

Процесс получения углеводородов на основе оксида углерода и водорода на железных и кобальтовых катализаторах разработан задолго до эпохи появления дешевой нефти — в 1923 г. — Фишером и Тропшем. Первые промышленные установки были введены в эксплуатацию в Германии. С появлением на мировом рынке дешевой нефти получение искусственного топлива почти повсеместно было прекращено. В последнее время интерес к этому процессу возрос во многих странах, в том числе и в России.

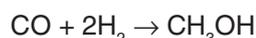
Основное направление процесса можно представить схемой:



Весьма важными факторами для развития этого процесса являются повышение производительности установок синтеза СЖУ, селективности процесса по жидким углеводородам, а также увеличение октанового числа бензиновой и цетанового – дизельной фракций. Для этого процесса увеличение производительности установок в первую очередь связано с повышением активности катализаторов и улучшением теплосъема. Разработкой новых эффективных катализаторов для этого процесса успешно занимаются ученые ИХФ РАН и кафедры газохимии РГУ нефти и газа под руководством член-корр. РАН А. Л. Лapidуса.

Производство метанола и химических продуктов на его основе

Метанол — ценный крупнотоннажный продукт, находящий широкое применение в различных отраслях промышленности. Объем потребления метанола в мире непрерывно возрастает. В настоящее время его мировое производство превышает 40 млн т/год. Практически единственным промышленным методом производства метанола в настоящее время является получение его из синтез-газа по реакции

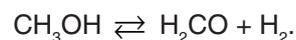


Синтез метанола — процесс, хорошо освоенный в промышленности, однако в конце 70-х годов открылись новые перспективы в совершенствовании технологии, когда были разработаны медьсодержащие катализаторы, эффективные при низком давлении. В результате сегодня почти на всех производствах синтез метанола проводят при давлениях 50–100 атм.

Потребителями метанола являются производства формальдегида, мономеров (например, метилметакрилата и диметилтерефталата), метилтретбутилового эфира (МТБЭ), диметилового эфира (ДМЭ), уксусной кислоты. Метанол широко используется как растворитель и экстрагент, разработан процесс производства бензина из метанола. Проводятся опытно-промышленные работы по переработке метанола в олефины, олигомеризация и гидрирование которых дают возможность организовать производство моторных топлив.

Новым направлением производства формальдегида взамен промышленному процессу окислительной конверсии метанола является

разработанный фирмой «Mitsubishi Gas» процесс дегидрирования метанола на медьцинкселеновом катализаторе при 600°C:

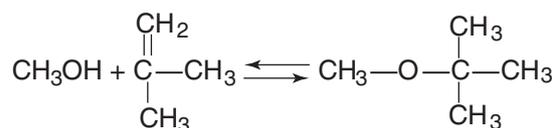


Процесс дегидрирования метанола пока не реализован в промышленности, однако он является очень перспективным, так как позволяет получать не содержащий воды формальдегид и водород. Кроме того, образующуюся в процессе метанолформальдегидную смесь можно перерабатывать без разделения. Поэтому в настоящее время интенсивно ведутся научные исследования по поиску эффективных каталитических систем для этого процесса.

ДМЭ, рассматриваемый как перспективное экологически чистое дизельное топливо, получают в три стадии: производство из природного газа синтез-газа, затем — метанола, на третьей стадии — дегидратацией метанола получают диметиловый эфир. Такой трехстадийный процесс сложен и дорог, но показана принципиальная возможность получения ДМЭ из синтез-газа в одну стадию в мягких условиях и с высокой селективностью по эфиру. ДМЭ является перспективным сырьем для получения водородсодержащего газа для питания топливных элементов (ТЭ). В настоящее время объектом интенсивных исследований стало изучение каталитических методов получения водорода из ДМЭ для получения и применения его непосредственно в двигателях автомобилей.

Получение метилтретбутилового эфира (МТБЭ)

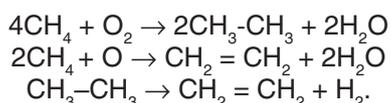
Важное место среди новых процессов переработки метанола, реализованных в промышленности, занимает производство метилтретбутилового эфира (МТБЭ). Его используют в качестве высокооктанового компонента моторных топлив. МТБЭ получают из метанола и изобутилена по реакции



С учетом ограниченности ресурсов изобутилена разработан также процесс получения метилтретамилового эфира (МТАЭ) из изоамиленов и метанола. Октановое число МТАЭ на 6 пунктов ниже, чем МТБЭ, но вовлечение изоамиленов позволяет расширить производство высокооктановых компонентов бензина.

Окислительная димеризация метана (ОДМ)

Это направление дает возможность осуществить химическую переработку природного газа с образованием этилена и этана, минуя стадию получения синтез-газа. Основными реакциями ОДМ, приводящими к образованию целевых продуктов, являются следующие:



Протекание реакции осложняется значительным неселективным расходом метана на образование оксидов углерода. Поэтому важной научной и практической задачей, стоящей перед исследователями, является разработка новых доступных, стабильных катализаторов, обеспечивающих высокую селективность по этану и этилену при достаточно высокой конверсии метана. Эффективные каталитические системы для этого процесса с успехом разрабатывают во ВНИИОС (В. А. Меньшов), в ИОХ РАН (Н. Я. Усачев), в РГУ нефти и газа (А. Г. Дедов, А. С. Локтев).

Большой интерес представляет также переработка низших ненасыщенных углеводородов, получаемых при пиролизе или дегидрировании углеводородов природных газов, в полимерные материалы: полиолефины и пластмассы на их основе, синтетические каучуки.

Мы остановились только на разработках газохимических промышленных технологий переработки углеводородных компонентов природных газов, за последние годы многое сделано по разработке рациональных технологий переработки сероводорода, меркаптанов, диоксида углерода, использованию гелия.

Уже сейчас на ряде газоперерабатывающих заводов рассматриваются перспективные направления химической переработки газового и газоконденсатного сырья с получением ценных продуктов.

Развитие газохимических производств позволяет получить разнообразную химическую продукцию, находящую широкое применение в ряде отраслей промышленности: машиностроении и автомобилестроении, строительстве, электронике, а также медицине, сельскохозяйственных комплексах, производстве бытовых товаров.

Литература

1. Современные тенденции в развитии газохимии. Труды Московского семинара по газохимии 2006–2007 г. Выпуск 4. / Под ред. А. И. Владимирова, А. Л. Лapidуса, — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2008. — 316 с.
2. Лapidус А. Л., Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г. Газохимия. — М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. — 446 с.
3. Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998. — 361 с.
4. Шелдон Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа. — М.: Химия, 1987. — 248 с.
5. Брагинский О. Б. Нефтегазовый комплекс мира. — М.: Нефть и газ, 2006. — 636 с.

*Редколлегия журнала
«Технологии нефти и газа» сердечно поздравляет коллектив
кафедры газохимии РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина!
с 10-летним юбилеем!*

*Желаем доброго здоровья, мира и благополучия
во всех ваших делах,
успехов и новых творческих свершений.*

Парафинистые и малопарафинистые нефти — закономерности пространственных и временных изменений их свойств

И. Г. Яценко
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Введение

Трудноизвлекаемые нефти определяются достаточно большим числом физико-химических характеристик нефтей, и одним из факторов отнесения нефтей к трудноизвлекаемым среди химических свойств является высокое содержание парафинов. Известно, в России в 2006 г. добыто 480 млн т нефти, из них — более 70% составляют парафинистые и высокопарафинистые нефти. Постоянное увеличение в общем объеме добываемой нефти доли парафинистой и высокопарафинистой нефти ставит перед нефтяниками ряд сложнейших проблем [1].

Отложения парафинов в призабойной зоне пласта и на поверхности нефтепромыслового оборудования является одним из серьезных осложнений при эксплуатации скважин и трубопроводного транспорта [2, 3]. Парафиновые отложения снижают фильтрационные характеристики пласта, закупоривают поры, уменьшают полезное сечение насосно-компрессорных труб и, как следствие, значительно осложняют добычу и транспортировку нефти, увеличивают расход электроэнергии при механизированном способе добычи, приводят к повышенному износу оборудования.

В данном обзоре рассматриваются нефти с разным содержанием парафинов — малопарафинистые (МПН) и парафинистые (ПН) с целью изучения и сравнения закономерностей географических, глубинных и временных изменений физико-химических свойств этих нефтей, т. к. в решении задач нефтепоисковой геологии, оптимизации процессов добычи и путей транспортировки таких нефтей эти знания приобретают большое значение [1–6].

Основу проведения исследований закономерностей пространственных и временных изменений свойств малопарафинистых и парафинистых нефтей составила созданная в Институте химии нефти СО РАН глобальная база данных (БД) по физико-химическим свойствам нефтей, включающая описания более 18200 образцов [7–9].

Классификация нефтей по содержанию парафинов

Вследствие пространственного характера информации о свойствах нефтей исследования закономерностей распределения малопарафинистых и парафинистых нефтей и изменения их свойств в зависимости от местоположения, глубины залегания и возраста нефтевещающих пород проведены с использованием геостатистического подхода [7], основанного на сочетании методов статистического и пространственного анализов. Пространственный анализ, основанный на применении картографических материалов, осуществляется с использованием средств геоинформационных систем и ГИС-технологий [7, 9]. При этом картографические материалы используются как для проведения пространственного анализа данных, так и для картографического отображения результатов анализа.

В зарубежной и отечественной литературе нет единых определений и количественных граничных значений таких понятий, как малопарафинистая и высокопарафинистая нефть, а следовательно, не существует и единой общепринятой классификации нефтей по содержанию парафинов, хотя данная характеристика является важным классификационным признаком при отнесении образцов нефтей к трудноизвлекаемым. Для проведения статистического анализа свойств нефтей с различным содержанием парафинов и для отображения на цифровых картах статистических характеристик необходимо классифицировать нефти по содержанию в них парафинов. Этим целям соответствует разработанная авторами классификация нефтей по содержанию парафинов (табл. 1) на основе информации из БД. Классификация будет использоваться далее в анализе закономерностей изменения свойств нефтей.

На рис. 1 в качестве примера приведены гистограммы распределения нефтей из месторождений мира по содержанию в нефтях парафинов путем анализа из БД соответственно около 6744 образцов нефтей по предложенной

Табл. 1. Классификация нефтей по содержанию парафинов

Класс нефти	Пределы изменения классификационных интервалов
Малопарафинистая	< 1,5
Среднепарафинистая	1,5–6
Парафинистая:	
умеренно парафинистая	6–10
высокопарафинистая	10–20
сверхвысокопарафинистая	более 20

классификации. На рис. 1 видно, что чуть более половины (почти 55%) от всей выборки составляют среднепарафинистые нефти. Распределение количества нефтей в классе парафинистых нефтей по подклассам следующее — умеренно парафинистые нефти (содержание от 6 до 10%) составляют около 51% от всей выборки ПН, высокопарафинистые нефти (от 10 до 20%) — около 31% и сверхвысокопарафинистые — чуть более 18%.

На рис. 2 представлено распределение нефтей с различным содержанием парафинов по их запасам на основе информации из БД. Как можно заметить, распределение нефтей по запасам (рис. 2) практически совпадает с распределением нефтей по содержанию парафинов (рис. 1, б), а именно по объему запасов выделяются среднепарафинистые нефти, так же как и при распределении количества образцов подобных нефтей. По сравнению с запасами среднепарафинистых нефтей запасов МПН более чем в 2 раза меньше, а парафинистых нефтей — в 3 раза.

Таким образом, здесь представлена разработанная классификация нефтей по содержанию парафинов, которая будет использована далее при анализе свойств рассматриваемых нефтей.

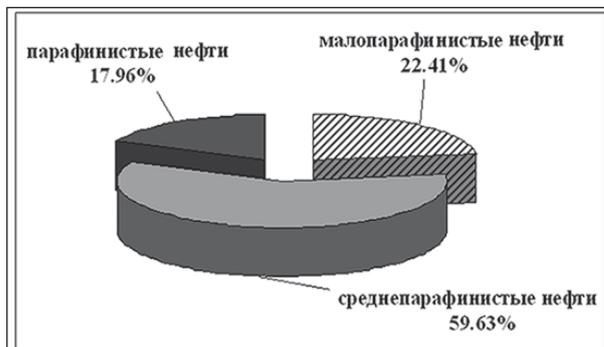


Рис. 2. Распределение различных по содержанию парафинов нефтей по их запасам

Показано распределение количества нефтей по классам и подклассам в соответствии с классификацией табл. 1 и распределение малопарафинистых, среднепарафинистых и парафинистых нефтей по их запасам.

Анализ пространственного распределения нефтей по содержанию парафинов

Рассмотрим закономерности пространственного распределения парафинистых и малопарафинистых нефтей.

Основой для проведения исследований парафинистых нефтей послужила информация из БД объемом около 2000 образцов из 669 месторождений на территориях 50 нефтегазовых бассейнов (НГБ), из которых основное их количество приходится на Евразию и менее 1% ПН — на территории Америки и Африки. На рис. 3 изображены бассейны с парафинистыми нефтями, где видно, что 43 НГБ — евразийские, 4 бассейна — в Африке и 3 — в Америке. Информация об этих бассейнах и количествах месторождений с ПН представлена в табл. 2, где в качестве среднебассейнового значения содержания парафинов использовано среднеарифметическое значение.

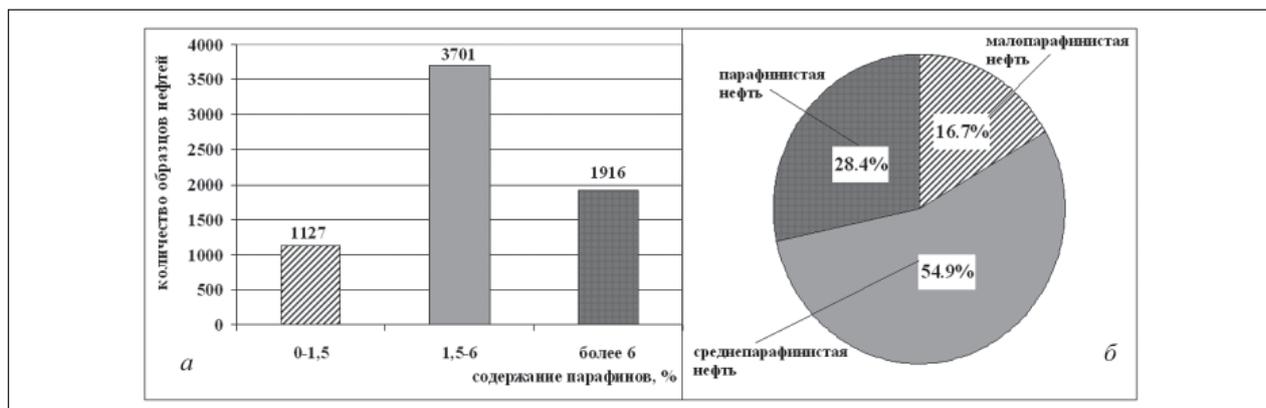


Рис. 1. Распределение нефтей мира по содержанию парафинов согласно классификации табл. 1



Рис. 3. Распределение нефтегазоносных бассейнов с парафинистыми нефтями на территории континентов

Табл. 2. Распределение парафинистых нефтей по нефтегазоносным бассейнам мира

Нефтегазоносный бассейн	Объем выборки из БД	Количество образцов ПН в бассейне	Количество месторождений с ПН	Средне-бассейновое содержание в нефти парафинов, %
1	2	3	4	5
Амударьинский	643	8	7	5,34
Анадырско-Наваринский	10	6	2	17,85
Англо-Парижский	5	1	1	4,87
Андалузско-Предрифский	20	1	1	6,40
Ассамский	26	11	2	9,81
Афгано-Таджикский	232	45	13	6,01
Балтийский	58	12	12	5,93
Венский	60	3	3	3,69
Волго-Уральский	3377	291	131	4,47
Восточно-Гобийский	26	26	1	16,65
Вунг-Тау	224	214	3	22,27
Гвинейского залива	95	1	1	7,28
Джунгарский	20	4	2	3,86
Днепровско-Припятский	672	57	27	4,55
Енисейско-Анабарский	69	1	1	1,92
Западно-Сибирский	3433	299	125	4,42
Камбейский	49	16	6	12,0
Карпатский	387	116	29	7,45
Лено-Вилуйский	154	40	7	8,27
Лено-Тунгусский	774	3	3	1,22
Мексиканского залива	210	1	1	6,60
Ордосский	1	1	1	10,83
Охотский	365	8	6	1,71
Паннонский	125	17	15	6,87
Персидского залива	236	4	4	3,74
Предальпийский	14	1	1	6,00
Предкарпатско-Балканский	66	23	23	6,35
Предненьшанский	5	4	3	9,14
Прикаспийский	793	34	24	2,58
Рейнский	9	1	1	7,10
Реконкаву	7	3	3	18,00

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5
Саравакский	12	1	1	7,50
Сахаро-Ливийский	205	1	1	4,08
Северо-Кавказский	1554	362	95	10,76
Северо-Предкарпатский	10	3	3	5,72
Серджи-Алагоас	7	3	3	15,00
Сунляо	13	5	2	15,68
Суэцкого залива	77	7	4	4,79
Сычуаньский	10	1	1	13,10
Тамцакско-Хайларский	13	13	1	17,51
Таримский	51	2	2	8,61
Тимано-Печорский	597	77	23	6,38
Тургайский	37	4	3	12,05
Фанг	4	4	2	16,00
Ферганский	216	72	22	7,37
Центрально-Европейский	147	4	4	4,86
Центрально-Иранский	3	1	1	10,00
Южно-Каспийский	480	90	34	5,05
Южно-Лусонский	2	1	1	8,10
Южно-Тургайский	24	15	4	13,23

Как видно из табл. 2, самыми парафинистыми являются нефти бассейна Вунг-Тау (Вьетнам), которые по среднему значению содержания парафинов относятся по классификации табл. 1 к классу сверхвысокопарафинистых нефтей (более 20%). Отличаются нефти высоким содержанием парафинов из Реконкаву (Бразилия), Анадырско-Наваринского (Россия) и Тамцакско-Хайларского (Монголия-Китай) бассейнов, по среднебассейновому значению содержания парафинов нефти этих бассейнов относятся к классу высокопарафинистых нефтей, к этому же классу относятся нефти еще 11 бассейнов. Следует отметить некоторые сходства залегания ПН в эти бассейнах — глубина залегания нефтеносных пластов в основном до 2000 м (кроме нефтей Вунг-Тау — там парафинистые нефти имеют глубину до 5000 м) и возраст отложений

приурочен в основном к кайнозойским и мезозойским складчатостям. Количество бассейнов в среднем с умеренно парафинистыми нефтями 17. Таким образом, количество НГБ в среднем с парафинистыми нефтями составляет 18,9% от общего числа бассейнов в БД, что примерно соответствует и общему объему запасов парафинистых нефтей на рис. 2.

На рис. 4 представлено распределение парафинистых нефтей по странам в соответствии с запасами ПН в этих странах. Как видно из рис. 4, лидирующее положение по запасам парафинистых нефтей занимает Россия, на территории которой есть такие уникальные по своим запасам месторождения (более 300 млн т нефти), как Ромашкинское (Волго-Уральский НГБ), Усинское (Тимано-Печорский НГБ) и Советское (Западно-Сибирский НГБ), много крупных месторождений (запасы от 30 до 300 млн т) – Салымское, Ватъеганское, Тазовское, Фестивальное, Быстринское, Западно-Лугинецкое, Рыбальное, Якушкинское и т. д. Китай также отличается большими запасами парафинистых нефтей, следует отметить месторождения Дацин (бассейн Сунляо), Луннойсы (Сычуаньский НГБ) и Яэрся (Преднаньшанский НГБ). В Казахстане выделяются по своим запасам месторождения Тенгиз, Карачаганак, Кенкияк и Кенбай. Кроме Бразилии и Египта, большинство стран на рис. 4 расположены в Евразии.



Рис. 4. Распределение парафинистых нефтей по запасам

Рассмотрим закономерности пространственного распределения малопарафинистых нефтей. Как было определено выше, МПН считаются

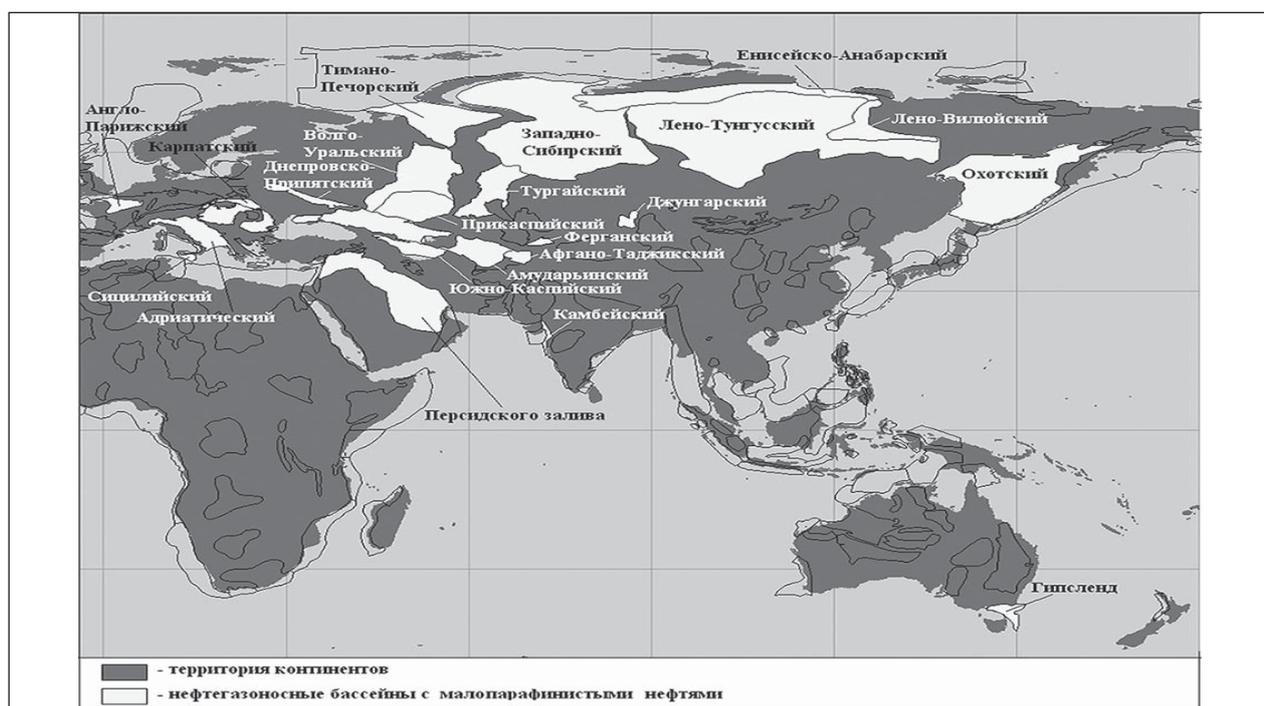


Рис. 5. Размещение нефтегазоносных бассейнов с малопарафинистыми нефтями на территории континентов

нефти с содержанием парафинов менее 1,5% (табл. 1). Для проведения анализа использован массив данных из БД объемом 1127 образцов МПН из 426 месторождений на территории 28 нефтегазоносных бассейнов, большинство которых находится на евразийском континенте и один (бассейн Гипсленд) находится в Австралии. На рис. 5 представлены эти бассейны. Информация об этих бассейнах, количествах месторождений и МПН представлена в табл. 3.

Как видно из табл. 3, по количеству образцов малопарафинистых нефтей лидирующее положение занимает Западно-Сибирский бассейн, а также Лено-Тунгусский, Охотский и Прикаспийский бассейны. Нефти в Южной Европе Адриатического, Западно-Черноморского и Сицилийского бассейнов отличаются самыми низкими значениями среднебассейнового содержания парафинов и относятся к классу малопарафинистых нефтей. Помимо указанных бассейнов, нефти Гипсленд, Лено-Тунгусского и Северо-Крымского бассейнов также по среднебассейновому содержанию парафинов относятся к классу малопарафинистых нефтей. Следует отметить некоторые сходства залегания МПН в этих бассейнах — глубина залегания нефтеносных пластов в основном до 2000 м (кроме нефтей Лено-Тунгусского бассейна — там малопарафинистые нефти имеют глубину до 5000 м) и возраст отложений приурочен в основном к

кайнозойским складчатостям (в Лено-Тунгусском бассейне — возраст отложений кроме кайнозоя относится также к палеозою и протерозою).

Следует отметить некоторые сходства залегания ПН в этих бассейнах — глубина залегания нефтеносных пластов в основном до 2000 м (кроме нефтей Вунг-Тау — там парафинистые нефти имеют глубину до 5000 м) и возраст отложений приурочен в основном к кайнозойским и мезозойским складчатостям. Сравнивая информацию о парафинистых и малопарафинистых нефтях в табл. 2 и 3, можно сказать, что количество бассейнов с МПН гораздо меньше — почти на половину, 27 бассейнов из табл. 2 отсутствуют в табл. 3, например Анадырско-Наваринский (Россия), Ассамский (Индия), Восточно-Гобийский (Монголия), Вунг-Тау (Вьетнам), Сунляо и Таримский (Китай) и т. д., в этих бассейнах отсутствуют малопарафинистые нефти. Из табл. 2 и 3 видно, что 26 бассейнов имеют как малопарафинистые, так и парафинистые нефти, например, Амударьинский, Афгано-Таджикский, Волго-Уральский, Западно-Сибирский, Лено-Тунгусский, Охотский и т. д. В Адриатическом, Западно-Черноморском, Сицилийском, Северо-Крымском и Гипсленд бассейнах в основном находятся только МПН. Данная ситуация аналогична распределению образцов нефтей по содержанию парафинов из БД на рис. 1 — количество малопарафинистых нефтей почти в 2 раза меньше количества пара-

Табл. 3. Распределение малопарафинистых нефтей по нефтегазоносным бассейнам

Нефтегазоносный бассейн	Объем выборки из БД	Количество образцов МПН в бассейне	Количество месторождений с МПН	Среднебассейновое содержание в нефти парафинов, %
Адриатический	25	3	2	0,45
Амударьинский	643	3	2	5,34
Англо-Парижский	5	1	1	4,87
Афгано-Таджикский	232	8	3	6,01
Венский	60	8	6	3,69
Волго-Уральский	3377	61	35	4,47
Гипсленд	12	1	1	1,00
Джунгарский	20	4	4	3,86
Днепровско-Припятский	672	31	11	4,55
Енисейско-Анабарский	69	12	5	1,92
Западно-Сибирский	3433	198	81	4,42
Западно-Черноморский	2	1	1	0,20
Камбейский	49	1	1	12,0
Карпатский	387	19	16	7,45
Лено-Виллойский	154	34	9	8,27
Лено-Тунгусский	774	197	44	1,22
Охотский	365	139	34	1,71
Паннонский	125	2	1	6,87
Персидского залива	236	4	4	3,74
Предкарпатско-Балканский	66	5	5	6,35
Прикаспийский	793	189	70	2,58
Северо-Кавказский	1554	71	33	10,76
Северо-Крымский	73	3	2	1,03
Сицилийский	7	2	2	0,95
Тимано-Печорский	597	35	15	6,38
Тургайский	37	4	1	12,05
Ферганский	216	1	1	7,37
Южно-Каспийский	480	91	29	5,05

финистых нефтей (16,7 и 28,4% соответственно), количество месторождений с МПН в 1,6 раз меньше количества месторождений с парафинистыми нефтями (425 и 669 месторождений соответственно).

На рис. 6 представлено распределение малопарафинистых нефтей по странам в соответствии с запасами МПН в этих странах. Как видно из рис. 6, абсолютно лидирующее положение по запасам малопарафинистых нефтей занимает Россия, на территории которой есть такие уникальные по своим запасам месторождения (более 300 млн т нефти) с МПН, как Уренгойское, Самотлорское, Ван-Еганское, Северо-Комсомольское, Русское, Федоровское (Западно-Сибирский НГБ), Юрубченко-Тохомское (Лено-Тунгусский НГБ), много крупных месторождений (запасы от 30 до 300 млн т) — Наульское (Тимано-Печорский НГБ), Верхнечонское, Даниловское, Ербогаченское и Преображенское (Лено-Тунгусский НГБ) и т. д. В Казахстане следует отметить месторождения Каражанбас

и Королевское, Австралии — месторождение Марлин, Иране — Бахрегансар и Кирус, Сирии — Карачок и т. д. Следует заметить, что по данным БД в России запасы МПН превышают запасы ПН почти в 1,6 раз, и наоборот, в Казахстане запасы

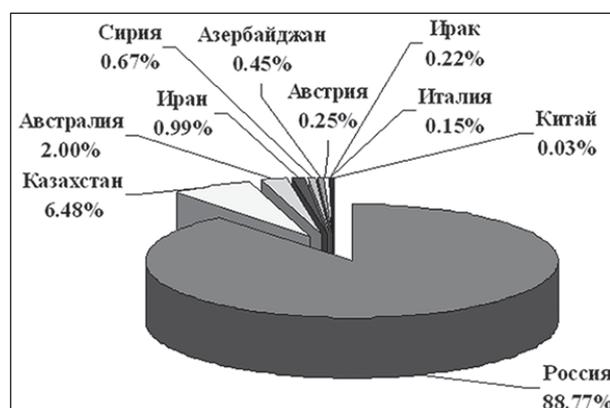


Рис. 6. Распределение малопарафинистых нефтей по запасам

Табл. 4. Физико-химические свойства парафинистых и малопарафинистых нефтей

Показатели нефти	Объем выборки	Среднее значение	Доверительный интервал
Плотность, г/см ³	1908/1103*	0,85/0,8525	0/0,004
Вязкость, мм ² /с	821/ 579	22,34/ 245,10	10,42/ 176,29
Содержание, % мас.:			
серы	1580/ 1020	0,57/ 0,63	0,05/ 0,06
парафинов	1919/ 1127	12,78/ 0,67	0,32/ 0,03
смола	1450/ 705	7,88/ 10,20	0,46/ 0,68
асфальтенов	1361/ 567	1,93/ 2,33	0,17/ 0,33
кокса	857/ 270	2,65/ 3,76	0,21/ 0,39
ванадия	100/ 71	3,58/ 4,36	2,18/ 5,36
никеля	69/ 50	0,12/ 1,14	0,10/ 1,57
Фракция н.к.–200°С, % мас.	811/ 248	20,92/ 15,88	0,68/ 1,93
Фракция н.к.–300°С, % мас.	770/ 255	40,42/ 33,45	0,86/ 2,00
Фракция н.к.–350°С, % мас.	581/ 185	51,75/ 42,78	0,92/ 2,30
Газосодержание в нефти, м ³ /т	495/ 118	104,42/ 73,79	8,49/ 17,59
Температура пласта, °С	698/ 273	71,55/ 48,36	2,65/ 3,27
Пластовое давление, МПа	702/ 291	24,35/ 15,60	1,79/ 1,21

*В числителе парафинистые нефти, в знаменателе — малопарафинистые.

малопарафинистых нефтей меньше запасов ПН почти в 1,3 раза, в Иране — в 2 раза.

Физико-химические свойства нефтей с различным содержанием парафинов

Общая информация о физико-химических свойствах ПН дана в табл. 4. Из нее видно, что в среднем парафинистые нефти согласно классификации, представленной в монографии [6], среднесернистые (0,5–1%), смолистые (8–13%), малоасфальтенистые (< 3%), имеют среднюю плотность (0,84–0,88 г/см³), вязкость (10–35 мм²/с) и среднее содержание фракций н.к.–200°С (20–30%) и н.к.–300°С (25–50%). Доверительные интервалы, указанные в табл. 4, определены для вероятности 95%.

Общая информация о физико-химических свойствах МПН дана в табл. 4. Из нее видно, что в среднем малопарафинистые нефти среднесернистые (0,5–1%), смолистые (8–13%), малоасфальтенистые (< 3%), высоковязкие (100–500 мм²/с), имеют среднюю плотность (0,84–0,88 г/см³), низкое содержание фракции н.к.–200°С (менее 20%) и среднее содержание фракции н.к.–300°С (25–50%). Доверительные интервалы, указанные в табл. 4, определены для вероятности 95%. Общие свойства парафинистых и малопарафинистых нефтей выражены тем, что по содержанию серы, смол, асфальтенов и фракции н.к.–300°С эти нефти приурочены к одним классам нефтей — среднесернистые, смолистые, малоасфальтенистые и со средним содержанием фракции н.к.–300°С. Плотность нефтей обеих рассматри-

ваемых групп нефтей практически одинакова — средняя плотность. Как видно из табл. 4, между свойствами МПН и ПН есть и различия. Так, например, малопарафинистые нефти в среднем относятся к классу высоковязких нефтей, вязкость для этих нефтей увеличилась более чем в 10 раз по сравнению с вязкостью парафинистых нефтей. Отмечается для этих нефтей более низкое содержание фракции н.к.–200 (на 25% меньше), 300 и 350°С, газа в нефти (почти на 30%), а содержание серы, смол и асфальтенов, металлов и кокса является повышенным. Условия залегания ПН и МПН также несколько отличаются — средняя температура и давление пласта выше для парафинистых нефтей, чем для малопарафинистых более чем в 1,5 раза.

Исследование зависимости содержания парафинов в нефти от глубины залегания

Анализ изменений запасов парафинистых нефтей и содержания парафинов в этих нефтях в зависимости от глубины залегания основывался на исследовании 1218 образцов из БД, для которых была известна глубина залегания. Как видно из рис. 7, основные запасы ПН приходятся на глубины от 1000 до 4000 м (около 91% от общих запасов парафинистых нефтей). Максимум приходится на интервал глубины от 2000 до 3000 м, а наименьшее количество запасов приходится на глубины 4000–5000 м. Однако на данном интервале глубины перфорации наблюдается, как следует из графика рис. 7, наибольшее значение содержания парафинов — более 16%. Согласно

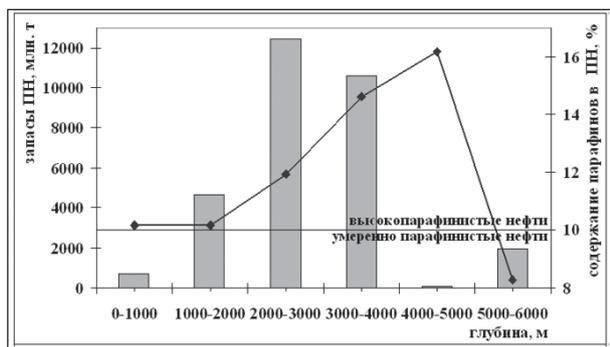


Рис. 7. Зависимость изменения запасов и содержания парафинов парафинистых нефтей от глубины залегания

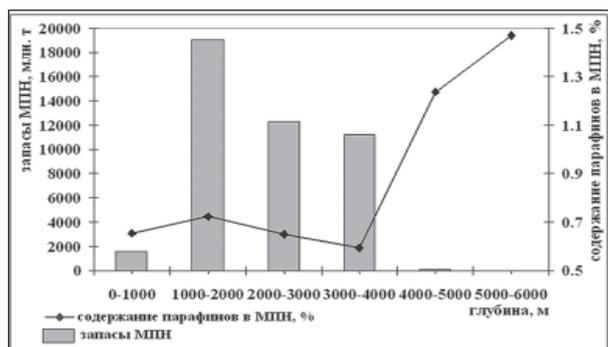


Рис. 8. Зависимость изменения запасов и содержания парафинов малопарафинистых нефтей от глубины залегания

табл. 1, ПН на этой глубине относятся к подклассу высокопарафинистых нефтей. Как видно из рис. 7, от малых глубин до 5000 м содержание парафинов увеличивается с увеличением глубины залегания и парафинистые нефти на этих глубинах являются высокопарафинистыми, а на глубине более 5000 м содержание парафинов уменьшается и нефти переходят в подкласс умеренно парафинистых нефтей.

Установлено, что количество бассейнов с ПН в зависимости от глубины залегания уменьшается. На глубине до 2000 м парафинистые нефти встречаются в бассейнах Африки (Андалузско-Предрифский, Сахаро-Ливийский и Суэцкого залива бассейны), Южной Америки (Реконкаву и Сержипи-Алагоас бассейны) и более в 20 бассейнах Евразии. Далее бассейны с ПН, залегающими на больших глубинах, располагаются только на Евразийском континенте. Так, на глубине 5000–6000 м парафинистые нефти встречаются только в трех бассейнах — Карпатском, Прикаспийском и Южно-Каспийском. Уменьшается и количество месторождений с ПН, залегающими на различных глубинах, — парафинистые нефти в интервале глубины до 1000 м выявлены в 526 месторождениях, в интервале от 1000 до 2000 м — в 182 месторождениях, интервале от 2000 до 3000 м — в 231 месторождении, интервале от 3000 до 4000 м парафинистые нефти выявлены в 107 месторождениях, от 4000 до 5000 м — в 26 месторождениях и, наконец, более 5000 м — всего в 6 месторождениях.

Анализ изменений запасов малопарафинистых нефтей и содержания парафинов в этих нефтях в зависимости от глубины залегания основывался на исследовании 810 образцов из БД, для которых была известна глубина залегания. Как видно из рис. 8, основные запасы МПН приходятся на глубины от 1000 до 4000 м (более 96% от общих запасов малопарафинистых неф-

тей), что согласуется с распределением запасов ПН на рис. 7. Максимум приходится на интервал глубины от 1000 до 2000 м, а наименьшее количество запасов приходится на глубины более 4000 м. Однако на данных глубинных интервалах наблюдается, как следует из графика рис. 8, наибольшее значение содержания парафинов в МПН — более 1,2%. Как видно из рис. 8, от малых глубин до 6000 м общая тенденция изменения содержания парафинов в МПН выражается в увеличении содержания парафинов с ростом глубины залегания и максимальное содержание отмечено в самых глубокозалегающих отложениях — от 5000 до 6000 м, что согласуется с ранее сделанными выводами. С увеличением глубины залегания количество месторождений с малопарафинистыми нефтями уменьшается, так же как и для парафинистых нефтей.

Следует отметить, что до 5000 м для ПН и МПН содержание парафинов в среднем возрастает с ростом глубины, а ниже 5000 м закономерности различны — в ПН содержание парафинов уменьшается, а в МПН — увеличивается. Наибольшие запасы как парафинистых, так и малопарафинистых нефтей приходятся на глубины от 1000 до 4000 м.

Исследование зависимости содержания в нефти парафинов от возраста пород

Анализ изменений запасов парафинистых нефтей и содержания парафинов в этих нефтях в зависимости от возраста нефтевещающих пород основывался на исследовании 1563 образцов из БД, для которых был известен возраст отложений. Как видно из рис. 9, основные запасы ПН относятся к мезозойским отложениям (около 65,5% от общих запасов парафинистых нефтей). Можно выделить следующие уникальные и крупные по запасам месторождения с мезозойскими ПН — Уренгойское, Салымское,

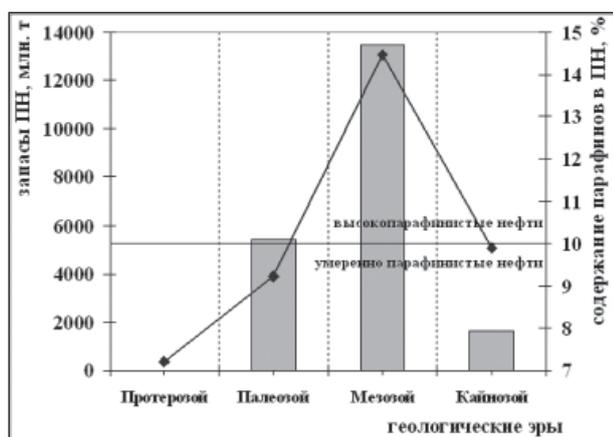


Рис. 9. Зависимость изменения запасов и содержания парафинов парафинистых нефтей от возраста нефтewмещающих пород

Ватьеганское, Тазовское, Западно-Лугинецкое (Западно-Сибирский НГБ), Дацин (Сунляо) и Луннойссы (Сычуаньский НГБ), Кармополис и Сиризиньо (Сержипи-Алагоас), Агуа-Гранде и Дон-Жоан (Реконкаву), Кенбай (Прикаспийский НГБ), Рас-Гариб (бассейн Суэцкого залива) и т. д. Наименьшее количество запасов относится к кайнозойским отложениям, наиболее крупные по запасам следующие месторождения — Фортис (Центрально-Европейский НГБ), Хафт-Кел и Хафт-Сафид (бассейн Персидского залива), Эль-Морган (бассейн Суэцкого залива), Серия (Сарвакский НГБ), Яэря (Преднанышанский НГБ) и Анкleshвар (Камбейский НГБ). В палеозойских отложениях по запасам отличаются месторождения Ромашкинское, Радаевское и Якушкинское (Волго-Уральский НГБ), Карачаганак, Тенгиз и Кенкияк (Прикаспийский НГБ), Усинское (Тимано-Печорский бассейн), Советское, Фестивальное и Быстринское (Западно-Сибирский НГБ). Мезозойские нефти отличаются самым высоким содержанием парафинов — в среднем до 14,5% и, согласно табл. 1, мезозойские ПН относятся к подклассу высокопарафинистых нефтей. Как видно из рис. 9, парафинистые нефти в кайнозойских, палеозойских и протерозойских горизонтах в среднем относятся к подклассу умеренно парафинистых нефтей и протерозойские нефти имеют самое низкое содержание парафинов.

Анализ изменений запасов малопарафинистых нефтей и содержания парафинов в этих нефтях в зависимости от возраста нефтewмещающих пород основывался на исследовании более 1000 образцов из БД, для которых был известен возраст отложений. Как видно из рис. 10, основные запасы МПН, как и запасы ПН на рис. 9, относятся к мезозойским отложениям (около 81,3% от общих

запасов малопарафинистых нефтей). Месторождения с мезозойскими МПН — Уренгойское, Самотлорское, Северо-Комсомольское, Советское, Русское, Федоровское, Торавейское (Западно-Сибирский НГБ), Карачанбас, Кенкияк и Кенбай (Прикаспийский НГБ), Карачок и Кирус (бассейн Персидского залива) — являются уникальными или крупными по запасам месторождениями. По запасам выделяются и палеозойские отложения с малопарафинистыми нефтями в месторождениях Карачаганак (Прикаспийский бассейн), Усинское, Ярегское и Наульское (Тимано-Печорский НГБ), Верхнечонское, Преображенское, Даниловское и Ербогаческое (Лено-Тунгусский НГБ). Запасы МПН в кайнозое и протерозое практически одинаковы. Протерозойские МПН — это в основном нефти Лено-Тунгусского бассейна, а географическое расположение кайнозойских малопарафинистых нефтей более широкое — 16 бассейнов Евразии и Австралии, по запасам выделяются такие месторождения, как Марлин (Гипсленд), Бахрегансар (бассейн Персидского залива), Балаханы-Сабунчи-Раманы (Южно-Каспийский НГБ), Матцен (Венский НГБ) и Охинское (Охотский НГБ).

В отличие от графика изменения содержания парафинов в ПН, мезозойские нефти малопарафинистых нефтей (рис. 10) отличаются в среднем самым низким содержанием парафинов, а самое высокое содержание парафинов установлено в протерозое, что является противоположным к изменению содержания парафинов в парафинистых нефтях в зависимости от возраста. Как видно на рис. 10, общая тенденция изменения содержания парафинов в МПН выражается в

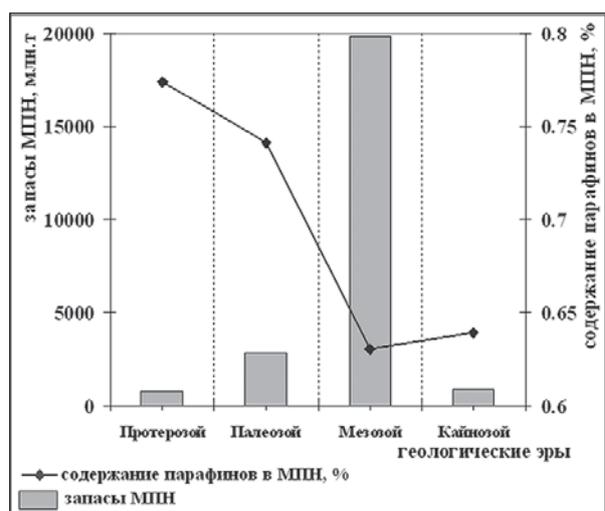


Рис. 10. Зависимость изменения запасов и содержания парафинов малопарафинистых нефтей от возраста нефтewмещающих пород

увеличении содержания парафинов с ростом возраста отложений.

Заключение

Таким образом, выявлены пространственные закономерности распределения нефтей с различным содержанием парафинов. Так, количество нефтегазоносных бассейнов, на территории которых есть парафинистые нефти, значительно и составляет примерно 1/3 от общего количества бассейнов в БД. Эти бассейны расположены на нефтегазоносных территориях Евразии, Африки и Америки, однако на территории Евразии они составляют большинство. По среднебассейновому содержанию парафинов нефти 29 бассейнов относятся к классу парафинистых нефтей. Более 80% запасов парафинистых нефтей сосредоточено на территориях России и Китая. К классу малопарафинистых нефтей относится всего 6 бассейнов — Адриатический, Гипсленд, Западно-Черноморский, Лено-Тунгусский, Северо-Крымский и Сицилийский. Общее количество НГБ с малопарафинистыми нефтями почти в половину меньше бассейнов с ПН, и расположены они в основном на территории Евразии (кроме бассейна Гипсленд). Выявлено, что основные запасы малопарафинистых нефтей (более 90%) сосредоточено в России и Казахстане.

По физико-химическим свойствам парафинистые и малопарафинистые нефти имеют значительные различия по вязкости нефтей. Так, малопарафинистые нефти в среднем являются высоковязкими, вязкость для этих нефтей увеличилась более чем в 10 раз по сравнению с вязкостью парафинистых нефтей. В малопара-

финистых нефтях отмечено более высокое содержание серы, смол и асфальтенов, металлов и кокса по сравнению с парафинистыми нефтями. Общие свойства парафинистых и малопарафинистых нефтей выражены тем, что по плотности и содержанию серы, смол, асфальтенов и фракции н.к.—300°С эти нефти приурочены к одним классам нефтей — нефти со средней плотностью, среднесернистые, смолистые, малоасфальтенистые и со средним содержанием фракции н.к.—300°С.

Для ПН и МПН содержание парафинов в среднем возрастает с ростом глубины до 5000 м, а ниже 5000 м закономерности различны — в ПН содержание парафинов уменьшается, а в МПН — увеличивается. Наибольшие запасы как парафинистых, так и малопарафинистых нефтей приходится на глубины от 1000 до 4000 м.

Наибольшие запасы, как малопарафинистых, так и парафинистых нефтей относятся к мезозойским отложениям. Парафинистые нефти имеют в этих отложениях максимальное в среднем содержание парафинов, а малопарафинистые нефти — минимальное.

Выявленные закономерности пространственных и временных изменений физико-химических свойств нефтей с различным содержанием парафинов могут быть использованы с целью повышения прогнозов физико-химических свойств нефтей вновь открываемых месторождений на новых территориях, в совершенствовании геохимических методов поиска месторождений и при решении других задач нефтяной геологии, в частности при определении оптимальных схем и условий транспортировки нефтей.

Литература

1. Борисов Д. Н., Фахретдинов П. С., Романов Г. В. Синтез аммониевых соединений на основе децена-1 и их влияние на вязкость высокопарафинистой нефти // Нефтегазовое дело. — 2007. — http://www.ogbus.ru/authors/Borisov/Borisov_1.pdf
2. Насыров А. М. и др. Способы борьбы с отложениями парафина. — М.: ВНИИОЭНГ, 1991. — 44 с.
3. Персиянцев М. Н. Добыча нефти в осложненных условиях. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. — 653 с.
4. Ильин А. Н., Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Высокопарафинистые нефти: закономерности пространственных и временных изменений их свойств // Нефтегазовое дело. — 2007. — http://www.ogbus.ru/authors/Iiin/Iiin_1.pdf.
5. Ильин А. Н., Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Высокопарафинистые нефти: закономерности пространственного размещения // Материалы межрегиональной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири», 16–18 мая 2007 г., г. Томск. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. — С. 134–137.
6. Ильин А. Н., Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Анализ пространственных и временных изменений свойств высокопарафинистых нефтей России // Труды научной конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Трофимуксовские чтения — 2007», 8–14 октября 2007 г., г. Новосибирск. — Новосибирск: Изд-во Новосибирского гос. университета, 2007. — С. 215–217.
7. Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Физико-химические свойства нефтей: статистический анализ пространственных и временных изменений. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. — 109 с.
8. Полищук Ю. М., Яценко И. Г., Козин Е. С., Ан В. В. База данных по составу и физико-химическим свойствам нефти и газа (БД нефти и газа), зарегистрирована в Роспатенте, свидетельство № 2001620067 от 16.05.2001 г.
9. Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Геостатистический анализ распределения нефтей по их физико-химическим свойствам // Геоинформатика. — 2004. — № 2. — С. 18–28.

Экологический мониторинг поисково-оценочных работ в Обской и Тазовской губах

И. О. Сочнева
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Необходимость проведения поисково-оценочных работ на высоко-перспективных газоносных площадях в акваториях Обской и Тазовской губ возникла в конце 1990-х годов в связи с наметившейся тенденцией к снижению уровней газодобычи на разрабатываемых месторождениях Надым-Пур-Тазовского региона.

В последние годы успешно проведены поисково-оценочные работы на нефтегазоносных структурах Варандей-море, Медынская-море, Южно- и Северо-Долгинская в Баренцевом море, а также на структурах Каменномысская-море, Северо-Каменномысская, Чугорьихинская и Обская в Обской и Тазовской губах.

За время проведения работ в Обской и Тазовской губах, начавшихся в 2000 году, пробурено 7 поисково-оценочных скважин. Разведка запасов газа производится на 3 лицензионных участках с использованием самоподъемных плавучих буровых установок (СПБУ) «Мурманская» и «Амазон» (рис. 1). Большая часть скважин — 5 из 7 пробурена на Каменномысской-море и Северо-Каменномысской площадях. Результаты проведенных буровых работ подтверждают высокую перспективность месторождений, общие запасы газа по которым оцениваются более чем в 900 млрд м³.

Следует отметить, что Обская и Тазовская губы относятся к уникальной водной системе, требующей самого пристального внимания к охране ее экологического состояния. Акватория губ служит единственным и основным местом совместного обитания всех ценных представителей ихтиофауны Обь-Иртышского бассейна, обеспечивает их выживание в заморный период, а также формирование новых генераций рыб.

В связи с этим непосредственно при бурении скважин осуществлялся комплексный экологический мониторинг и производственный экологический контроль воздействия на окружающую среду.

Основные цели экологического мониторинга:

- выявление потенциальной опасности деградации окружающей среды;
- определение степени вреда, причиняемого биоресурсам региона;

- определение уровня загрязнения;
- оценка эффективности мер, принимаемых для уменьшения антропогенной нагрузки.

Программа мониторинга (режим, сетка станций, измеряемые параметры) стандартизирована в соответствии с международной практикой подобных исследований. К этим работам привлечены более 20 ведущих научно-исследовательских организаций, в том числе: АРКТИКЭКОШЕЛЬФ, МОРНЕФТЕГАЗПРОЕКТ, НИЖНЕОБЬРЫБВОД, Межведомственная ихтиологическая комиссия, Институт геохимии и аналитической химии РАН, Институт экологии растений и животных РАН, Институт океанологии РАН, Финский институт морских исследований.

Мониторинг состояния окружающей среды проводится как в зимний, так и в летний периоды до выполнения поисково-оценочных работ, в ходе и после их выполнения. За период с 2000 г. отобрано свыше 430 проб и исследовано 68 показателей состояния окружающей среды.

В основе выбора контролируемых при экологическом мониторинге параметров природной среды лежат результаты ОВОС и мировой опыт мониторинговых работ. В частности, изучаются:

- гидрометеорологические условия;
- донные отложения;
- содержание УВ;
- содержание металлов;
- биота.

Ключевым звеном методики проведения экомониторинга является схема расположения точек отбора проб (станций) (рис. 2). Станции комплексного экологического мониторинга бурения должны охватывать область потенциальных неблагоприятных воздействий и размещаются на двух взаимно перпендикулярных пересекающихся осях на расстоянии до 5 км от буровой установки. Точка расположения СПБУ совмещается с точкой пересечения осей, а главная ось мониторинговой сетки ориентируется вдоль преобладающего квазипостоянного придонного течения. В качестве эталонной выбирается станция, расположенная на достаточном расстоянии от центра сетки в направлении, противоположном квазипостоянному придонному течению, для которой имеются фоновые наблюдения до постановки буровой установки.

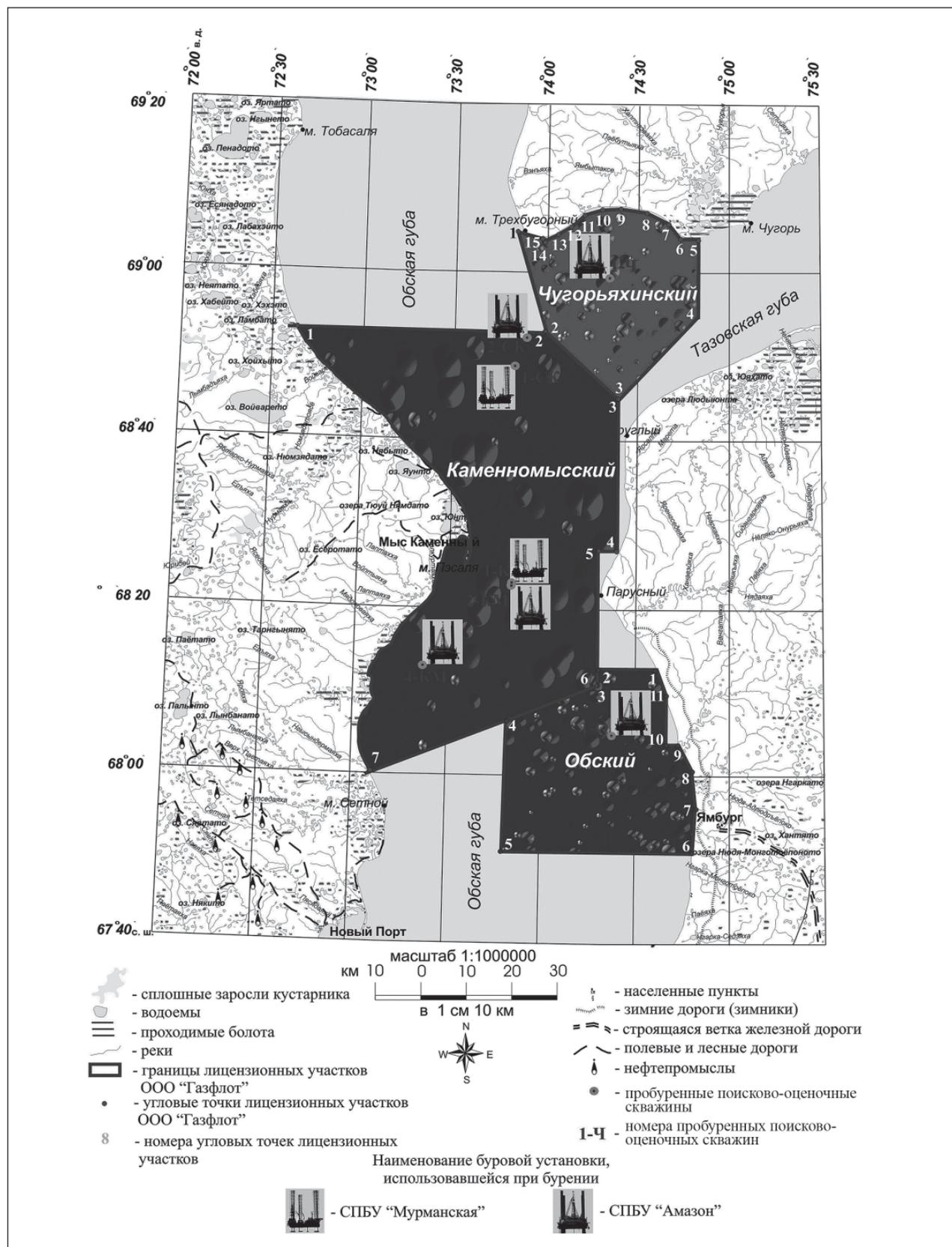


Рис. 1. Схема расположения лицензионных участков и поисково-оценочных скважин в Обской и Тазовской губах

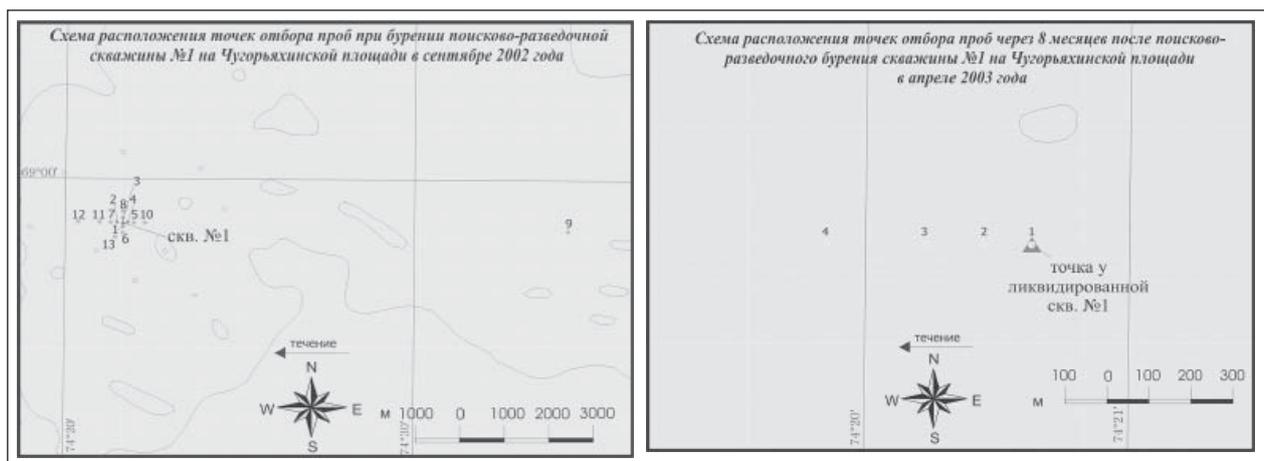


Рис. 2. Схема расположения точек отбора проб в летне-осенний и зимне-весенний периоды

Разведка запасов углеводородного сырья с СПБУ сопряжена с неизбежным воздействием на водную среду, донные отложения, атмосферный воздух и популяции гидробионтов. Масштабы этого воздействия зависят от технологии проведения работ, используемого оборудования и материалов.

Считается, что бурению поисково-оценочных скважин сопутствуют следующие виды воздействий:

- акустическое;
- термическое;
- электромагнитное;
- изъятие и переотложение грунта;
- загрязнение воздуха выхлопными газами энергетических установок и продуктами сжигания углеводородов в факеле;
- временное изъятие воды для технических нужд;
- химическое загрязнение водами, прошедшими очистку.

Экологический мониторинг показал, что:

- влияние акустических полей на морских млекопитающих, ихтио- и орнитофауну носит локальный и кратковременный характер и выражается в уходе животных от источника звука;
- изменение температурного режима воды не превышает 0,3–0,5°C, что на порядок ниже предельно-допустимых значений;
- изъятие и переотложение выбуренного грунта, происходящие в объеме, не превышающем 50 м³, оказывает локальное воздействие, наблюдаемое не далее 150 м от СПБУ в сторону преобладающего направления течения или ветра, даже при неблагоприятных метеословиях.

1. Выбросы в атмосферу

Суммарный расчетный выброс в атмосферу в зависимости от глубины скважины может колебаться в пределах 49–95 т за период бурения. Более 80% от общей массы выбросов составляют угарный газ и окислы азота (рис. 3).

При этом на долю соединений II и III классов опасности приходится 24 и 27% массы выбросов, а около половины массы выбросов характеризуется малой токсичностью и относится к IV классу опасности.

Как показал расчет рассеивания загрязняющих веществ, который был проведен в рамках экологического мониторинга, такая масса поллютантов с учетом их опасности не может существенно повлиять на состояние атмосферного воздуха в районе проведения работ.

2. Сбросы в акваторию

Около 99,8% воды, используемой при бурении, забирается из водного объекта. Общий объем забираемой воды при бурении одной скважины на глубину 1200 м составляет 0,00018–0,00023 км³.

Вода расходуется на приготовление всех видов буровых растворов, на охлаждение дизелей и вспомогательных механизмов, на хозяйственно-бытовые нужды, на бурение под направление, на задавку опор СПБУ и др.

В рамках экологического мониторинга 2000–2003 гг. производилось измерение температуры, цветности, минерализации, прозрачности, количества взвешенных частиц, величины водородного показателя, количества растворенного кислорода в водах Обской и Тазовской губ.

Моделирование температурного режима вод, распространения зон с различным био-

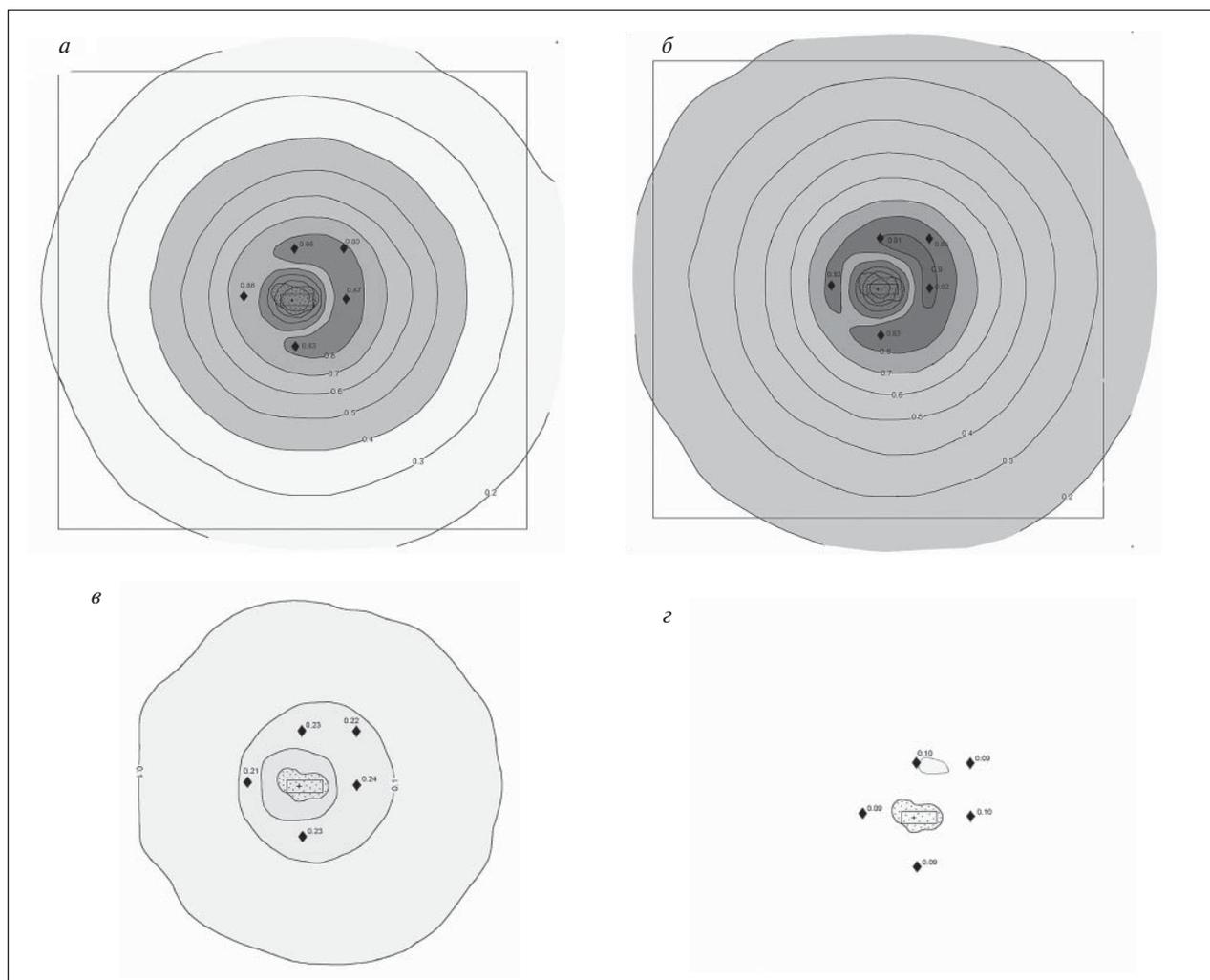


Рис. 3. Схема рассеивания загрязняющих веществ: *а* — двуокись азота; *б* — сернистый ангидрид; *в* — окись азота; *г* — сажа, окись углерода и др.

химическим потенциалом и распределения растворенного кислорода в водной среде свидетельствует об отсутствии влияния поисково-оценочного бурения на состояние вод Обской и Тазовской губ.

3. Воздействие на дно

Дно Обской и Тазовской губ состоит из грунтов с низкими прочностными свойствами. При бурении под направление на морской воде происходят замутнение воды за счет повышения содержания мелкозернистых взвесей и переотложение выбуренного грунта под воздействием придонных течений. Этот факт вызывал наибольшую обеспокоенность у специалистов, поэтому при проведении экологического мониторинга большое внимание было уделено сбору проб воды как в поверхностном слое, так и в придонной зоне.

Расчеты показали, что зона повышенных концентраций ограничена 30–50 м от буровой колонны, поэтому воздействие, связанное с замутнением воды и переотложением выбуренного грунта на первом этапе бурения скважины экологически не существенно, так как носит локальный и кратковременный характер (несколько часов).

Рыба избегает зоны взмучивания, а крупные двустворчатые моллюски способны к активному передвижению в толще грунта и высвобождению от погребения последним.

К аналогичным эффектам воздействия также приводит гидродинамический размыв дна гребными винтами крупных судов.

Для исключения интенсивного гидроразмыва дна Обской и Тазовской губ винтами судов обеспечения, обусловленного их размерами и осадкой, в 2002 году ООО «ГАЗФЛОТ» было

принято решение об использовании в районах бурения только мелкосидящих судов малого тоннажа — ТБС «Десна» и АСС «Калининградец».

4. Изучение воздействия на ихтиофауну

Перед проведением бурения производится систематическое изучение распределения ценных видов рыб в Обской и Тазовской губах, а также оценка текущей динамики вылова. На основе указанных данных принимаются решения об оптимальных сроках и продолжительности буровых работ.

В 2000–2003 гг. АРКТИКЭКОШЕЛЬФОМ, ГОСРЫБЦЕНТРОМ, НИЖНЕОБЬРЫБВОДОМ и Межведомственной ихтиологической комиссией исследовано воздействие акустических полей на ихтиофауну. Проведены расчеты акустических полей, излучаемых СПБУ «Амазон» при различных режимах работы. Выполнены контрольные ловы рыбы непосредственно под СПБУ и на различных дистанциях до нее, непосредственно при проведении бурения скважин.

Поимка рыбы в непосредственной близости от СПБУ (в 0–200 м) подтверждает вывод об отсутствии влияния акустических полей при бурении на ихтиофауну Обской и Тазовской губ. Рыба быстро привыкает к акустическому излучению и не покидает район работ даже в период интенсивного бурения.

5. Аварийные ситуации

Среди возможных аварийных ситуаций, которые могут произойти на СПБУ, наиболее опасными являются: выброс из скважины термальных пластовых вод или минерального сырья в виде подводных грифонов или открытых фонтанов; повреждение емкостей с технологическими жидкостями и нефтепродуктами при их перегрузке, транспортировке или при аварии в скважине; выход из строя установки водоочистки.

Выброс из скважины термальных пластовых вод или минерального сырья может привести к повышению температуры вблизи СПБУ на 2–4°C. При аварии срезающие превенторы, рассчитанные на давление 700 и 350 атм, должны в течение одной минуты обеспечить герметизацию устья скважины от пластовых флюидов. При этом максимальный выброс газа не может превышать 200 м³.

Моделирование распространения максимально-возможного количества буровых растворов (рис. 4) показало, что в случае возникновения аварийного разлива его разбавление до предельно-допустимого уровня (в 1000 раз) произойдет уже на расстоянии нескольких сотен метров менее чем за один час. Поэтому широкомасштабное токсич-

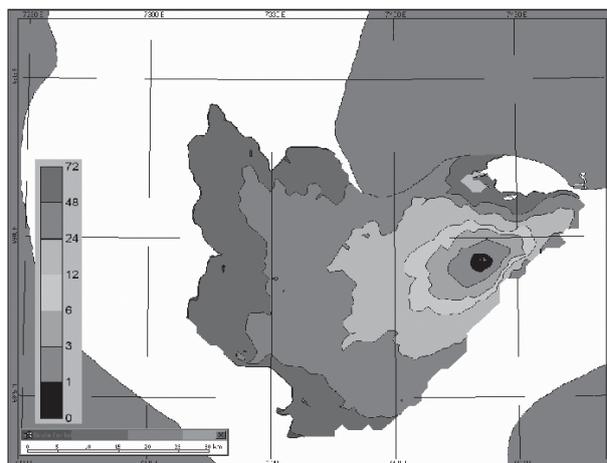


Рис. 4. Моделирование поведения разлива

ческое поражение биоты Обской и Тазовской губ буровыми растворами маловероятно.

Для предотвращения аварийного разлива нефтепродуктов в постоянной готовности находится размещенное на борту курсирующего в зоне бурения судна МЧС специальное оборудование, представляющее собой боновые заграждения и скиммер с производительностью 70–100 м³/ч при толщине слоя нефти около 6 мм в условиях 6–7-балльного ветра.

Одной из целей экологического мониторинга является создание банка экологических данных. Материалы о состоянии окружающей среды и об источниках возможного воздействия на нее используются в ходе выполнения разделов ООС, в составе проектной документации при проведении процедуры ОВОС, при разработке проектов ПДВ, ПДС и др.

Происходит постоянная обработка поступающих экологических данных, основной целью которой является своевременное обеспечение руководства и персонала компании, природоохранных служб и общественности достоверной информацией о состоянии экосистем в районах проведения поисково-оценочных работ.

Накопление, хранение и обработка данных производится с использованием современных ГИС-технологий.

Таким образом, в период 2000–2003 гг. в районе проведения поисково-оценочного бурения исследовано состояние водной среды, донных отложений, ихтиофауны. По результатам экологического мониторинга было установлено, что при безаварийном бурении и испытании скважин в Обской и Тазовской губах все технологические воздействия на параметры окружающей среды имели локальный и кратковременный характер и не оказали негативного влияния на экосистемы региона.

Синтез и исследование антикоррозионных свойств новых полифункциональных фосфоразотсодержащих производных на основе нефтехимического сырья

О. В. Угрюмов, О. А. Варнавская, Г. В. Романов
ОАО «НИИнефтепромхим», г. Казань,

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН

В настоящее время большинство месторождений Российской Федерации находятся на поздней стадии разработки. Для этой стадии разработки характерна повышенная обводненность продукции скважин, что порождает серьезные коррозионные проблемы. Среди антикоррозионных мероприятий особое внимание заслуживает способ защиты металлов от коррозии путем введения в коррозионно-агрессивную среду ингибиторов коррозии. Применение ингибиторов является одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией. Отметим, что потребность в ингибиторах коррозии в нефтегазодобывающей промышленности удовлетворяется только на 60–70%. Поэтому разработка новых ингибиторов коррозии на основе доступного сырья является актуальной задачей [1–3].

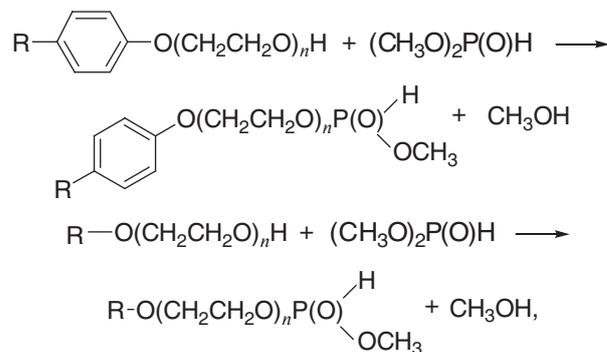
Эффективными ингибиторами коррозии являются органические соединения, содержащие в функциональнозамещенных группах атомы азота и фосфора, обладающие способностью адсорбироваться на поверхности металла с образованием слоя, прочно связанного с поверхностью металла за счет химического взаимодействия с ним.

Потенциальными исходными продуктами для получения новых аммониевых соединений, содержащими полиоксиэтильные группировки, могут быть оксиэтилированные алкилфенолы. Получение на их основе более ценных продуктов, в частности фосфоразотсодержащих соединений, всегда являющихся остродефицитными и востребованными в народном хозяйстве продуктами, — это важная задача, имеющая научный и практический интерес.

Задача настоящей работы — синтез фосфоразотсодержащих соединений на основе аминов гетероциклического ряда и кислых эфиров фосфористой кислоты на основе оксиэтилированных алкилфенолов с различной степенью оксиэтилирования и получение на их основе гетерилониевых солей фосфористых кислот, а также изучение их антикоррозионных свойств.

Синтез гетерилониевых солей фосфористых кислот вели в два этапа. Первоначально переэтерификацией диметилфосфита оксиэтилированными алкилфенолами или оксиэтилированными спиртами получали эфиры фосфористых кислот, содержащие в своем составе функциональную фосфорильную группировку [7].

Условно реакции получения эфиров можно описать уравнениями:



где R — алкильный радикал C₆; C₉; C_{10–12}; C_{16–18}; n = 4, 6, 8, 9, 12, 16, 18, 20, 22.

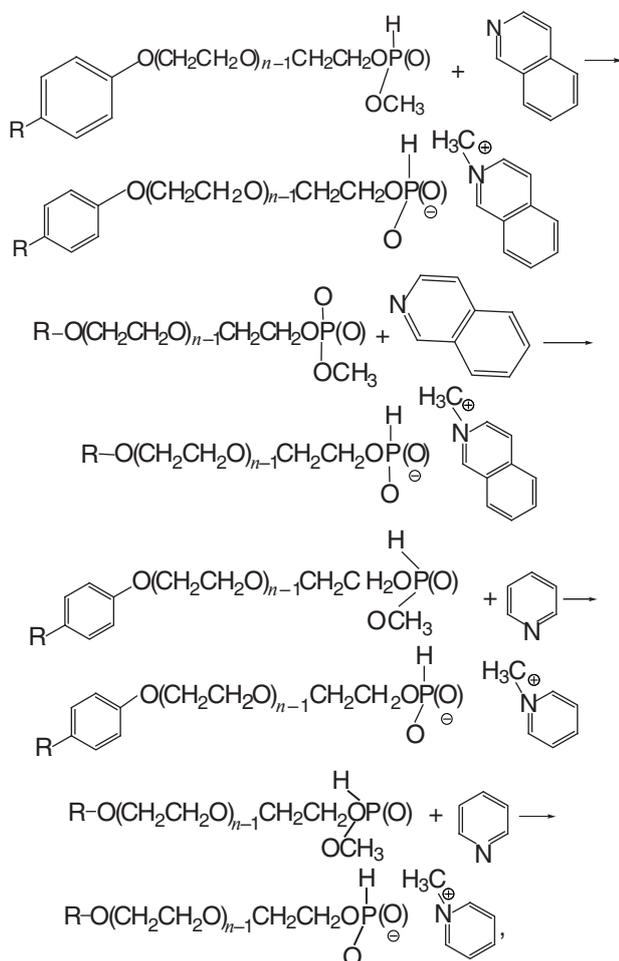
Синтез эфиров проводили в круглодонной трехгорловой колбе, снабженной механической мешалкой, баней с терморегулятором и капельной воронкой, при температуре 100–110°C в течение 8–10 ч. При соотношении 1 моль оксиэтилированных алкилфенолов или оксиэтилированных спиртов на 1 моль диметилфосфита. Выходы веществ составляли 90,4–96,7% от теоретического.

Полученные соединения характеризуются данными элементного анализа, а также и ЯМР ³¹P-спектроскопией. Сигналы химических сдвигов находятся в области 9–13 м. д., константы спин-спинового взаимодействия (J)_{p-h} 700–710 Гц. Данные элементного анализа и ЯМР спектров позволяют придать этим соединениям структуру эфиров фосфористой кислоты.

На второй стадии синтеза полученные кислые эфиры фосфористой кислоты использовались для алкилирования гетероциклических аминов с целью получения функциональноза-

мещенных гетерилониевых солей фосфористых кислот.

Данные реакции можно описать следующими уравнениями:



где R — алкильный радикал C₆; C₉; C₁₀₋₁₂; C₁₆₋₁₈; n = 4–22.

Реакцию гетероциклических аминов с кислотными эфирами фосфористой кислоты проводили без растворителя при температуре 110–120°C в течение 8–10 ч. Соотношение исходных веществ: 1 моль эфира на 1,1 моль аминов. Выходы веществ составляли 85,5–88,5% от теоретического. Массовые доли основного вещества в препаратах определяли титрованием. В ИК-спектрах этих соединений имеются широкие полосы поглощения фенольного гидроксила при 3400 см⁻¹, интенсивные полосы валентных колебаний P=O группы при 1220–1230 см⁻¹, средней интенсивности полоса поглощения P–H группы в области 2370–2390 см⁻¹. Смещение полосы поглощения P=O группы в сторону меньших частот свидетельствует о наличии в молекулах P–O⁻ группы, т. е. о солевой структуре получаемых соединений. Данные ИК-спектров позволяют приписать

этим соединениям строение функциональнозамещенных солей фосфористых кислот.

Использованная нами схема синтеза позволила конструировать функциональнозамещенные фосфоразотсодержащие соединения с предполагаемым комплексом полезных свойств (ингибиторов коррозии) путем фрагментирования молекулы по основным функциональным группам (азот и фосфорсодержащих) и длинноцепочным углеводородным радикалам при донорных атомах.

Для испытаний в качестве коррозионных сред нами были использованы модели пластовых вод «Татарстан» и «Западная Сибирь» как наиболее наглядно характеризующие коррозионные процессы, протекающие в присутствии сероводорода и уголекислоты.

Состав модели пластовой воды «Татарстан», г/л: CaCl₂×2H₂O — 23,0; MgCl₂×6H₂O — 22,0; CaSO₄×2H₂O — 1,4; NaCl — 144,0; H₂S — 0,1; уайт-спирит — 0,5. Состав модели пластовой воды «Западная Сибирь», г/л: NaCl — 15,0; NaHCO₃ — 1,5; MgCl₂×6H₂O — 2,14; CaCl₂ — 1,2. При испытаниях в модели пластовой воды «Западная Сибирь» дополнительно велось барботирование уголекислотой.

Лабораторные и стендовые промышленные испытания проводили по общепринятым электрохимическим методикам, с использованием индикаторов скорости коррозии «Монитор-2М» и «Korrater-9000» и весовым методом. Для стендовых испытаний использовалась проточная установка оценки защитного действия ингибиторов коррозии, производства ОАО ИПТЭР (г. Уфа) с электрохимическими и гравиметрическими ячейками.

Скорость коррозии стали исследовали методом поляризационного сопротивления, заключающимся в снятии потенциостатической поляризационной кривой при малых значениях поляризации ± 10–20 мВ. Методика расчета скорости коррозии K, коэффициента торможения η и защитного эффекта Z подробно представлена в ранее опубликованной работе [6].

Исследование зависимости ингибирующего действия арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновых и арил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновых соединений от количества этиленоксидных групп (степени оксиэтилирования) в функциональнозамещенном радикале показывает, что для серий этих солей их ингибирующая активность носит нелинейный характер с выраженным максимумом соответствующим 12 оксиэтильным группировкам. На рис. 1 представлена зависимость ингибирующего действия синтезированных арил[поли(этиленокси)]фос-

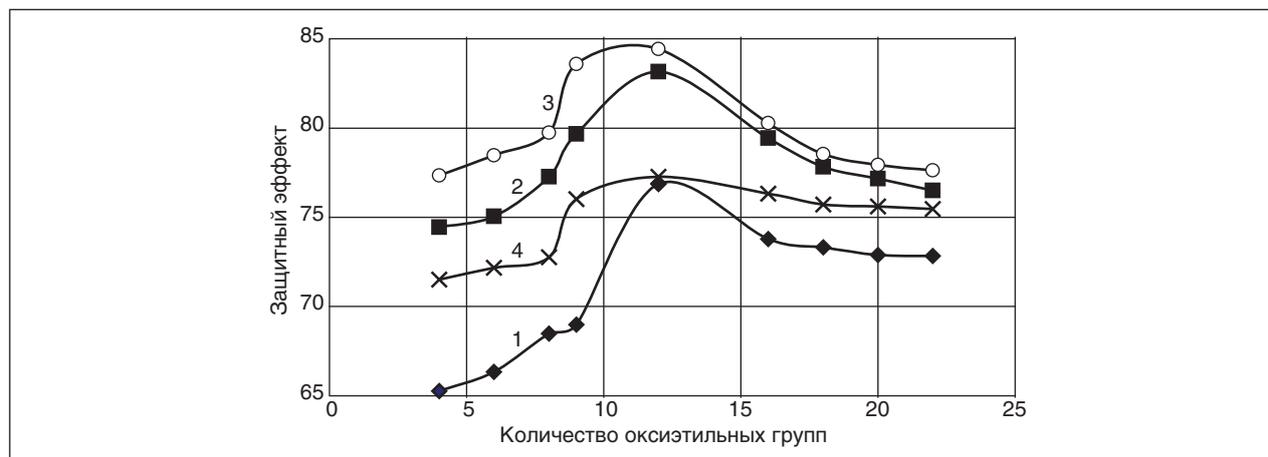


Рис. 1. Зависимость ингибирующего действия синтезированных арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновых соединений от количества оксиэтильных групп (концентрация 40 г / м³. Модель пластовой воды «Западная Сибирь»): 1 — C₆; 2 — C₉; 3 — C₁₀-C₁₂; 4 — C₁₆-C₁₈

форил пиридиновых соединений от количества оксиэтильных групп.

Рассмотрим влияние степени оксиэтилирования на защитный эффект синтезированных соединений на примере производных, содержащих в алкильном заместителе фенольной группы 10–12 атомов углерода, как наиболее эффективных. Следует отметить, что данная закономерность соответствует и другим соединениям с большим или меньшим количеством атомов углерода в заместителе.

Повышение гидрофильности вещества за счет увеличения степени оксиэтилирования с $n = 4$ до $n = 9$ дает увеличение ингибирующей активности в 1,1 раза, а последующее увеличение степени оксиэтилирования до $n = 22$ уменьшает активность по сравнению с $n = 9$ в 1,08 раза. Самая большая ингибирующая активность достигнута у соединения, содержащего в своей структуре 12 оксиэтильных группировок. Защитный эффект составляет 84,43%.

Полученный нами экспериментальный факт можно объяснить следующим образом.

Адсорбируемость и, следовательно, ингибирующее действие органических соединений в значительной степени определяются электронной плотностью на адсорбционном центре молекулы и растворимостью ингибитора. Энергия адсорбционной связи металл-ингибитор зависит от полярных свойств входящих в состав молекулы ингибитора заместителей, поскольку они изменяют электронное состояние реакционного центра молекулы, и от его растворимости, поскольку лучшая растворимость дает смещение молекул в водную фазу.

Таким образом, при увеличении количества оксиэтильных групп до какого-то максимума

(в нашем случае до 12) мы увеличиваем полярную часть молекулы и, следовательно, улучшаем адсорбцию ингибитора на поверхности металла. В дальнейшем с увеличением оксиэтилированной части молекулы ингибитора из-за улучшения сольubilизации и растворения ингибитора в воде идет смещение молекул в водную фазу и уменьшение энергии адсорбционной связи ингибитор-металл, что и приводит к уменьшению ингибирующего эффекта.

Изменением полярных свойств молекулы ингибитора можно также объяснить зависимость эффективности синтезированных соединений от длины гидрофобного арильного или алкильного радикала в боковой цепи. Максимальное значение защитного эффекта соответствует соединениям, у которых длина заместителя в арильном радикале соответствует 10–12 атомам углерода.

Из данных, представленных на рис. 2, можно сделать заключение: какое значение имеет в структуре синтезированных соединений наличие дополнительного бензольного кольца, способного к π -электронному взаимодействию с поверхностными кластерами атомов железа. В случае изучаемых нами соединений возможны три варианта наличия дополнительного адсорбционного центра дополнительное бензольное кольцо находится:

- в «анионной» части соединения (арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновые соли);
- в «катионной» части соединения (алкил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновые соли);
- в «анионной» и «катионной» частях соединения (арил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновые соли).

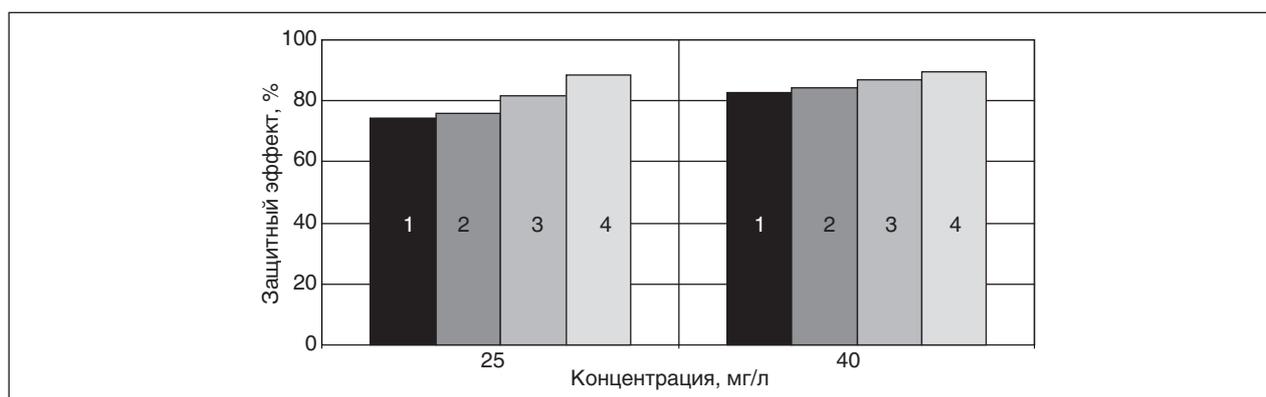


Рис. 2. Влияние дополнительной функциональной группы на ингибирующий эффект гетерилониевых солей: 1 — алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновые соли; 2 — арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновые соли; 3 — алкил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновые соли; 4 — арил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолиновые соли

Исследования проводились на основе синтезированных соединений с длиной углеводородного радикала в боковой цепи C_{10} – C_{12} и со степенью оксиэтилирования равной 12, как наиболее эффективных, на примере нефтепромысловой среды «Западная Сибирь».

Для начального моделирования нами было выбрано соединение алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридинового ряда (АлПЭФП). Защитный эффект при дозировке 25 мг/л составляет 74,54%. Введение дополнительного бензольного кольца в «голову» структуры соединения, т. е. переход к соединениям арил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридинового ряда (АрПЭФП) дает хотя и незначительное, но увеличение ингибирующего действия в 1,02 раза. Далее исследовался эффект от введения дополнительного адсорбционного центра в «хвост» соединения и одновременно в «хвост» и «голову», означающий переход от пиридиновых соединений к хинолиновым.

Заменяя в алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновой соли (АлПЭФП) пиридиновый цикл на изохинолиновый (бензольное кольцо которого обеспечивает более эффективное π -электронное взаимодействие с поверхностными кластерами металла) и получая таким образом алкил[поли(этиленокси)]фосфорил изохинолиновую соль (АлПЭФХ), мы повышаем защитный эффект еще в 1,07 раза по отношению к предшествующему (АрПЭФП), и в 1,1 раза по отношению к (АлПЭФП).

Однако самый высокий — в 1,2 раза — шаговый эффект повышения защитного действия (как и самое высокое его итоговое значение 88,22%) в этой группе веществ мы получили, когда, кроме описанного выше перехода от алкил[поли(этиленокси)]фосфорил

пиридиновой соли к алкил[поли(этиленокси)]фосфорил изохинолиновой соли, заменили в алкил[поли(этиленокси)]фосфорил изохинолиновой соли алкильный радикал на арильный и получили арил[поли(этиленокси)]фосфорил изохинолиновую соль.

Таким образом, на основании проведенных исследований нами были выбраны наиболее эффективные образцы из синтезированных гетерилониевых солей. Исследования показали, что наибольший ингибирующий эффект проявляют алкил[поли(этиленокси)]фосфорил и арил[поли(этиленокси)]фосфорил изохинолиновые соли, в структуре которых присутствуют додекаоксиэтильный фрагмент и арильная группировка с 10–12 атомами углерода в боковой цепи или алкильная группировка с 10–12 атомами.

На основе полученных данных, в условиях аналогичных описанным выше, нами были синтезированы образцы активной основы ингибитора коррозии.

Известно [8, 9], что ингибиторы по характеру воздействия на коррозионный процесс можно разделить на ингибиторы анодного, катодного и смешанного типа. Результаты показывают, что синтезированные нами гетерилониевые соли являются ингибиторами коррозии смешанного типа.

В среде «Татарстан», в которой присутствуют электролит и сероводород, ингибитор коррозии не оказывает существенного влияния на анодный процесс растворения железа. Однако он сильно влияет на катодный процесс восстановления окислителя, что вызывает уменьшение катодного тока.

В среде «Западная Сибирь», в которой присутствуют электролит и уголекислота, наблюдается сначала сдвиг потенциала в катодную сторону, но со временем потенциал сдвигается в анодную

сторону и ингибитор начинает препятствовать анодному растворению железа, т. е. проявляет анодные свойства.

На основании проведенных исследований свойств синтезированных соединений нами был разработан и защищен патентом РФ новый ингибитор коррозии марки СНПХ [16].

По результатам стендовых испытаний на ЦПС Западно-Могутлорского месторождения ОАО «МПК Аганнефтегазгеология» установлено, что разработанный ингибитор коррозии СНПХ обеспечивает достаточную эффективность защиты системы ППД от внутренней коррозии труб при концентрации 18 г/м³. Средняя скорость коррозии по данным промысловых измерений в период испытаний не превышала 0,01 мм/год (защитный эффект более 90%).

В системе нефтесбора оценка эффективности ингибитора проводилась гравиметрическим методом. Полученный защитный эффект при применении ингибитора коррозии составил более 90%.

Таким образом, синтезированы серии функциональнозамещенных алкил[поли(этиленокси)]-фосфорил пиридиновых, алкил[поли(этиленокси)]-фосфорил хинолиновых, арил[поли(этиленокси)]-фосфорил пиридиновых и арил[поли(этиленокси)]-фосфорил хинолиновых солей и исследовано их ингибирующее действие на поверхность железа. Наилучшие защитные свойства проявляет додекафенокси[додека(этиленокси)]фосфорил хинолиновая соль, которая была выбрана в качестве активной основы ингибитора коррозии марки СНПХ.

Литература

1. Григорьев В. П., Экилик В. П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. — Ростов-на-Дону: РГУ, 1978. — С. 184.
2. Фельхешн И., Кальман Э., Почик П. — Электрохимия. — 2002. — Т. 38. — №3. — С. 265.
3. Ulman A. — Chem. Rev. — 1996. — V. 96. — P. 1533.
4. Угрюмов О. В., Ившин Я. В., Фахретдинов П. С. и др. — Защита металлов. — 2001. — Т. 37. — №4. — С. 380.
5. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. — М., 1971.
6. Угрюмов О. В., Варнавская О. А., Хлебников В. Н. и др. — Защита металлов. — 2005. — Т. 41. — №1. — С. 69.
7. Shreir L. L. Corrosion. Corrosion Control. V. 1; 2. — London, Boston Newnes-Butterworths, 1978. — 1474 p.
8. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. — Pergamon Press Ltd, 1966. — P. 322.
9. Пат. № 2246562 РФ. Способ получения ингибитора коррозии, обладающего бактерицидным действием для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий.

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

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

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

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

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

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

Моделирование процесса разложения углекислого газа в плазме СВЧ-разряда

П. А. Гущин, Е. В. Иванов, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Углекислый газ, наряду с природным газом, является одним из основных источников углерода на планете. Содержание углекислого газа в атмосфере составляет $7 \cdot 10^{11}$ т, в составе карбонатов в земной коре $5 \cdot 10^{16}$ т, а общий объём техногенного CO_2 составляет 22 млрд т в год. Суммарно эта цифра значительно превосходит доказанные запасы природного газа, которые оцениваются в $1,0 \cdot 10^{13}$ т.

Очевидно, что перспектива разработки новых процессов с использованием углекислого газа с его почти неограниченными запасами чрезвычайно актуальна. Особый интерес с этой точки зрения представляет конверсия CO_2 в монооксид углерода, как перспективное сырьё для нефтехимического синтеза.

Известно, что CO образуется при неполном сгорании углеродсодержащих топлив либо при восстановлении диоксида углерода углем. Последний процесс весьма перспективен для промышленного получения монооксида углерода; ведутся научно-исследовательские работы по использованию различных марок углей и режимов газификации, а также по изучению кинетики процесса [1].

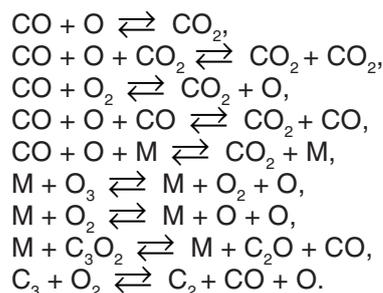
Альтернативой этому процессу может являться прямое разложение CO_2 до CO и O_2 [2]. Нами было показано, что в условиях СВЧ-плазмы

наблюдается образование из углекислого газа смеси CO и кислорода с выходами до 6–8%. С целью оптимизации процесса и конструкции плазмотрона была предпринята попытка математического моделирования процесса прямой конверсии углекислого газа в факеле СВЧ-разряда.

Теоретические расчеты конверсии углекислого газа проводились с помощью программы Chemical WorkBench (Kinetic Technologies (KINETECH)).

Основные частицы, учитываемые в расчете: CO_2 , CO , O_2 , O , O_3 , C , C_3O_2 , C_2O , C_2 , C_3 .

Основные реакции, проходящие при «закалке» получаемой смеси частиц:



На рис. 1 приведены характерные результаты расчетов для плазмохимической конверсии углекислого газа. Исходные параметры для рас-

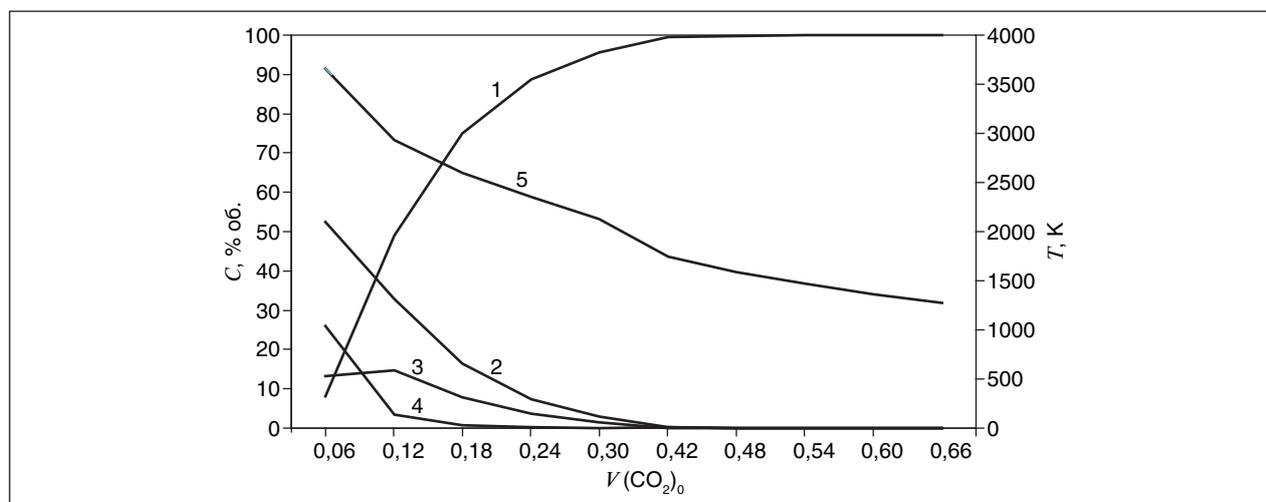


Рис. 1. Зависимость концентраций интермедиатов (C , % об.) и их температуры (кривая 5) от объемной скорости подачи CO_2 ($V(\text{CO}_2)_0$), $\text{м}^3/\text{ч}$, при постоянной мощности $W_{\text{исх}} = 400$ Вт: 1 — CO_2 ; 2 — CO ; 3 — O_2 ; 4 — O

чета: давление $P = 101325$ Па, температура исходной газовой смеси $T = 300$ К, скорость потока $V(\text{CO}_2)_0 = 0,06\text{--}0,66$ м³/ч, добавление энтальпии (Fe (основа), Co (18%), Ni (29%), вольфрам, молибдене рассчитываются по нижеприведенной формуле (Additional Entalpy — Ad_{ent} , кДж/кг), $W_{\text{исх}} = 400$ Вт:

$$Ad_{\text{ent}} = W_{\text{исх}} 80,64 / (M(\text{CO}_2) \cdot V(\text{CO}_2)_0),$$

где $W_{\text{исх}}$ — мощность питания магнетрона (подаваемая мощность, мощность реактора для модели); $M(\text{CO}_2)$ — молекулярная масса CO_2 , г/моль; $V(\text{CO}_2)_0$ — объемная скорость подачи исходных компонентов, м³/ч; Ad_{ent} — Additional Entalpy, добавление энтальпии системе, находящейся в реакторе, кДж/кг.

Теоретический расчет подразумевает полный вклад добавляемой энергии (Additional Entalpy) поступающему в реактор углекислому газу (для реальной модели это означает, что вся энергия, которую потребляет система, сосредоточена в плазменном факеле). Образующиеся интермедиаты (частицы, участвующие в расчете, приведены выше) имеют различные концентрации и температуры, в зависимости от вложенной энергии на единицу объема CO_2 . Данная модель реактора интегрально описывает процессы, происходящие в плазменном факеле.

На выходе из факела СВЧ-разряда концентрации O_3 , C, C_3O_2 , C_2O , C_2 , C_3 составляют менее 10⁻⁵% об.

Из рис. 1 видно, что с возрастанием объемной скорости подачи углекислого газа при постоянной мощности интегральная температура полупродуктов падает, уменьшаются концентрация активных радикалов, компонентов O, O₂, CO

и степень разложения CO_2 . Приведенные данные показывают, что при объемных скоростях потока CO_2 более 0,45 м³/ч (температура менее 1600 К) и мощности 400 Вт степень разложения CO_2 стремится к нулю.

Для получения целевых продуктов (CO, O₂) требуется охлаждение интермедиатов. Сущность данного процесса заключается в быстром понижении температуры с целью фиксации высокотемпературного состояния полупродуктов с максимально возможным предотвращением (подавлением) нежелательных процессов, происходящих при их медленном охлаждении.

Равновесное состояние газовой смеси при высокой температуре значительно отличается от равновесного состояния при низкой температуре. Эффективность охлаждения определяется его скоростью (К/с).

Охлаждение интермедиатов происходит с температуры, соответствующей значению на рис. 1, до $T = 330$ К.

Интегральная скорость охлаждения определяется по следующей формуле:

$$R = V_n(T_1 - 330) / (360 V_{3.0}),$$

где R — скорость охлаждения, К/с; V_n — скорость потока газовой смеси (принимается за $V(\text{CO}_2)_0$), м³/мин; $V_{3.0}$ — объем зоны охлаждения м³; T_1 — температура интермедиатов, соответствующая значению V_n на рис. 1.

Процесс охлаждения газовой смеси носит экспоненциальный характер до температуры 1600 К, ниже данной температуры охлаждение подчиняется линейному закону. На рис. 2 представлена интегральная скорость охлаждения при величине зоны охлаждения 15–20 см³ (в зависимости от скорости потока).

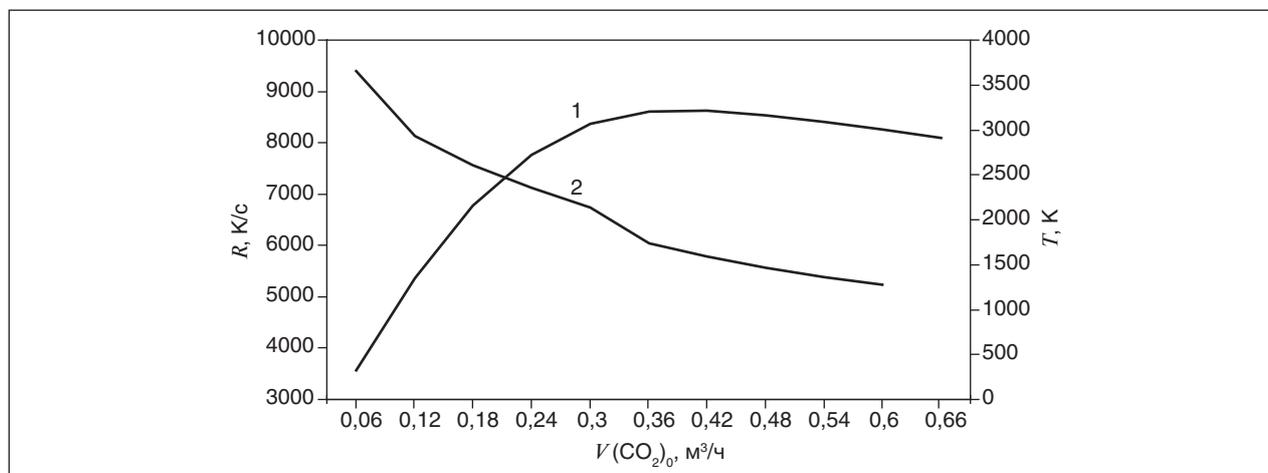


Рис. 2. Зависимость интегральной скорости охлаждения интермедиатов (1) и их начальной температуры (2) от объемной скорости подачи CO_2 ($V(\text{CO}_2)_0$, м³/ч)

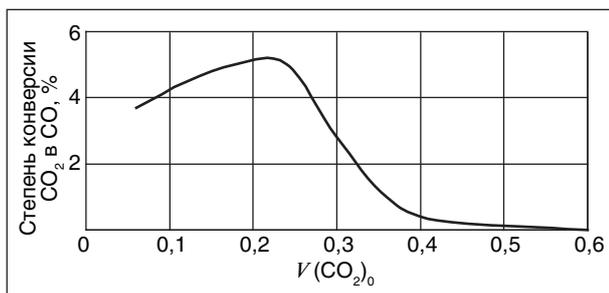


Рис. 3. Зависимость степени конверсии CO_2 от объемной скорости подачи CO_2 ($V(\text{CO}_2)_0$) при $W_{\text{исх}} = 400$ Вт и значениях R , соответствующих значениям на рис. 2 (температура продуктов 330 К)

На основании проведенного моделирования можно сделать вывод о том, что основной проблемой для достижения максимального выхода целевых продуктов при конверсии углекислого газа является невозможность обеспечения скоростей охлаждения выше 10^5 – 10^7 К/с, при которых происходит максимальное подавление процессов образования исходного CO_2 .

Из представленных на рис. 3 и 4 данных видно, что при R выше 10^5 К/с степень конверсии углекислого газа более 20%. Предельная величина степени конверсии CO_2 при $R \rightarrow \infty$ не может превышать величины, рассчитанной по данным, представленным на рис. 1. Формула расчета степени конверсии:

$$\alpha(\text{CO}_2) = W_{\text{об}}(\text{CO}) 100 / W_{\text{об}}(\text{CO}_2).$$

Величины скорости охлаждения порядка 10^4 К/с являются достижимыми только в процессах плазмохимической переработки газов. Это обусловлено тем, что плазменный факел является энергетически безынерционной системой, имеет максимально высокую плотность энергии, позволяя нагревать газовую смесь до температур выше 7000 К в минимальном объеме, равном объему плазменного факела. Поскольку вкладываемая энергия далее факела практически не распространяется, то газ за минимальный объем реактора (порядка 15–20 см³) охлаждается до температур чуть выше комнатной. Достижение величин охлаждения более 10^4 К/с технологически трудноосуществимо.

Результаты приведенных выше исследований позволяют сделать вывод о том, что для получения максимального количества целевых продуктов требуется уменьшение влияния лимитирующего данный процесс фактора — скорости охлаждения. Это возможно только при меньшем удельном энергокладе в исходный углекислый газ, вследствие чего понижается температура

интермедиатов и увеличивается скорость охлаждения.

Результаты теоретического анализа эффективности разработанного реактора плазмохимической конверсии CO_2 с учетом влияния вышеприведенных факторов приведены на рис. 5.

Из приведенных данных можно определить максимально эффективную мощность реактора, а также основные параметры газовой фазы на входе и выходе из реактора. Максимально эффективная переработка углекислого газа достигается при значениях удельной мощности реактора 1,667 кВт·ч на 1 м³ исходного CO_2 , при этом удельная производительность реактора составляет 0,03 м³ CO на 1 кВт·ч затрачиваемой энергии.

Для реализации процесса конверсии предлагается использовать устройство, конструкция которого подробно описана в работе [3], здесь мы лишь коротко отметим ее особенности.

Устройство содержит реакционную камеру, генератор микроволновых колебаний и волновод, снабжено буферной емкостью для последовательной подачи в реакционную камеру, выполненную в виде кварцевой цилиндрической трубки, исходных компонентов, и блоком питания переменной мощности, соединенным с генератором микроволновых колебаний, причем волновод выполнен в виде цилиндрических коаксиально расположенных внешнего и внутреннего электродов, размещенных снаружи и внутри реакционной камеры соответственно, реакционная камера и волновод размещены на генераторе микроволновых колебаний, внутренний электрод изготовлен заостренным на конце, в торце реакционной камеры выполнено отверстие для вывода целевого продукта.

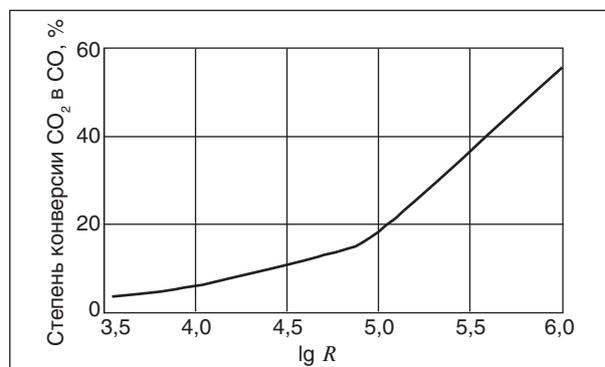


Рис. 4. Зависимость степени конверсии углекислого газа (%) от $\lg R$ скорости закалки интермедиатов при скорости подачи CO_2 $V(\text{CO}_2)_0 = 0,06$ м³/ч и $W_{\text{исх}} = 400$ Вт

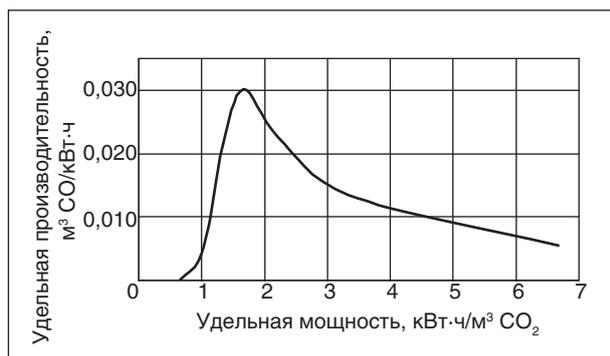


Рис. 5. Зависимость удельной производительности от удельной мощности одnoreакторной системы при $R = 8000$ К/с (по данным теоретических расчетов)

В качестве материала внутреннего электрода при разложении углекислого газа в плазме СВЧ-разряда использовался вольфрам. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 5.

Из данных на рис. 6 можно сделать вывод о том, что разработанная модель плазмохимического разложения CO_2 наиболее полно описывает реальный процесс на участке до $0,3 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Экспериментальные данные показывают значительное отклонение от модели при расходах, превышающих величину расхода $0,3 \text{ м}^3/\text{ч}$. Это можно объяснить спецификой плазменного факела, а именно тем, что энергия вкладывается не в весь объем газа (обрабатывается около $0,22\text{--}0,28 \text{ м}^3/\text{ч}$ CO_2 в одном реакторе). Остальная часть необработанного газа повышает скорость охлаждения получившейся смеси интермедиатов за счет тепломассообмена и газодинамических явлений, увеличивая выделение целевых продуктов CO и O_2 по сравнению с результатами моделирования.

Выводы

Разработана математическая модель процесса переработки CO_2 в CO и O_2 . Показано, что лимитирующей стадией является охлаждение образующихся после плазменного факела интермедиатов (температура интермедиатов

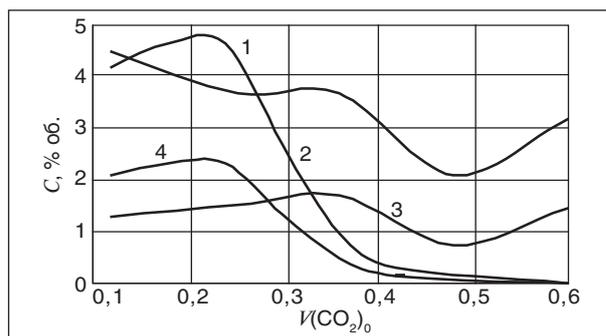


Рис. 6. Зависимость содержания компонентов газовой смеси для различных электродов от объемной скорости подачи CO_2 : 1 — CO -вольфрам; 2 — CO -модель; 3 — O_2 -вольфрам; 4 — O_2 -модель

выше 2400 K). Степень конверсии CO_2 16% и выше достигается при скоростях охлаждения более 10^5 K/с . При температурах интермедиатов от 2300 K до 1800 K степень конверсии CO_2 равнозначно зависит как от удельного энерговыклада, так и от скорости охлаждения (не может превышать 15%). При температурах интермедиатов ниже 1800 K степень конверсии CO_2 не может превышать 2% . Создана установка по плазмохимической конверсии CO_2 . Определены параметры работы установки, в частности скорость закалки варьируется в пределах $(4\text{--}15) \cdot 10^3 \text{ K/с}$. Показано, что степень конверсии углекислого газа по экспериментальным данным и по данным расчетной модели составляет $5\text{--}6\%$. Теоретическая модель процесса хорошо описывает экспериментальные данные до величин удельного энерговыклада $1,667 \text{ кВт·ч}$ на 1 м^3 исходного CO_2 .

Определена максимальная эффективность разработанного устройства для конверсии углекислого газа в плазме СВЧ-разряда: до $0,1 \text{ м}^3 \text{ CO}$ на 1 кВт·ч (500 кВт·ч на 1 м^3 исходного CO_2) при той же скорости охлаждения. Показано, что достижимая величина скорости охлаждения $R = 12000\text{--}15000 \text{ K/с}$ позволит увеличить степень конверсии до 8% , соответственно эффективность возрастет до $0,15 \text{ м}^3 \text{ CO}$ на 1 кВт·ч (333 кВт·ч на 1 м^3 исходного CO_2).

Литература

1. Shiro Kajitani et al. — Fuel. — 2006. — V. 85. — P. 163–169.
2. Indarto A. et al. — J. Haz. Mat. — 2007. — V. 146. — P. 309–315.
3. Заявка на патент РФ № 2008139246 от 3. 10. 2008 г. Устройство для конверсии газов в плазме СВЧ-разряда.

Устойчивость дисперсной системы нефтепродукт — вода под воздействием газодинамического фактора

В. П. Томин, В. И. Паращенко, О. Ю. Мозилина
ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», г. Ангарск

В процессе добычи и переработки нефти образуются большие объемы водонефтяных эмульсий. Присутствие воды в нефтепродуктах приводит к ухудшению их качества и эксплуатационных свойств, снижению производительности установок, повышенному расходу энергии, усилению коррозионного износа оборудования. Поэтому в промышленных условиях возникает необходимость разрушения эмульсий нефтепродукт — вода.

Целью данной работы явилось исследование интенсификации процесса деэмульсации среднедистиллятных фракций и нефти под воздействием газодинамического фактора.

Объектами исследования служили эмульсии дизельных фракций с содержанием воды в виде дисперсной фазы от 0,1 до 0,2% мас. Исследуемая дисперсная система дизельная фракция — вода является термодинамически неустойчивой [1, 2] и стремится самопроизвольно перейти в более устойчивое состояние, что достигается коагуляцией, коалесценцией и седиментацией частиц дисперсной фазы. Тем не менее разрушение данных эмульсий в статических условиях происходит очень медленно и может быть интенсифицировано воздействием газодинамического фактора.

Для определения изменения агрегативной устойчивости и степени обезвоживания нефтепродукта под воздействием газодинамического фактора была разработана лабораторная установка, состоящая из аппарата, куда загружается сырье для проведения процесса обезвоживания нефтепродукта, со встроенным в нижнюю часть барботажным устройством, перистальтического насоса Masterflex, лазерного анализатора размера частиц дисперсной фазы CIS-50. Предусмотрен дренаж осажденной воды с низа аппарата. Сигнал с анализатора поступает на персональный компьютер со специализированным программным обеспечением.

Анализатор CIS-50 фирмы ANKERSMID Ltd. представляет собой систему анализа размеров частиц в диапазоне 0,5–150 мкм с лазерным источником излучения, обеспечивающую быстрое и точное получение распределения частиц. Луч лазера осуществляет с большой скоростью круговое сканирование образца. Каждая отдельная

частица, движущаяся или неподвижная, попадая в область лазерного пятна, перекрывает поток излучения к детектору. Время, требуемое лучу лазера, вращающемуся с известной постоянной скоростью, для взаимодействия с частицей и выдачи тени на детектор, напрямую зависит от диаметра частицы. Соответствующие сигналы поступают в систему обработки данных. Данные, получаемые с использованием системы CIS-50, отображаются на дисплее и распечатываются как в графической форме, так и в форме отчетов [3].

Главными параметрами, фиксируемыми при работе установки, на основании которых определяется эффективность воздействия газодинамического фактора, являются изменения: размера частиц дисперсной фазы на выходе с установки, влагосодержания в пробах, удельной поверхности, уменьшение концентрации частиц дисперсной фазы в нефтепродукте.

В процессе проведения экспериментов для барботажки использовались различные газы.

Скорость подачи газов варьировалась от 5 до 30 дм³/ч. При барботажке газа сквозь пробу газовая фаза диспергируется в пробе в виде пузырей, которые при подъеме в турбулентном режиме захватывают частицы дисперсной фазы и интенсифицируют процессы коалесценции капель воды и в результате процесс их седиментации. Часть воды уносится вместе с газом с верха аппарата. Было выявлено, что изменение скорости подачи барботирующего газа (5, 10, 15, 20 и 30 дм³/ч) несущественно влияет на характер изменения кривой обезвоживания. Газ целесообразно подавать со скоростью 5–10 дм³/ч.

Обобщенные результаты, полученные при сравнении влияния различных газов на эффективность обезвоживания после составления материального баланса, представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, что эффективность обезвоживания эмульсий нефтепродукт-вода при использовании различных газов достаточно высока — во всех случаях более 50%. Время обезвоживания при использовании различных газов составляло от 20 мин до 2,5 ч. Время же обезвоживания такого же объема продукта при аналогичных условиях без подачи газа в режиме

**Материальный баланс по влаге процесса обезвоживания дизельных фракций
с использованием различных барботирующих газов**

Барботаж (скорость подачи газа – 5–10 дм ³ /ч)	Метан	Азот	Этан	Пропановая фракция	Бутановая фракция
Вход, %					
исходная дизельная фракция	100	100	100	100	100
Выход, %					
верх (ушло с газом)	39,0	61,1	25,1	44,1	10,0
низ (капли воды)	12,0	0,09	31,5	15,3	46,0
проба после эксперимента	49,0	38,8	43,4	40,6	44,0
Эффективность обезвоживания, %	51,0	61,2	56,6	59,4	56,0
Температура пробы, °С	25	24	22	23	22
Содержание влаги, % мас.					
исходная проба	0,21	0,07	0,18	0,15	0,11
после эксперимента	0,10	0,03	0,08	0,06	0,05
Время барботажа, ч:мин.	2:10	0:55	1:40	1:25	2:20

простого отстоя составляло в среднем 40–45 ч, а эффективность обезвоживания — 30–40%.

Полученные кривые распределения частиц дисперсной фазы по времени проведения процесса обезвоживания под воздействием газодинамического фактора имеют однотипный характер. Изменение агрегативной устойчивости и процесс увеличения размера капель воды начинается уже в начале эксперимента в среднем через 10 мин. Происходит постепенное увеличение размера частиц дисперсной фазы и при достижении некоторого критического

размера — 15–25 мкм — полное разрушение эмульсии и седиментация капель воды на дно аппарата.

Таким образом, в результате исследования промышленных эмульсий нефтепродукт-вода выявлено существенное влияние газодинамического фактора на изменение дисперсности систем, на интенсивность разрушения эмульсий и обезвоживания нефтепродуктов, что показывает необходимость учета данного фактора при проведении и разработке технологических процессов.

Литература

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1982. — 400 с.
2. Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. — М.: Химия, 1990. — 224 с.
3. Анализатор размера частиц CIS-50. Инструкция по эксплуатации.
4. Тронов В. П. Разрушение эмульсий при добыче нефти. — М.: Недра, 1974. — 272 с.
5. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.

Вниманию специалистов!

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

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

Исследование влияния присадки «К» на показатели качества диэтиленгликоля, процессы осушки газа и коррозию оборудования на примере УКПГ-7 месторождения Медвежье

А. Г. Глухенький
ООО «Газпром добыча Надым»

В процессе эксплуатации диэтиленгликоля (ДЭГ) при осушке газа в нем идет накопление продуктов разложения: кислот, альдегидов, осмолов, а также солей, поступающих из пласта с газом, и продуктов коррозии оборудования.

Качество подготовки газа, в частности точка росы по влаге (воде), а также величина безвозвратных потерь абсорбента с осушенным газом в первую очередь зависят от качества жидких поглотителей, их концентрации и наличия в них примесей.

Наличие примесей в циркулирующем гликоле оказывает отрицательное влияние на работу установок осушки газа. Так, в процессе нагрева и регенерации на теплопередающих поверхностях оборудования отлагаются твердые конгломераты, состоящие из кристаллических солей, механических примесей, частиц глины, песка, окалины и смолистых продуктов. Образование таких отложений на поверхностях нагрева затрудняет теплообмен, приводит к увеличению энергозатрат и способствует преждевременному выходу из строя аппаратов из-за прогара теплопередающих поверхностей.

Накопление минеральных солей в растворе увеличивает его коррозионную активность, что существенно усиливает коррозию конструктивных материалов и оборудования: наблюдается коррозия тарелок и перегородок в абсорберах и колоннах регенерации, прогары труб испарителя и т. д. Практика эксплуатации установок комплексной подготовки газа показывает, что накопление в гликоле солей и механических примесей способствует также эрозии оборудования и снижению его массообменной эффективности.

В связи с изложенным важными являются вопросы регенерации растворов гликоля от влаги, их очистки от различных примесей, вопросы продления срока службы гликолей.

С целью снижения потерь гликоля, повышения качества осушки газа и уменьшения коррозии оборудования на УКПГ-7 месторождения Медвежье был испытан концентрат осу-

шителя марки «К», который при добавлении в диэтиленгликоль, придает ему антивспенивающие, антикоррозионные и антиокислительные свойства.

Для оценки характеристик присадки «К» на процесс осушки газа, регенерацию ДЭГ и коррозию оборудования в процессе испытаний проводились исследования по следующим направлениям:

- 1) анализ осушителя с присадками в процессе испытаний;
- 2) коррозионное воздействие осушителя с присадками на технологическое оборудование;
- 3) осушающая способность осушителя с присадками при эксплуатации;
- 4) определение вспениваемости осушителя;
- 5) потери абсорбента в виде механического уноса с осушенным газом и выноса с рефлюксом установки регенерации.

Для оценки влияния присадки «К» на процесс осушки газа в процессе испытаний определялись следующие технологические параметры:

- расход газа в работающих абсорберах А-1;
- количество (объем) и температура подаваемого в работающие абсорберы А-1 регенерированного ДЭГ;
- унос ДЭГ с осушенным газом из работающих абсорберов А-1;
- температура точки росы осушенного газа на выходе УКПГ-7 и отдельно по каждой технологической нитке;
- отбор рефлюкса с анализом его состава и присутствия присадки;
- определение содержания числа омыления и альдегидов в осушителе и рефлюксе;
- измерение общих, суммарных потерь гликоля;
- определение вспениваемости;
- определение осушающей способности.

Для проведения испытаний из системы осушки и регенерации старый отработанный ДЭГ был слит и проведены подготовительные мероприятия:

Табл. 1. Показатели качества осушителя до испытаний

Показатели	РДЭГ	НДЭГ
H ₂ O, % мас	1,42	3,02
ДЭГ, % мас.	98,58	96,98
pH	8,75	8,82
Плотность, г/см ³	1,116	1,115
Бура, г/л	2,67	2,76

- промывка и очистка системы абсорберов, емкости Е-4 и системы регенерации;
- ревизия оборудования системы регенерации;
- ревизия и настройка средств КИП и А;
- ликвидация утечек.

Для исключения потерь ДЭГ или их снижения при пусках и загрузке ДКС на трассу были приняты меры по постепенной их загрузке и учету их потерь методом расчета и прямых измерений.

Оценка влияния присадки на процесс осушки и регенерации производилась на основе лабораторного анализа состава ДЭГ по ходу испытания.

В табл. 1 приведены исходные значения рабочего раствора осушителя на начало испытаний — 17 декабря 2005 г.

Средняя часовая нагрузка установки осушки по газу в период испытаний составляла 121–193 тыс. м³/ч. Температура точки росы осушенного газа составляла минус 15–20°С. Концентрация регенерированного ДЭГ колебалась в пределах 99,3–99,5% мас., насыщенного ДЭГ 96,0–97,5% мас., водородный показатель (pH) составлял: регенерированного ДЭГ 8,1–8,7, насыщенного ДЭГ 8,1–8,6.

Для сравнения, при тех же нагрузках установки осушки по газу в период август — декабрь 2005 г. концентрация регенерированного ДЭГ составляла 99,2–99,4% мас., насыщенного ДЭГ

97,1–97,8% мас. Водородный показатель (pH) был значительно ниже и составлял 6,2–6,4.

В процессе испытаний еженедельно отбирались пробы РДЭГ и НДЭГ, рефлюкса для определения содержания воды ДЭГ, кислотности, альдегидов, числа омыления, а также содержания буры.

В результате установлено, что в период с июня по ноябрь 2005 г. величина pH была в пределах 6–6,5 и стабилизировалась в декабре 2005 г. после введения присадки (рис. 1).

Из графика видно что с 17 декабря 2005 г. после введения присадки марки «К» pH ДЭГ повысился более чем на две единицы и составил 8,2–8,4.

Как видно из табл. 2, во время испытаний в период с января по октябрь 2006 г. в системе циркуляции ДЭГ с присадкой «К» его pH стабильно сохранялся на одном уровне.

Из данных табл. 2 следует, что среднемесячная величина pH рефлюкса в период испытаний равна 8,2–8,4, т. е. среда более близкая к нейтральной. Для сравнения, в период работы установки осушки с августа по 17 декабря 2005 г. средняя величина pH составляла 6,2–6,6, т. е. среда была более кислой на 1,8–2 единицы. Приведенная динамика изменения pH коррелируется с изменением содержания антикоррозионных присадок в осушителе. Так как бура является одним из основных компонентов, входящим в пакет присадок опытного осушителя, в процессе испытаний проводился анализ по ее содержанию в растворе (табл. 3).

Как видно из данных табл. 3, в период испытания присадки марки «К» с января по июнь 2006 г. циркулирующий в системе осушитель содержал буру в среднем около 2,7 г/л.

К сентябрю 2006 г. содержание буры в ДЭГ снизилось до 1,5 г/л, что привело к пропорциональному уменьшению содержания других антикоррозионных и антипенных присадок.

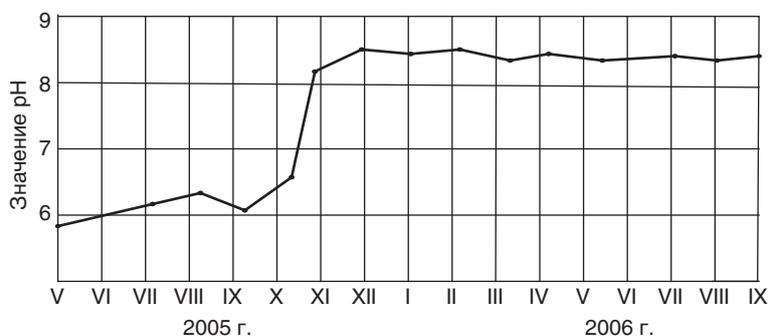


Рис. 1. График изменения pH РДЭГа до и после введения присадки «К» в период с 01.05.05 г. по 01.09.06 г. на УКПГ-7 месторождения Медвежье

Табл. 2. Среднемесячная величина pH рефлюкса в период испытаний нового осушителя с присадками на УКПГ-7 месторождения Медвежье

	06.01.06	15.02.06	22.03.06	27.04.06	27.05.06	30.06.06	12.07.06	15.08.06	17.09.06	02.10.06	22.10.06
pH	8,29	8,29	8,38	8,28	8,4	8,22	8,23	8,04	8,08	8,00	8,00

Табл. 3. Содержание буры в ДЭГ, г/л

	06.01.06 г.	13.01.06 г.	09.01.06 г.	08.02.06 г.	15.02.06 г.	21.02.06 г.	08.03.06 г.	22.03.06 г.	07.04.06 г.	17.04.06 г.	27.04.06 г.	03.05.06 г.
РДЭГ	2,67	2,57	2,66	2,38	2,76	2,57	2,57	2,48	2,96	3,24	2,86	2,57
НДЭГ	2,76	2,10	2,67	2,67	2,57	2,67	2,76	2,86	2,86	2,8	2,76	3,14
Рефлюкс	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	13.05.06 г.	27.05.06 г.	03.06.06 г.	07.06.06 г.	30.06.06 г.	01.07.06 г.	12.07.06 г.	29.07.06 г.	15.08.06 г.	22.08.06 г.	06.09.06 г.	13.09.06 г.
РДЭГ	2,57	2,19	2,26	2,09	2,38	1,81	2,1	2,0	1,52	1,62	1,52	1,51
НДЭГ	2,48	2,29	3,05	1,81	1,91	1,81	1,9	1,9	1,38	1,78	1,52	1,51
Рефлюкс	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Снижение содержания комплекса присадок не привело к росту содержания альдегидов и связанных кислот, средняя величина содержания альдегидов за период длительных испытаний в РДЭГ равно 0,005% мас., а средняя величина числа омыления соответственно равна 0,335 мг КОН/г, что свидетельствует о высокой термостабильности осушителя.

Содержание мехпримесей в РДЭГ в период испытаний стабильно и в среднем равно 0,17 г/л.

Здесь следует также обратить внимание на содержание железа и хлорид-иона. В период испытаний с 17.12.2005 г. по 01.10.2006 г. содержание железа в РДЭГ изменялось в пределах 80,3–114,1 мг/л, в то время как в период до введения присадки содержание железа составляло 210–245 мг/л.

Среднее содержание хлорид-иона в период испытаний в РДЭГ составляло 1090–1458 мг/л, то есть содержание хлорид-иона в ингибированном ДЭГ не изменялось в широких пределах. Содержание хлорид-иона в ДЭГ определяется эффективностью работы системы сепарации пластового газа.

В процессе испытаний была проведена отработка методики вспениваемости осушителя природного газа с улучшенными эксплуатационными характеристиками. В соответствии с методикой была собрана установка по определению характеристик вспенивания (рис. 2). В мерный

цилиндр емкостью 1000 мл налили 200 мл ДЭГ со склада и добавили 4 мл газового конденсата, поместили в цилиндр газопромыватель и подали через него воздух со скоростью 1000 мл/мин. Через 5 мин объем пены составлял 40 мл. Не переставая подавать воздух, добавили 40 мл ДЭГ с УКПГ-7 (в котором содержался пеногаситель), пена практически исчезла, осталось немного у стенок цилиндра.

При добавлении масла в пробу НДЭГ также не наблюдалось вспенивания осушителя, кроме образования пены у стенок цилиндра.

В процессе испытаний определение вспениваемости осушителя с присадками по ТУ 6-01-1-467-94 проводилось в лаборатории.

Для определения скорости коррозии внутренних стенок технологического оборудования 17.12.2005 г. на УКПГ-7 месторождения Медвежье были установлены образцы-свидетели, материал сталь 09Г2С.

24–27 мая 2006 г. образцы-свидетели были извлечены для определения скорости коррозии.

Анализ полученных результатов при коррозионных испытаниях оборудования с присадкой в течение более 150 суток позволяет сделать следующие выводы.

Коррозионными испытаниями ДЭГ с присадкой марки «К» в течение 150 сут установлено, что скорость коррозии образцов-свидетелей, установленных в паровой фазе испарителя И-1,

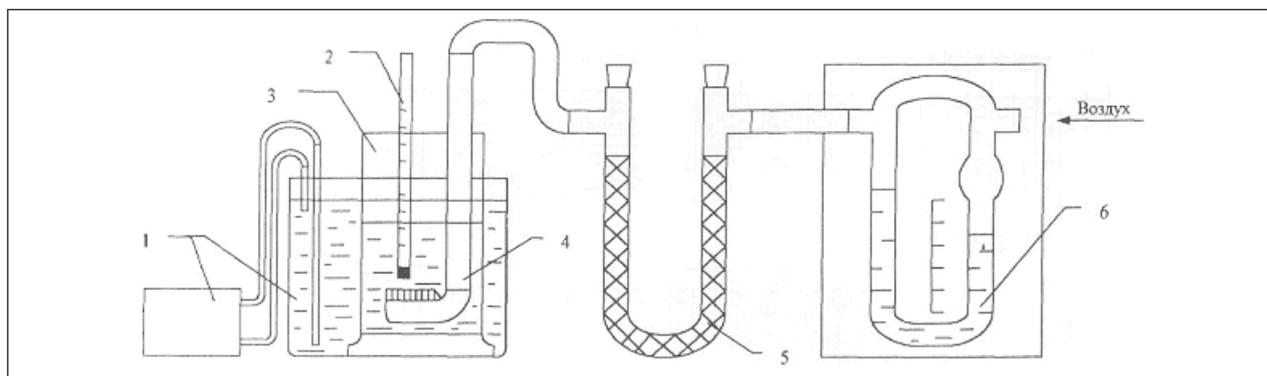


Рис. 2. Установка для определения вспениваемости: 1 — водяная баня с термостатом; 2 — термометр; 3 — мерный цилиндр; 4 — газопромыватель; 5 — трубка с хлористым кальцием; 6 — реометр

теплообменнике Т-3, в среде насыщенного и регенерированного ДЭГ, в десорбере Д-1, на выходе паров рефлюкса из десорбера, в абсорбере, в среде регенерированного ДЭГ, ниже, чем при коррозионных испытаниях до применения присадки, тем самым подтверждаются полученные данные по существенному снижению коррозии оборудования при эксплуатации осушителя по ТУ 6-01-1-467-94 в системе осушки газа и регенерации гликоля на УКПГ-7 в сравнении с ДЭГ без присадки.

На основании полученных результатов испытаний присадки «К» к ДЭГ по ТУ 6-01-1-467-94 можно сделать следующие выводы:

1. Новый осушитель обеспечил надежную работу оборудования УКПГ-7 месторождения Медвежье.

2. Осушающая способность ДЭГ с присадкой, определенная по методу ВНИИГАЗа, лучше регламентного в среднем на 2%.

3. Исследуемые показатели качества ДЭГ с присадкой «К» свидетельствуют о его высокой стабильности:

- величина рН в циркулирующем ДЭГ за время испытаний равнялась для РДЭГ — 8,3, для НДЭГ — 8,2;

- средняя величина содержания альдегидов составила в РДЭГ — 0,0045% мас., в НДЭГ — 0,006% мас.;

- среднее значение числа омыления для РДЭГ — 0,336 мг КОН/г ДЭГ и НДЭГ — 0,250 мг КОН/г ДЭГ;

- содержание мехпримесей в ДЭГ составило в РДЭГ — 0,17 г/л, в НДЭГ 0,16 г/л.

4. Присадка «К» эффективно защищает от коррозии сталь 09Г2С.

Скорость коррозии образцов-свидетелей стали 09Г2С, установленных:

- в десорбере Д-1 на линии подачи НДЭГ в десорбер колонны, уменьшилась по сравнению со скоростью без применения присадки в среднем в 22 раза;

- на линии выхода паров рефлюкса из десорбера Д-1, уменьшилась в среднем в 2 раза;

- в испарителе И-1, уменьшилась в среднем в 2,8 раза;

- на линии РДЭГ в теплообменник, уменьшилась в среднем в 6,2 раза по сравнению с регламентным ДЭГ.

Следует отметить, что с увеличением длительности испытаний скорость коррозии уменьшается на всех образцах, за исключением образцов, установленных на линии выхода паров рефлюкса из десорбера.

5. Наличие эффективных антивспенивающих присадок в ДЭГ позволило полностью устранить вспенивание ДЭГ в процессе эксплуатации.

Кинетическая модель жидкофазного окисления *n*-ксилола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта

С. Е. Шуляка, Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

В предыдущих работах была получена кинетическая модель окисления этилбензола (ЭБ), выбранного в качестве модельного углеводорода, в присутствии марганцевого и кобальтового катализаторов [1,2]. Сравнивая окисление имеющих связи С–С ароматических углеводородов с Со и Мп катализаторами, можно отметить большую глубину окисления в последнем случае до карбоновых кислот. Можно говорить о различных направлениях атаки иона кобальта и марганца на реакционные центры субстрата: вероятно, связь С–С (Мп) и С–Н (Со).

До сих пор в литературе не встречалось кинетическое описание каталитического окисления метилбензолов на кобальтовом катализаторе.

В связи с этим было предложено принять в качестве модельного углеводорода *n*-ксилол (ПК), обладающий одинаковой брутто-формулой с ЭБ.

В экспериментах использовались следующие реагенты.

Параксиллол марки «ч» очищали от следов перекисных соединений пропуская его через колонку, заполненную оксидом алюминия, с последующей перегонкой в атмосфере аргона. Использовалась фракция, кипящая при температуре 138,35°C. Очищенный параксиллол хранили в банках темного стекла.

Стеарат кобальта $\text{Co}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ (молекулярный вес 624,9). Использовали готовый продукт марки «ч.д.а.».

Паратолуиловый альдегид. Использовали готовый продукт марки «ч.д.а.».

Паратолуиловая кислота. Использовали готовый продукт марки «ч.д.а.».

Октанол применяли в качестве внутреннего стандарта в хроматографическом анализе, марки «ч.д.а.».

Изопропиловый спирт применяли в хроматографическом анализе, марки «ч.д.а.».

Параксиллол окисляли в кинетической области кислородом воздуха (расход газа-окислителя — 2,5 л/мин) в реакторе смешения периодического действия в присутствии стеарата Co^{+2} . Достижение рабочей температуры 120°C

в реакторе осуществлялось в токе азота. Затем подачу газа переключали с азота на воздух, и этот момент принимали за начало реакции. Основными продуктами окисления *n*-ксилола (ПК) являются гидропероксид *n*-ксилола (ГППК), *n*-толуиловый альдегид (ПТА), и *n*-толуиловая кислота (ПТК). Концентрации ПК, ПТА, ПТК определяли хроматографическим методом на «Хроме-5», ГППК-методом титрования. Концентрации валентных форм катализатора анализировались спектрофотометрическим методом на «Спектрофотометре 2009».

Первоначальными экспериментами было установлено, что без катализатора реакция окисления *n*-ксилола идет с чрезвычайно малой скоростью. Кинетические кривые изменения концентраций веществ в эксперименте с концентрацией катализатора, равной 0,0016 моль/л, продолжительностью 150 мин, начальной концентрации ПК 8,11 моль/л при температуре 120°C приведены на рис. 1, материальный баланс — в табл. 1.

Обращает внимание то, что кривые расхода ПК и накопления ПТК имеют автоускоренный характер. Видно, что автоускорение не связано с концентрацией ГППК. Это говорит о том, что основным источником цепей является не ГППК, а другое вещество, возможно, ПТА. С ростом концентрации вносимого катализатора индукционный период заметно увеличивается, в то же время после его окончания окисление происходит быстрее и с более высокими выходами продуктов. Для нахождения рабочей области была проведена предварительная серия опытов с варьированием концентрации катализатора в течение 4 ч. Рабочей максимальной концентрацией катализатора в дальнейших опытах принята концентрация 0,0035 моль/л, базовой — 0,001 моль/л.

Сопоставляя изменение цвета валентных форм катализатора со скоростью процесса и выходом продукта можно предположить, что активной формой катализатора является Co^{+3} , а Co^{+2} является каталитически неактивным. Для подтверждения этого факта реакцию окисления провели в присутствии триацетата кобальта.

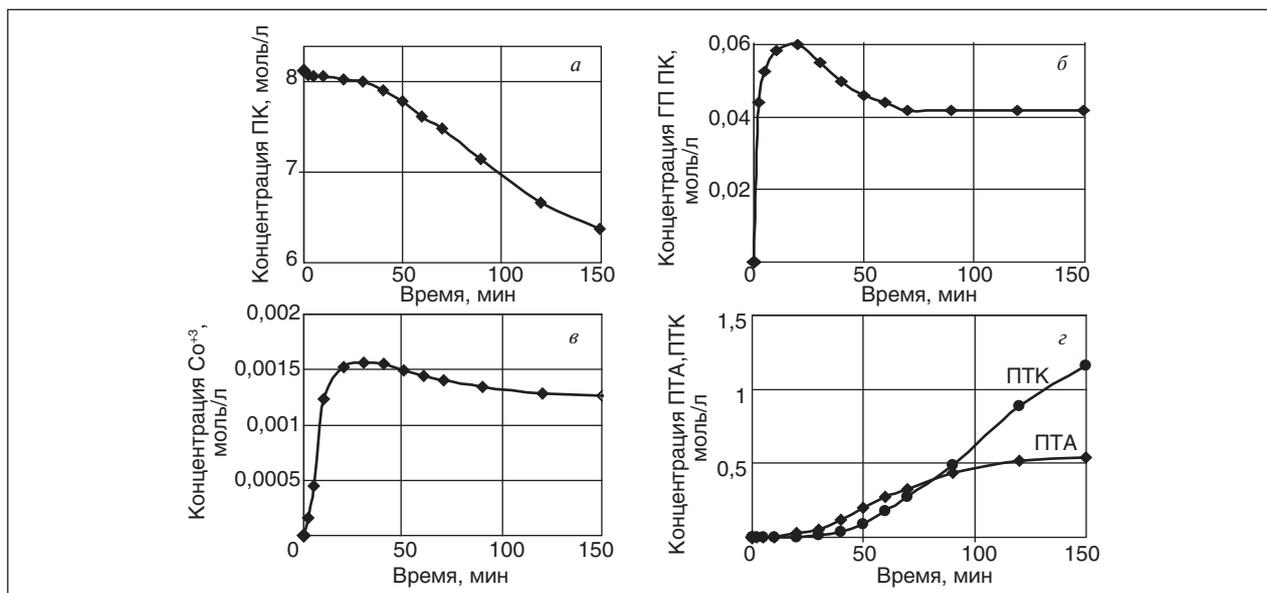


Рис. 1. Кинетические кривые расходования параксилыла (а) и накопления гидропероксида параксилыла (б), трехвалентного кобальта (в) и продуктов ПТА и ПТК (з)

Кривая расходования ПК не имела периода индукции.

В серии с варьированием концентрации катализатора (0,0016, 0,002, 0,0035 моль/л), отображенной на рис. 2 (кривые 1, 2, 3 в порядке возрастания концентрации катализатора), оказалось, что для периода развитого окисления, т. е. после завершения индукционного периода, зависимость начальной скорости окисления от концентрации катализатора линейаризуется в координатах: r_0 — (концентрация Co^{+3})^{0,5} (рис. 3). Это показывает, что порядок по катализатору равен 1/2. Очевидно, чем больше масса вносимого в реакционную массу катализатора, тем

больше доля образующейся трехвалентной формы кобальта. Однако при увеличении начальной концентрацией двухвалентной формы увеличивается индукционный период. Из сопоставления кинетических кривых расходования ПК и изменения концентрации Co^{+3} можно сделать вывод, что пока в реакционной массе не накопится заметное количество трехвалентной формы, окисление углеводорода не начинается. Причем существует явная связь между концентрацией трехвалентной формы кобальта и концентрацией ГП ПК. Кривая накопления ГП ПК достигает максимума, совпадающего по времени с достижением концентрации ионов Co^{+3}

Табл. 1. Материальный баланс опыта (температура 120°C, (C(CoSt₂) = 0,0016 моль/л), время 150 мин)

Время, мин	$C_{ПК}$, моль/л	$C_{ПТА}$, моль/л	$C_{Co^{+3}}$, моль/л	$C_{ГППК}$, моль/л	ПТК, моль/л
0	8,11	0	0	0	0
2	8,06	0,005	0,000160	0,044	0
5	8,05	0,007	0,000450	0,053	0
10	8,05	0,002	0,001234	0,058	0
20	8,02	0,026	0,001520	0,060	0,002
30	7,99	0,053	0,001560	0,055	0,012
40	7,90	0,120	0,001550	0,050	0,04
50	7,77	0,200	0,001490	0,046	0,09
60	7,62	0,270	0,001440	0,044	0,18
70	7,47	0,325	0,001400	0,042	0,27
90	7,14	0,435	0,001340	0,042	0,49
120	6,68	0,497	0,001280	0,042	0,89
150	6,39	0,513	0,001260	0,042	1,16

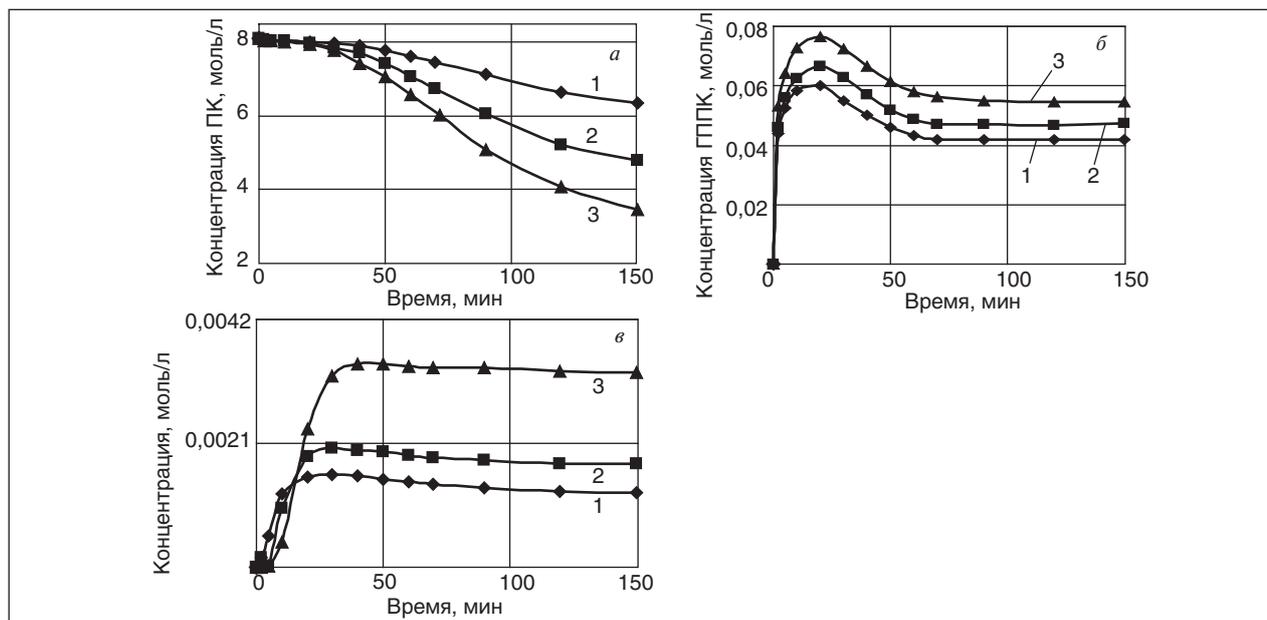


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ПК (а) и накопления ГПК (б) и Co^{+3} (в)

наибольшего значения. Таким образом, возможно, роль взаимодействия ГПК и катализатора сводится к наработке каталитически активной трехвалентной формы.

Для выяснения порядка по кислороду были проделаны эксперименты по варьированию концентрации кислорода в газе-окислителе. С увеличением концентрации кислорода в газе-окислителе с 21% об. до 60% об. индукционный период исчезает, кинетические кривые приобретают идентичный вид после окончания индукционного периода (рис. 4), поэтому порядок по кислороду принимается равным 0 для периода развитого окисления.

В принципе можно говорить о двух возможных путях вовлечения ПК в окисление: 1) за счет реакции $\text{Co}^{+3} + \text{RH} \rightarrow \text{Co}^{+3} + \text{R}\cdot + \text{H}^+$ или 2) цепным путем по реакции $\text{ROO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$

В первом случае процесс может идти по ион-радикальному механизму, и его скорость будет определяться скоростью одноэлектронного переноса, а нелинейная зависимость скорости от концентрации Co^{+3} будет объясняться комплексообразованием с участием Co^{+2} . Для подтверждения такого механизма проводили окисление ПК трехвалентным кобальтом в атмосфере аргона. В первом случае в момент достижения максимальной концентрации Co^{+3} отключали подачу воздуха в реактор и начинали подавать в него аргон для создания инертной атмосферы. Во втором случае окисляли ПК ацетатом трехвалентного кобальта в инертной атмосфере. В любом случае продукты обнаружены не были, а концентрация трехвалентного кобальта оставалась неизменной. Поэтому первый вариант вовлечения углеводорода в реакцию исключили. По-видимому, в развитом про-

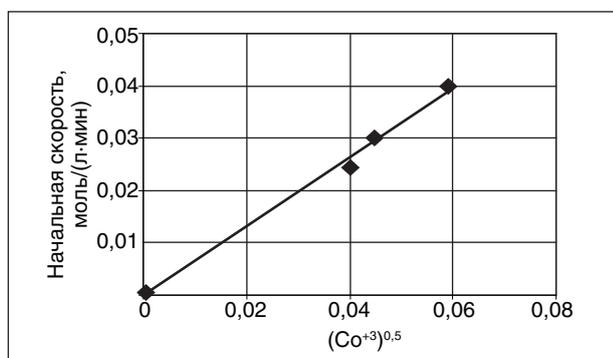


Рис. 3. Линеаризация зависимости начальной скорости окисления от концентрации Co^{+3}

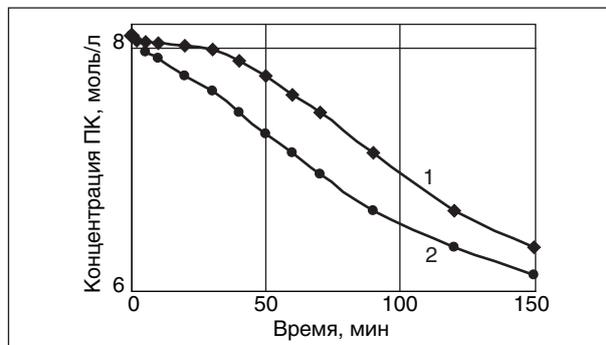


Рис. 4. Кинетические кривые расходования ПК в зависимости от концентрации кислорода: 1 — 21%; 2 — 80%

цессе окисления речь должна идти о радикально-цепном пути при иницировании с участием Co^{+3} , но без ПК, и с преимущественно квадратичным обрывом цепей. В таком случае следует ожидать линейную зависимость скорости от $[\text{ПК}]$ и $[\text{Co}^{+3}]^{0.5}$. Вовлечение углеводорода в цепь окисления будет осуществляться гидропероксидным радикалом, возможно, радикалом ГППК($\text{ROO}\cdot$).

В результате проведения и обработки предварительных опытов можно считать установленным, что механизм окисления ПК является радикально-цепным, а реакция иницирования предполагает участие в ней иона трехвалентного кобальта. Остается неясным, какие процессы вызывают изменение состава катализатора, в результате каких реакций происходит переход из одной валентной формы в другую. Ответы на эти вопросы могут быть найдены при постановке кинетического эксперимента, в котором будет исследовано влияние продуктов реакции на скорость окисления ПК, а также будут изучены процессы окисления этих веществ в присутствии кобальтового катализатора.

В некаталитических процессах окисления основным источником радикалов, вовлекающих субстрат в окисление, является термический распад гидропероксидов. В присутствии ионов металлов происходит также и катализированный распад, который может протекать по радикальному и молекулярному пути. Очевидно, если доля молекулярного пути разложения близка к единице, то увеличение скорости окисления углеводорода в присутствии добавок гидропероксида не будет наблюдаться, хотя скорость распада ГППК повысится по сравнению с некатализируемым процессом.

Для выяснения роли ГППК в окислении ПК была проведена серия экспериментов с добавками ГППК в исходную реакционную массу ГП в количестве 0,005 моль/л. На рис. 5 изображены кинетические кривые накопления трехвалентной формы кобальта и ГППК. При добавлении ГП

ПК в исходную реакционную массу весь кобальт практически мгновенно перешел в трехвалентное состояние и расходование ПК начиналось без индукционного периода, однако далее все кинетические кривые совпадали с кривыми изменения концентраций реагентов в опытах без добавок ГП. Таким образом, можно считать, что роль ГППК в процессе окисления заключается в генерировании высшей валентной формы металла-катализатора, а не в радикально-цепном вовлечении ПК в окисление. Высокая скорость разложения ГППК объясняет ее низкую стационарную концентрацию.

Для выяснения других участников в иницировании окисления были проведены эксперименты по варьированию концентраций ПТА и ПТК.

На рис. 6 приведены кинетические кривые участников процесса при добавлении ПТА в начальный момент времени. Продолжительность индукционного периода уменьшается с ростом концентрации добавленного ПТА, и скорость окисления увеличивается, то есть выражение скорости окисления углеводорода должно включать и концентрацию ПТА. Вероятно, альдегид участвует в реакции иницирования.

Количественная оценка эффективности добавок *n*-толуилового альдегида на выход продуктов в этих экспериментах несколько затрудняется ввиду того, что ПТК образуется и при окислении самого ПТА. Поэтому были поставлены аналогичные опыты, в которых вместо ПТА был использован бензальдегид. Это позволило разграничить продукты окисления углеводорода и без альдегида и выяснить, какое влияние оказывают добавки последнего на скорость образования и выход ПТК. Результаты опытов представлены в табл. 2

Как видно из предложенных данных, добавки бензальдегида, ускоряя общий процесс окисления, увеличивают выход ПТК.

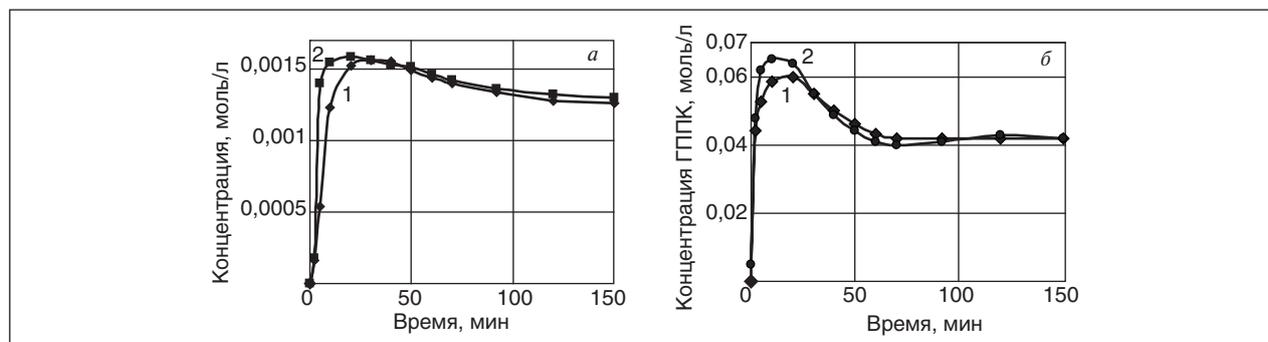


Рис. 5. Кинетическая кривая накопления трехвалентного кобальта (а) и ГППК (б) без добавок (1) и с добавкой ГП (2)

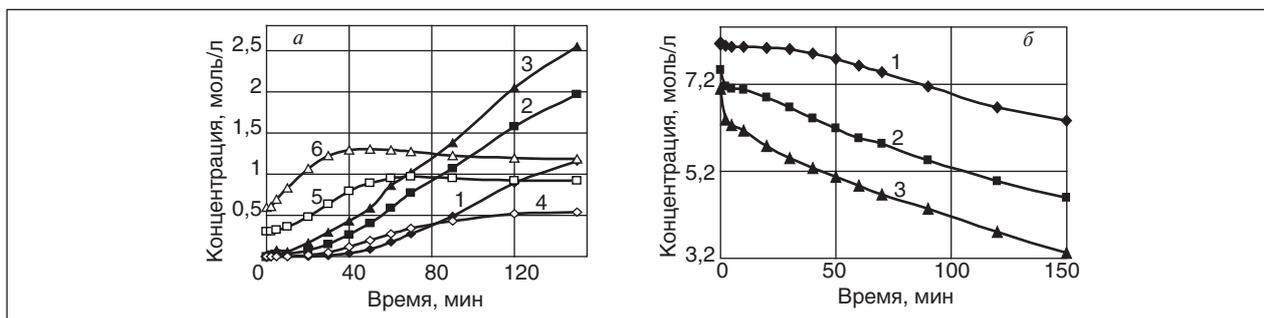


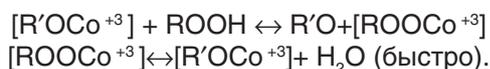
Рис. 6. Кинетические кривые накопления продуктов ПТА, ПТК (а) и расходования ПК (б) при добавлении 0,3 и 0,6 моль/л ПТА: 1 — ПТК и ПК без добавок; 2 — ПТК и ПК с 0,3 моль/л ПТА; 3 — ПТК и ПК с 0,6 моль/л ПТА; 4 — ПТА без добавок; 5 — ПТА с 0,3 моль/л ПТА; 5 — ПТА с 0,6 моль/л ПТА

Одним из основных продуктов окисления ПК является *n*-толуиловая кислота. Для выявления влияния ПТК на кинетику процесса окисления ПК были проведены эксперименты по варьированию начальной концентрации ПТК в качестве добавки. Результаты проведенных опытов представлены на рис. 7.

Проведенные эксперименты показали, что добавки ПТК в исходную реакционную массу приводят к устранению индукционного периода, незначительному повышению выхода ПТК. Ход кинетических кривых практически совпадает с данными эксперимента без добавления ПТК, что говорит о том, что ПТК не участвует в иницировании, ее основное влияние — перевод катализатора в активное состояние.

Для того чтобы убедиться в этом предположении, кислоту добавили не в начале эксперимента, а через 1 ч, при достаточно высокой степени превращения ПК. В результате количество полученной ПТК было соизмеримо с количеством ПТК в эксперименте без добавок.

Суммируя вышеизложенное, можно сказать, что после завершения индукционного периода происходит реакция ПТА с Co^{+3} , что приводит к образованию свободных радикалов, способных вовлечь в процесс окисления ПК:



Последовательность стадий такова: ПК → ГППК → ПТА → ПТК.

Табл. 2. Влияние добавок бензальдегида на окисление ПК

Добавка бензальдегида, моль/л	Бензойная кислота, моль/л	ПТК, моль/л
0	0	1,16
0,3	0,24	1,24
0,6	0,52	1,28

На основе полученных экспериментальных данных и проведенных ранее работ по окислению ПТА в присутствии МПВ [4] можно обобщить результаты исследования и предложить схему элементарных стадий процесса окисления параксилولا в присутствии кобальтового катализатора (стеарата кобальта), соответствующую экспериментальным данным.

Использование дифференциального метода обработки эксперимента позволяет предложить уравнение скорости окисления ПК:

$$\frac{d[ПК]}{d\tau} = -k_1[ПК]\sqrt{k_2[Co^{+3}][ПТА]}$$

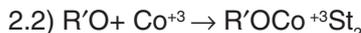
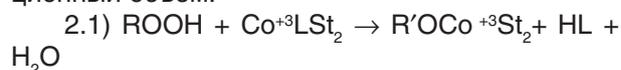
Вовлечение углеводорода в окисление происходит за счет взаимодействия ПК с пероксидными радикалами при квадратичном их обрыве, так как концентрация Co^{+3} во всех опытах в развитии процессе достигает практически 100% от его начальной концентрации:

1.1) $ROO^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$ — продолжение цепи



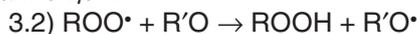
1.3) $ROO^* + ROO^* \rightarrow 2R'O + O_2$ — обрыв цепи

Распад ГППК происходит, по-видимому, почти без выхода свободных радикалов в реакционный объем:



Зависимость скорости реакции от концентрации ПТА можно объяснить образованием комплекса, участвующего в иницировании, и иницирование цепи происходит в результате распада комплекса (реакция 3. 1) и последующих быстрых реакций:

3.1) $R'OCo^{+3}St_2 \rightarrow R'O^* + Co^{+2}St_2$ — иницирование цепи



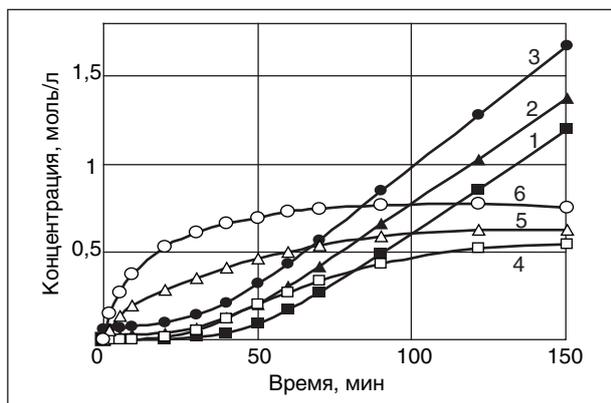
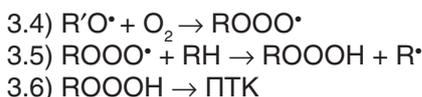
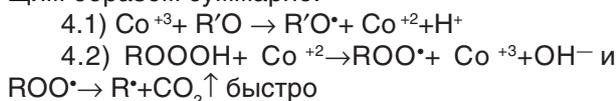


Рис. 7. Кинетические кривые накопления продуктов ПТА, ПТК при добавлении 0,03 и 0,06 моль/л ПТК: 1 — ПТК без добавок; 2 — ПТК с 0,3 моль/л ПТА; 3 — ПТК с 0,6 моль/л ПТА; 4 — ПТА без добавок; 5 — ПТА с 0,3 моль/л ПТА; 6 — ПТА с 0,6 моль/л ПТА



Предположительно превращения катализатора во время окисления ПК выглядят следующим образом суммарно:



Поскольку среди продуктов реакции практически не был обнаружен спирт, то распад ГПЭБ происходит до альдегида; учитывая, что $r_{1,1} \gg r_{3,2}$ и $r_{1,1} \gg r_{1,3}$, т. е. $r_{3,2} = r_{1,3}$, можно получить следующее кинетическое описание процесса:

$$\frac{d[ПК]}{d\tau} = -k_{1,1}[ROO^{\bullet}][ПК],$$

$$\frac{d[ПТА]}{d\tau} = -\frac{d[ПК]}{d\tau} - k_{3,2}[ROO^{\bullet}][ПТА].$$

С учетом стационарности концентраций ГППК и радикала ROO^{\bullet} получили:

$$\frac{d[ГППК]}{d\tau} = 0,$$

$$\frac{d[ROO^{\bullet}]}{d\tau} = k_{3,1}[ROCo^{+3}] - k_{1,3}[ROO^{\bullet}]^2 = 0,$$

$$[ROO^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_{3,1}[ROCo^{+3}]}{k_{1,3}}}.$$

Из предположения, что весь Co^{+3} находится в составе комплекса и свободной незакомплексированной формы кобальта пренебрежимо мало по сравнению с комплексом с ПТА, получили:

$$[ROCo^{+3}] = k_{2,2}[Co^{+3}][ПТА]$$

Тогда

$$[ROO^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_{3,1}k_{2,2}[Co^{+3}][ПТА]}{k_{1,3}}},$$

$$\frac{d[ПК]}{d\tau} = -k_{1,1}[ПК] \sqrt{\frac{k_{3,1}k_{2,2}[Co^{+3}][ПТА]}{k_{1,3}}},$$

$$\frac{d[ПТА]}{d\tau} = -\frac{d[ПК]}{d\tau} - k_{3,2}[ПТА] \sqrt{\frac{k_{3,1}k_{2,2}[Co^{+3}][ПТА]}{k_{1,3}}}.$$

Константы кинетических уравнений подбирали с помощью нелинейного МНК после численного интегрирования системы дифференциальных уравнений по минимуму остаточной суммы квадратов расчетных и экспериментальных значений концентраций органических веществ. Концентрацию трехвалентного кобальта в каждом опыте аппроксимировали полиномиальной функцией. Значения констант составили:

$k_{1,1} = 12840 \pm 1000$ л/(л·мин)
 $k_{4,1} = 0,606$ л/(моль·мин)
 $k_{1,3} = 1,2 \cdot 10^9$ л/(моль·мин)
 $k_{3,1} = 0,108$ мин⁻¹
 $k_{3,2} = 45549$ л/(моль·мин)
 $k_{2,2} = 0,24$ л/(моль·мин)

Константа $k_{1,3}$ принята по литературным данным [3]. Сравнение расчетных и экспериментальных данных для ПК, ПТА и ПТК показано на рис. 1. Представленные схемы окисления ПК включают не все взаимодействия, известные для радикалов, а только те, которые нашли кинетическое подтверждение при исследовании данного процесса.

Выводы

Показано, что стадией иницирования при окислении ПК в присутствии кобальтового катализатора является не распад ГППК, а реакция Co^{+3} с ПТА.

Количественной обработкой большого массива экспериментальных данных предложено кинетическое описание каталитического окисления *n*-ксилола.

Литература

1. Круковская Н. В. Окисление этилбензола в присутствии марганцевого катализатора. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997.
2. Макаров М. Е., Бухаркина Т. В., Вержичинская С. В. и др. Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии стearата кобальта // Технологии нефти и газа. — 2009. — №3. — С. 31–36.
3. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. — М.: Наука, 1984.
4. Арико Н. Г., Мицкевич Н. И., Лашицкий В. А. и др. — Нефтехимия. — 1970. — №1(10). — С. 48–51.

Совершенствование работы установок разделения и осушки воздуха при изменении их производительности

В. А. Наумов, В. В. Панов

ООО «Инстроймаш», г. Балашиха, Московская область
ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск, Чувашская республика

В химической и металлургической промышленности эксплуатируются установки разделения воздуха (ВРУ) методом низкотемпературной ректификации. В условиях нестабильного спроса на продукцию предприятий возникает ситуация, когда требуется увеличить или уменьшить их единичную производительность. Естественно, что такое изменение желательно осуществить при минимальных капитальных вложениях с максимальным сокращением энергетических затрат на получение продуктов разделения воздуха. Способы и опыт решения указанных проблем для ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск, излагаются в настоящей работе.

В ОАО «Химпром» эксплуатируется ВРУ А-8-1 с проектной производительностью по чистому азоту 8000 м³/ч. Установка укомплектована воздушным компрессором К-905 производительностью 54000 м³/ч, из них более 50% идет на технические нужды предприятия, в том числе и в установки осушки воздуха УОВ-100М, а оставшаяся часть (23000 м³/ч) в ВРУ. Перед низкотемпературным разделением воздух очищается от влаги и диоксида углерода в регенераторах. Установка работает в двух режимах — газо-жидкостном, с получением 200–250 кг/ч азота или кислорода, и газовом режиме. Переход на газовый режим осуществляется при заполнении имеющихся стационарных емкостей для хранения жидкого азота или кислорода.

Потребности основных производств в чистом азоте сократились до 3500–4000 м³/ч. При таком снижении потребления азота без изменения количества перерабатываемого воздуха имеет место перерасход энергии.

Наиболее реальным способом сокращения энергозатрат в данной конкретной ситуации является уменьшение количества воздуха, перерабатываемого ВРУ. Этого можно достичь двумя способами:

- избыточный воздух, поступающий от компрессора, должен быть использован в других производствах, что позволит остановить небольшие воздушные компрессоры;

- сократить производительность воздушного компрессора К-905 при помощи поворота лопаток направляющего аппарата без снижения

изотермического КПД компрессора. Второй вариант оказался наиболее предпочтительным для предприятия.

Очевидно, что чем меньше количество перерабатываемого воздуха, тем больше эффект от сокращения энергозатрат. Однако существует ряд факторов, ограничивающих степень разгрузки установки. Прежде всего необходимо обеспечить взрывобезопасную работу основного конденсатора ВРУ [1], возможность получения требуемой концентрации чистого азота и не допустить снижения давления в воздушном и азотном коллекторах ниже определенной величины.

Кроме этого, снижение количества перерабатываемого воздуха на установке А-8-1, работающей с получением 200–250 кг/ч жидкого азота или кислорода, может привести к сокращению жидких продуктов, так как их получение обеспечивается за счет увеличенного количества детандерного потока. Следовательно, необходимо отработать технологический режим на пониженном количестве перерабатываемого воздуха, при котором необходимая холодопроизводительность турбодетандера обеспечивается за счет увеличения теплоперепада при снижении количества детандерного потока.

Указанная программа была реализована при испытаниях на действующей ВРУ А-8-1 и получены результаты:

1. Получен стабильный газо-жидкостной режим работы ВРУ А-8-1 с количеством перерабатываемого воздуха 18 000 м³/ч, при этом:

- расход чистого азота под давлением 3 500–4 000 м³/ч;

- концентрация чистого азота — 99,999%;

- давление чистого азота — 4,2 атм;

- количество жидкого азота или кислорода — 200–250 кг/ч;

- давление воздуха в коллекторе до входа в установку — 5,5–5,6 атм.

Обработка полученных данных и поверочный расчет основного конденсатора подтвердили взрывобезопасные условия его работы на указанном режиме.

За счет уменьшения количества перерабатываемого воздуха расход энергии на получение указанного количества азота снижен на 20% по

сравнению с режимом до испытаний. Так как уменьшение количества перерабатываемого воздуха осуществлено путем поворота лопаток направляющего аппарата турбокомпрессора К-905 без снижения изотермического КПД, потребляемая компрессором мощность уменьшилась на 300 кВт.

1. Испытание установки на газовом режиме показало возможность получения азота чистотой 99,995% под давлением 4,1–4,2 атм в количестве 3500–4000 м³/ч при количестве перерабатываемого воздуха 15000 м³/ч. Однако поверочный расчет основного конденсатора на такой пониженной нагрузке показал, что условия его взрывобезопасной работы не обеспечиваются. Следовательно, работа установки на газовом режиме допустима при количестве перерабатываемого воздуха не менее 18000 м³/ч.

2. Проведена модернизация узла технического кислорода и отлажен устойчивый технологический режим его работы с получением жидкого кислорода концентрацией 99,7–99,8% в количестве 200–230 кг/ч.

Таким образом, при незначительных материальных затратах удалось снизить энергетические затраты на производство чистого азота при сокращении его потребления основными производствами. Даны рекомендации по дальнейшему повышению эффективности и надежности работы установки А-8-1, которые могут быть реализованы при наличии материальных ресурсов.

Учитывая положительные результаты выполненной работы, руководство предприятия поставило задачу проанализировать работу установок осушки воздуха УОВ-100М с целью разработки мероприятий по повышению эффективности их работы и снижению эксплуатационных и энергетических затрат.

В результате анализа проектной документации установлено, что оптимальная производительность установки при температуре воздуха плюс 20°C и давлении 0,8 МПа составляет 6000 м³/ч сухого воздуха. В качестве адсорбента используется мелкопористый силикагель марки КСМ с адсорбционной динамической емкостью на уровне 11,7% весовых. Время защитного действия адсорбера составляет 8 часов, при точке росы в осушенном воздухе не выше — 40°C. Регенерация адсорбера проводится сухим воздухом и при расходе 840 м³/ч время нагрева составляет 2,5 ч, а охлаждения 2–2,5 ч. Однако расчетный анализ показал, что время нагрева должно быть не менее 3,5 ч.

Согласно данным, полученным в процессе эксплуатации, установлено, что на 5 установках УОВ-100М осушается воздух в количестве 13000–22000 м³/ч с избыточным давлением 4–5,5 кгс/см² и температурой 10–25°C. Воздух на осушку подается через коллектор после компрессора К-905. Время работы адсорбера 8–10 ч. Регенерация проводится сухим воздухом, нагретым до температуры 180–230°C. Время нагрева 2,5 ч, при этом температура регенерирующего газа на выходе не превышает 90°C, в оставшееся время адсорбер охлаждается.

Представленные данные показывают довольно широкий диапазон колебания параметров сырого воздуха. Худшими параметрами являются избыточное давление 0,4 МПа и температура +25°C, а лучшими – давление 0,54 МПа и температура +10°C.

В худших условиях рабочий расход через установку определяется временем работы адсорберов. Если время работы 8 часов, то на каждую установку можно подать не более 3200 м³/ч сырого воздуха или на 5 установок 16000 м³/ч. При увеличении расхода время работы адсорберов должно быть сокращено.

При лучших параметрах сырого воздуха расход через установку определяется уже предельно допустимой скоростью (скорость, при которой слой адсорбента переходит в псевдооживленное состояние). В этом случае каждая установка может переработать до 6300 м³/ч сырого воздуха при времени работы адсорберов 13 ч, то есть воздух с максимальным расходом в 22000 м³/ч может быть осушен на 4 установках, а увеличение времени работы с 8 до 13 ч сократит затраты энергии.

Как показали расчеты, снижение температуры регенерирующего газа с 240°C (проектная) до 180°C, требует увеличения времени нагрева с 3,5 до 5,7 ч.

Анализируя работу действующих установок осушки воздуха при их параллельной работе установлено, что из-за неравномерного распределения расходов воздуха через каждую установку снижается эффективность осушки и увеличивается износ адсорбента. Кроме того, работа с переключением адсорберов через 8 часов при малой нагрузке, пониженной температуре и повышенном давлении в несколько раз увеличивает затраты энергии на проведение процесса осушки.

С учетом результатов выполненного анализа предложено:

- оснастить каждую из установок расходомером на входном потоке;

- не допускать повышения расхода воздуха выше 5900 м³/ч при давлении 0,5 МПа избыточных;

- обеспечить поддержание на установках максимально высокого давления воздуха, регулируя его арматурой на выходе воздуха;

- стабилизировать температуру воздуха на минимально возможном уровне;

- оснастить каждую из установок приборами для измерения влажности, обеспечив переключение адсорберов по повышению содержания влаги в осушаемом воздухе до значений точки росы выше — 40°C.

Реализация предлагаемых мероприятий повысит эффективность осушки и снизит затраты энергии.

Радикальным способом снижения энергетических затрат является совмещение конденсационного и адсорбционных методов очистки [2]. Так, например, если охладить воздух под давлением 0,6 МПа с температурой +25°C до +5°C, содержание влаги в нем сократится почти в 2,5 раза. Это приведет к соответствующему увеличению времени работы адсорбера, снижению частоты переключений и снижению энергозатрат на осушку воздуха. На установке УОВ-100М, имеющей теплообменник и влагоотделитель, реализовать конденсационный способ осушки возможно. Для этого в теплообменник необходимо подать или дополнительно охлажденную воду, или какой-либо хладагент, что вполне реализуемо.

В блоках осушки эксплуатационные затраты определяются в основном затратами на адсорбент при его замене. Существенным недостатком силикагеля является то, что он разрушается под воздействием капельной влаги. При регенерации влага, десорбированная из нагретых слоев адсорбента, будет конденсироваться при охлаждении регенерирующего газа, и контактируя с холодным адсорбентом, приведет к его растрескиванию. Кроме этого, термоциклические нагрузки вызывают со временем «старение» силикагеля, выражающееся в снижении его динамической емкости.

Анализ адсорбционных свойств адсорбентов показал, что предпочтительнее использовать цеолит NaX с грануляцией 2,9 ± 0,2. Даже в условиях неполной десорбции влаги [5] при температуре регенерирующего газа +240°C его динамическая емкость по влаге составляет 16% весовых при гарантированном обеспечении точки росы в осушенном воздухе не выше — 40°C. При сопоставимых ценах за одну тонну, срок службы

цеолита составляет не менее 5–8 лет, что почти в 4 раза больше, чем у силикагеля.

В результате проведенного анализа предложены два возможных режима работы установки осушки воздуха с адсорберами, заполненными цеолитом NaX. При обоих режимах максимальная нагрузка по сырому воздуху на каждую установку не должна превышать 4700 м³/ч при давлении 5 кгс/см² избыточном (исходя из предельно допустимых скоростей). Сырой воздух подается в адсорбер снизу вверх. Регенерацию цеолита проводят подачей сухого воздуха сверху вниз при температуре +240°C в течение 10–11 ч (8 ч нагрев).

В первом режиме при температуре осушаемого воздуха + 20°C время работы адсорберов составит 12 часов.

Второй режим предполагает реализацию конденсационно-адсорбционного метода осушки и при температуре осушаемого воздуха +5°C время работы адсорберов составит 31 ч, а энергетические затраты сократятся почти в три раза.

Таким образом, можно констатировать, что задача по повышению эффективности работы установок осушки воздуха и снижению эксплуатационных и энергетических затрат решена.

Наряду с установками по получению чистого газообразного азота и установок осушки воздуха в ОАО «Химпром» эксплуатируются три ВРУ К-0,4 для получения газообразного кислорода. Проектная производительность каждой ВРУ при переработке 2600 м³/ч воздуха составляет 450 м³/ч кислорода с чистотой 99,7%. Давление воздуха на входе в блок разделения 4–5 МПа. Воздух перед низкотемпературным разделением очищается от влаги, диоксида углерода и углеводородов в блоках комплексной очистки (БКО) с адсорберами, заполненными цеолитом NaX.

В связи с потребностью предприятия было необходимо увеличить производительность ВРУ до величины не менее 470 м³/ч газообразного кислорода с чистотой не ниже 99,5% при минимальных капитальных затратах. При этом у предприятия имеется возможность подачи большего, по сравнению с проектным, количества воздуха в ВРУ.

Очевидно, что повышение производительности установки возможно только за счет использования запасов, заложенных при проектировании отдельных аппаратов и установки разделения в целом и внедрения новых решений. Реальную величину запасов расчетным путем предсказать довольно сложно, поскольку они определяются условиями изготовления, эксплуатации и взаимным влиянием аппаратов друг на друга при рабо-

те в составе воздуходелительной установки. Поэтому установить возможность увеличения производительности установок можно только на основании анализа результатов их эксплуатации, расчетного анализа параметров установки при работе на повышенной производительности и ее испытания в указанном режиме.

Результаты испытаний ВРУ К-0,4 в штатном режиме показали, что наиболее «узкими» местами является блок комплексной очистки воздуха и давление в ректификационных колоннах, существенно зависящих от регенерации адсорберов БКО.

На основании расчетов был предложен режим работы БКО, позволяющий принять большее количество воздуха с сохранением эффективности очистки и давления в верхней и нижней колоннах и не требующий каких-либо дополнительных материальных затрат. Режим предусматривает изменение цикла работы адсорберов (сокращение времени адсорбции) и переход на новый способ регенерации, когда охлаждение адсорбера начинается раньше полного прогрева слоя цеолита [3, 4]. В этом случае нагрев адсорбента происходит по частям за счет перемещения тепловой волны по слою. Указанный режим регенерации называется

термоволновым, или регенерация «термоимпульсом», и он позволяет сократить затраты энергии на проведение десорбции примесей и уменьшить потери тепла с отходящим регенерирующим газом, на прогрев корпуса адсорбера и изоляции [6].

Выполнены комплексные испытания ВРУ К-0,4 на форсированном режиме с количеством воздуха, подаваемого на разделение, 2800 м³/ч и регенерацией адсорберов БКО «термоимпульсом». При этом производительность установки составила более 500 м³/ч газообразного кислорода с чистотой не ниже 99,9%, а удельные затраты на регенерацию адсорберов сократились в 2,5 раза.

Предложен вариант определения регламента работы БКО при различном количестве перерабатываемого воздуха. Откорректирована инструкция в части работы БКО и проведения первичной регенерации.

Таким образом, представленный материал показывает, что в ОАО «Химпром» намечен, экспериментально проверен и реализован целый ряд мер по совершенствованию работы установок осушки и разделения воздуха с целью снижения энергетических и эксплуатационных затрат.

Литература

1. *Беляков В. П., Фанштейн В. И.* Взрывобезопасность воздуходелительных установок. — М.: Химия, 1986. — 223 с.
2. *Вагин Е. В., Петухов С. С.* Адсорбционные методы очистки воздуха и продуктов его разделения // Химическое и нефтяное машиностроение. — 1984. — №7. — С. 18–20.
3. *Харитонов В. П.* Асимметрия профиля температурных волн, распространяющихся по насыпной насадке под действием тока газа // ИФЖ. — 1968. — Т. 25. — №5. — С. 875–881.
4. *Заватко А. М., Смольский Б. М., Фатеев Г. А.* Оптимизация процесса регенерации адсорбционного слоя в режиме резонансных тепловых волн. — В кн.: Научные и прикладные проблемы энергетики. — Минск, 1977. — Вып. 4. — С. 33–35.
5. *Наумов В. А., Кусый Г. В., Максимова Л. В.* Расчетное и экспериментальное исследование процессов тепло- и массообмена применительно к адсорбционной осушке воздуха // Химическое и нефтяное машиностроение. — 1990. — №3. — С. 11–13.
6. *Naumov V. A., Vorotyntsev V. B. and Kusiy G. V.* Non-isothermal Regeneration of Molecular Sieve Adsorbers in a Cyclic Process of Air Purification from Moisture and Carbon Dioxide // Gas separation & Purification. — 1994. — V 8. — № 3. — P. 167–174.

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.

Охладитель пара с впрыскиваемой водой низкого давления для нефтеперерабатывающих производств

В. В. Ермолаев
ЗАО «Фирма «Союз-01», г. Москва

Редукционно-охладительные установки (РОУ) широко используются на тепловых электростанциях, в нефтяной, химической и газовой промышленности и других отраслях.

РОУ обеспечивают дросселирование и охлаждение пара и предназначены для проведения пусковых операций, обеспечения переходных режимов и подачи пара пониженных параметров промышленным потребителям. Для охлаждения пара без дросселирования применяются охлаждательные установки (ОУ). В нефтехимической и газовой промышленности РОУ и ОУ применяются в технологических схемах производственных процессов.

Основным элементом этих установок являются охладители пара, выполненные в большинстве случаев из корпуса (трубы), в котором расположено впрыскивающее устройство (ВУ) с различными типами распыливающих форсунок.

Низкое давление пара при высокой температуре в совокупности с низкой температурой впрыскиваемой воды при использовании форсунок струйного типа, распыливающих сопел или иных неэффективных впрыскивающих устройств создают предпосылки для разрушения пароохладителей.

Охладители пара (ОП), до настоящего времени, в отечественной промышленности изготавливались по различным конструктивным схемам (распыливающая вставка, труба Вентури с распыливающими отверстиями и т. д.).

Редукционно-охладительные установки небольшой производительности по охлажденному пару (10–50 т/ч) при необходимости неглубокого снижения температуры пара на 30–100°C, как правило, оснащаются охладителями пара с впрыскивающими устройствами однофорсуночного диспергирования жидкости или с применением впрыскивающих вставок с сопловыми отверстиями. В случае значительного снижения температуры требуется использование многофорсуночного ввода воды.

Эффективное охлаждение пара до заданных параметров в корпусе пароохладителя определяется интенсивностью процессов тепломассо-

переноса между диспергированной жидкостью и паром.

В значительной мере это зависит от конструкций распыливающих устройств. Однако серийно применяемые распыливающие устройства не всегда удовлетворяют предъявленным к ним требованиям, особенно при малых располагаемых перепадах давления по линии впрыскиваемой воды.

Как было уже сказано, при низких нагрузках и при пусковых режимах РОУ создаются неблагоприятные условия для полного испарения впрыскиваемой жидкости. В этих случаях резко снижаются расход, давление и скорость паровой среды при сохранении необходимости значительного снижения температуры пара на выходе из охладителя пара.

На рис. 1, а, б, в показаны конструкции серийных охладителей пара для РОУ и ОУ производства ОАО «Сибэнергомаш», разработанные в середине 80-х годов прошлого века. В качестве впрыскивающих устройств для РОУ применяются дроссельно-охлаждающие решетки (рис. 1, а) либо впрыскивающие сопла (рис. 1, б). Для чисто охлаждательных установок (ОУ) применяются впрыскивающие устройства с втулочными форсунками (рис. 1, в).

В случае небольших перепадов давления на ВУ, равных 0,05–0,19 МПа, распыливания жидкости из впрыскивающих сопел не происходит и вода вытекает сплошной струей. В дроссельно-охлаждательных решетках в струйных отверстиях (рис. 2, а) даже при значительных перепадах давления (1,47–1,96 МПа) дисперсность распыливания достаточно низкая, с углом распыливания 12–15°. При небольших расходах пара и перепадах давления на ВУ удовлетворительного диспергирования жидкости не обеспечивается.

Аналогичная картина происходит и на втулочных форсунках. Пленка жидкости, вытекающая из кольцевого отверстия, имеет наибольшую длину (рис. 2, б) и толщину до места начала распада на капли и с наименьшей дисперсностью распыленного потока.

Неудовлетворительное диспергирование приводит к следующим последствиям:

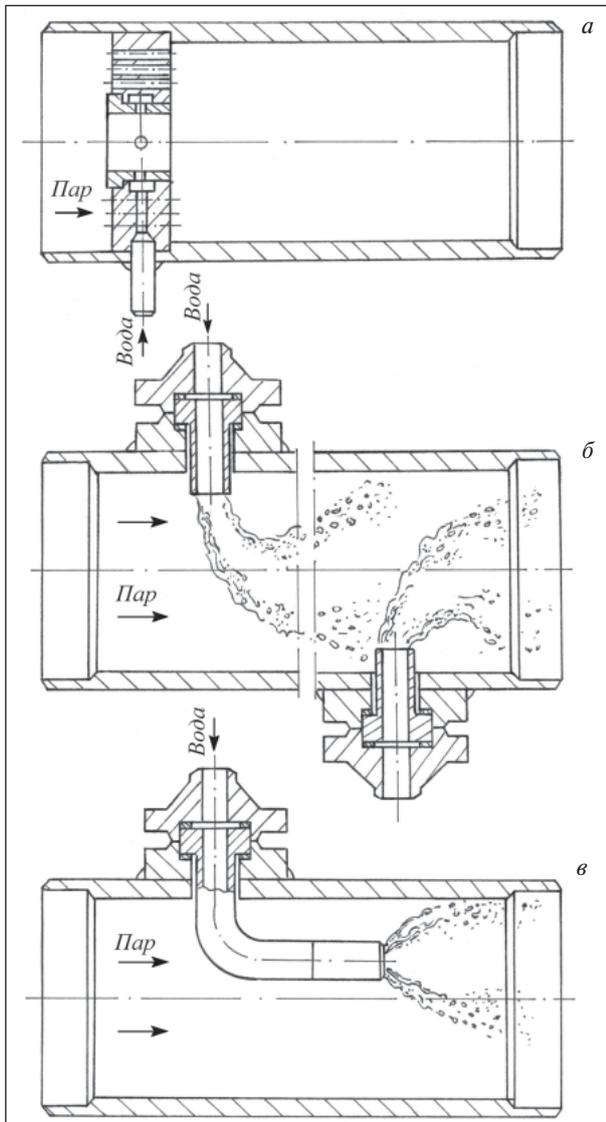


Рис. 1. Серийные конструкции охладителей пара для РОУ и ОУ производства ОАО «Сибэнергомаш»: а – охладитель пара с дроссельно-охлаждающей решеткой; б – охладитель пара с впрыскивающим соплом; в – охладитель пара с втулочной форсункой

- образование пленки жидкости на горячих внутренних поверхностях корпуса, которая срывается потоком набегающего пара и выпадает в примыкающий трубопровод;
- возникновение высоких термических напряжений в металле стенок вследствие резких изменений температур;
- наличие остаточной крупнодисперсной капельной влаги с большой протяженностью после основного испарительного участка;
- возникновение коррозионно-эрозионного износа элементов охладителей пара и трубопроводов;

• невозможность автоматического поддержания температуры на выходе из охладителя пара в диапазоне $\pm 5^\circ\text{C}$ при применении данных впрыскивающих устройств и замерах на расстоянии от места впрыска до 20 м.

В процессе работы охладителя пара при образовании пленочных течений на внутренних поверхностях ОП из-за теплосмен возникают напряжения от 60 до 180 МПа, свидетельствующие о достаточно больших знакопеременных нагрузках в металле. В работах [2, 3] были проанализированы причины разрушения парохладителей РОУ и отмечена их неудовлетворительная работа.

В 2008 году была поставлена задача по разработке и изготовлению охладителя пара для РОУ 13/4,5-280...395/170-40, устанавливаемого в производственно-технологической схеме ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» по переработке

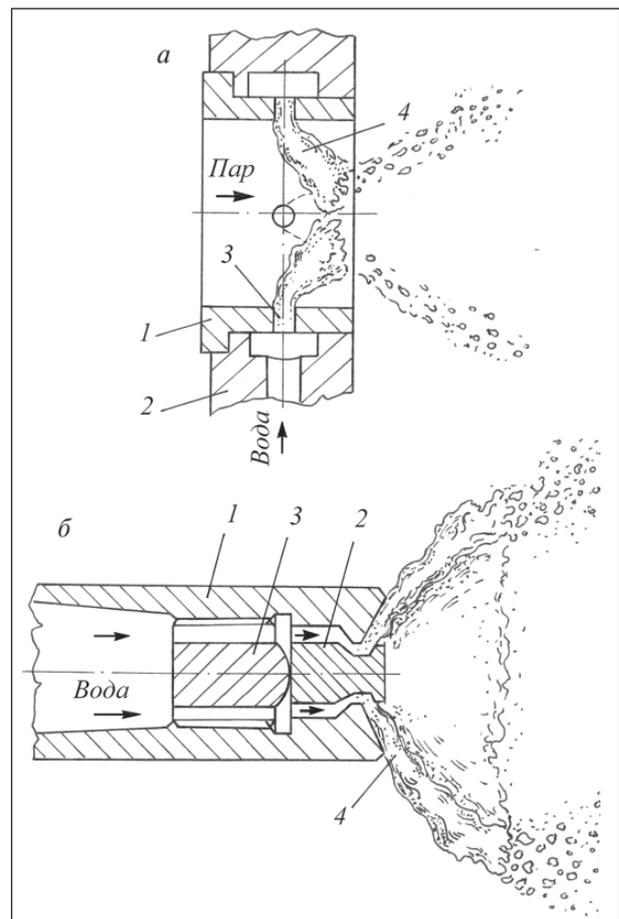


Рис. 2. Схемы истечения жидкости: а – из дроссельно-охлаждающей решетки: 1 – втулка; 2 – дроссельная решетка; 3 – струйные отверстия; 4 – струя жидкости; б – из втулочной форсунки: 1 – корпус форсунки; 2 – кольцевая втулка; 3 – упор; 4 – кольцевая пленка жидкости

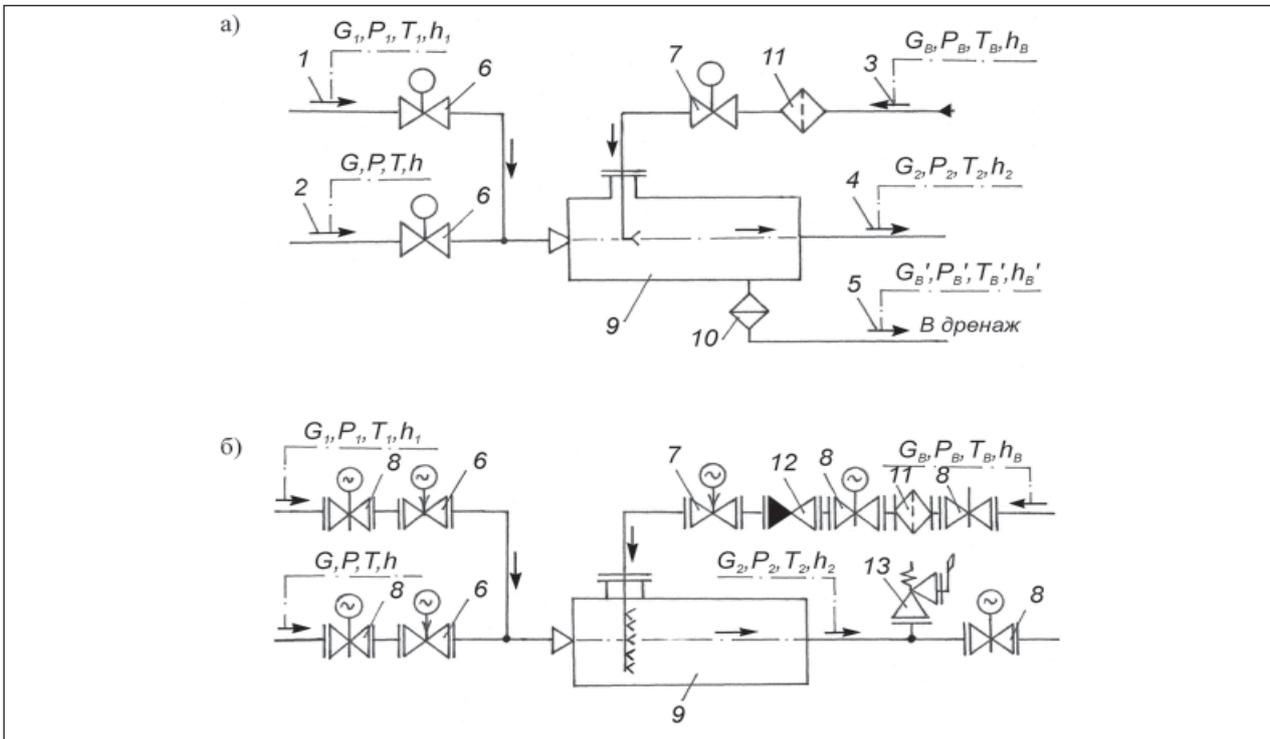


Рис. 3. Расчетные тепловые схемы РОУ: а – схема с неполным испарением впрыскиваемой воды; б – предлагаемая схема с полным комплектом арматуры и 100%-ным испарением впрыскиваемой воды; 1 – перегретый пар из печи 10-ВА-201; 2 – перегретый пар из котла МЦК; 3 – охлаждающая вода; 4 – редуцированный и охлажденный пар; 5 – неиспарившаяся вода; 6 – дроссельные паровые клапаны; 7 – регулирующие клапаны впрыска; 8 – запорная арматура; 9 – охладитель пара; 10 – конденсатоотводчик; 11 – фильтр водяной; 12 – клапан обратный; 13 – клапан предохранительный

нефтепродуктов. Требовалось создать пароохладитель с рабочим давлением пара 0,44 МПа, обеспечивающим снижение температуры с 280–395 до 170°С. Предусматривалась подача пара к РОУ из печи типа 10-ВА-201 совместно с паром от котла (МЦК) или отдельно. При этом были заданы расходы охлажденного пара $G_{2min} = 18$, $G_{2ном} = 28$, $G_{2max} = 40$ т/ч при давлении охлаждающей воды $P_B = 0,64$ МПа перед фильтром и клапаном впрыска (рис. 3, а). Сложность в создании состояла в том, что остаточный перепад давления на впрыскивающем устройстве составлял:

$$\Delta P_{вп} = P_B - P_2 - \Delta P_{кл} = 0,16 \dots 0,17 \text{ МПа},$$

где P_B — давление впрыскиваемой воды; $\Delta P_{кл}$ — перепад давления на клапане впрыска; P_2 — давление охлажденного пара.

Создание впрыскивающих устройств, обеспечивающих устойчивое диспергирование при переходных и максимальных режимах при данном перепаде давления является довольно сложной технической задачей. Специалистами заказчика была выдана расчетная схема РОУ, представленная на рис. 3, а, которая предпо-

лагала неполное испарение жидкости при распыливании в пароохладителе и ее дренажный слив через конденсатоотводчик.

Одновременно был представлен предварительный тепловой расчет РОУ по определению расходов охлаждающей воды. Необходимо отметить, что правильность расчета и конструирования охладителей пара и их элементов играет огромную роль в обеспечении надежности РОУ. Заказчиком была предложена формула по определению расхода воды для необходимого снижения температуры пара на выходе РОУ:

$$G_B = \frac{G_2(h_1 - h_2) + G(h - h_1)}{h'_B - h_B + \psi(h_1 - h'_B)}, \text{ т/ч} \quad (1)$$

где G_2 — расход охлажденного пара, т/ч; G — расход пара от МЦК, т/ч; h_1 — энтальпия пара из печи, ккал/кг; h_2 — энтальпия охлажденного пара, ккал/кг; h — энтальпия пара от МЦК, ккал/кг; h_B — энтальпия охлажденной воды, ккал/кг; h'_B — энтальпия неиспарившейся воды, ккал/кг; ψ — доля неиспарившейся воды ($\psi = 0,7$).

Данный расчет охладительной установки с неполным испарением впрыскиваемой воды также представлен в методике [1].

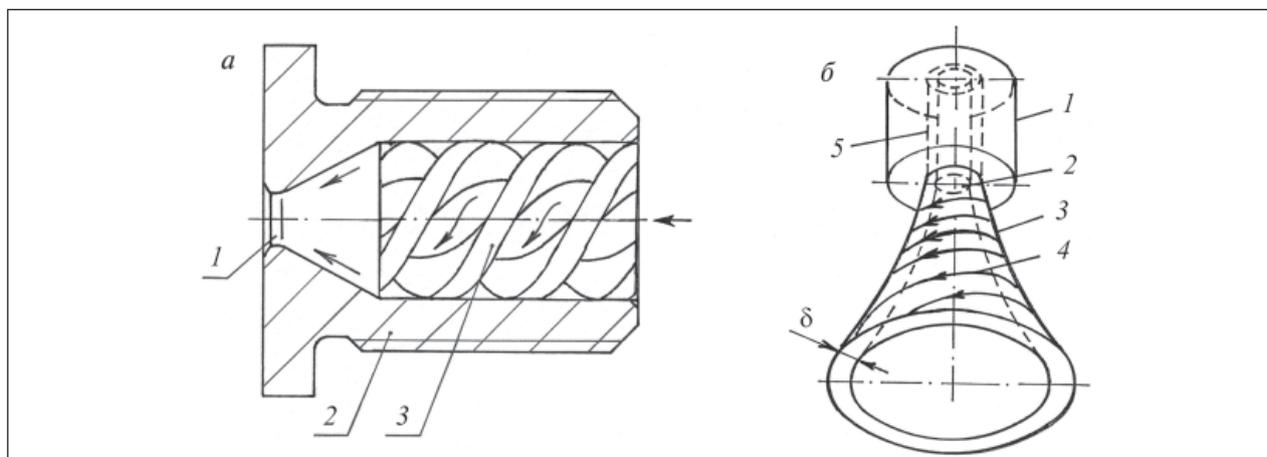


Рис. 4. Центробежная форсунка с завихрителем: а – конструкция форсунки: 1 – сопловое отверстие; 2 – корпус; 3 – завихритель; б – схема истечения закрученной кольцевой пленки жидкости из центробежной форсунки: 1 – корпус в зоне соплового отверстия; 2 – воздушный (паровой) вихрь; 3 – форма кольцевой пленки (однополостный гиперболоид); 4 – вращательно-поступательное движение слоев пленки жидкости; 5 – сопловое отверстие форсунки; δ – толщина пленки

При создании охладителей пара с впрыскивающими устройствами, которые обеспечивают устойчивое мелкодисперсное диспергирование воды с полным испарением в проточной части в любых режимах производительности, должна быть использована следующая формула:

$$G_b \frac{G_2(h_1 - h_2) + G(h - h_1)}{(h_1 - h_0)}, \text{ т/ч.} \quad (2)$$

Примененная расчетная схема при полном испарении впрыскиваемой воды показана на рис. 3, б. Анализ расчетов по двум представленным формулам показал, что заложенный расход неиспарившейся воды лежит в диапазоне $G_b = 0,6-1,1$ т/ч. При этом максимальный расход воды на впрыск, выполненный по формуле (2), составляет 3,4 т/ч. Процентное количество неиспарившейся воды при использовании формулы (1) составляет 32,3%. В соответствии с этим в случае заранее предсказуемого заброса воды на внутренней поверхности охладителя пара произойдет достаточно быстрое разрушение, что является недопустимым.

Для решения задачи по созданию надежного охладителя пара с пониженным располагаемым перепадом давления впрыскиваемой воды было принято использование центробежных форсунок с завихрителем в виде цилиндрической вставки с винтовой нарезкой (рис. 4, а). В форсунках данного типа жидкость приобретает вращательно-поступательное движение в завихрителе с направлением к сопловому отверстию. На выходе из сопла жидкость вытекает в виде кольцевой пленки, которая образует однополостный гиперболоид (рис. 4, б). Вблизи оси сопла образуется

внутренний газовый вихрь с давлением, равным давлению окружающей среды или давлению ее насыщенных паров.

Аналитические и экспериментальные исследования действия волновых колебаний на цилиндрическую струю, вытекающую из струйной форсунки, и пленки жидкости, образованной при распыливании из центробежной форсунки, показали, что пленка является менее устойчивой, чем сплошная струя. Для распада закрученной кольцевой пленки жидкости требуется значительно меньшая затрата энергии, в связи с этим распыливание жидкости на капли центробежными форсунками происходит при меньшем давлении, чем при распыливании струйными форсунками.

Процесс деформации пленки жидкости, образующейся при истечении из центробежной форсунки с завихрителем, исследовался на гидравлическом стенде изготовителя с применением фотографирования. При достаточно малых перепадах давления на форсунке, т. е. малых скоростях истечения, капиллярные силы или силы поверхностного натяжения превосходят силы гидродинамического возмущения. В этом случае образуется эллипсоидная форма пленки — «пузырь» (рис. 5, а и б, а), что соответствует так называемому режиму истечения. С физической точки зрения в данном режиме силы поверхностного натяжения стремятся создать каплеобразную форму шара (минимум поверхностной энергии для равновесной формы жидкости). Интересно отметить, что смыкание «пузыря» происходит в нижней точке эллипсоида с резким ударным дроблением пленки на

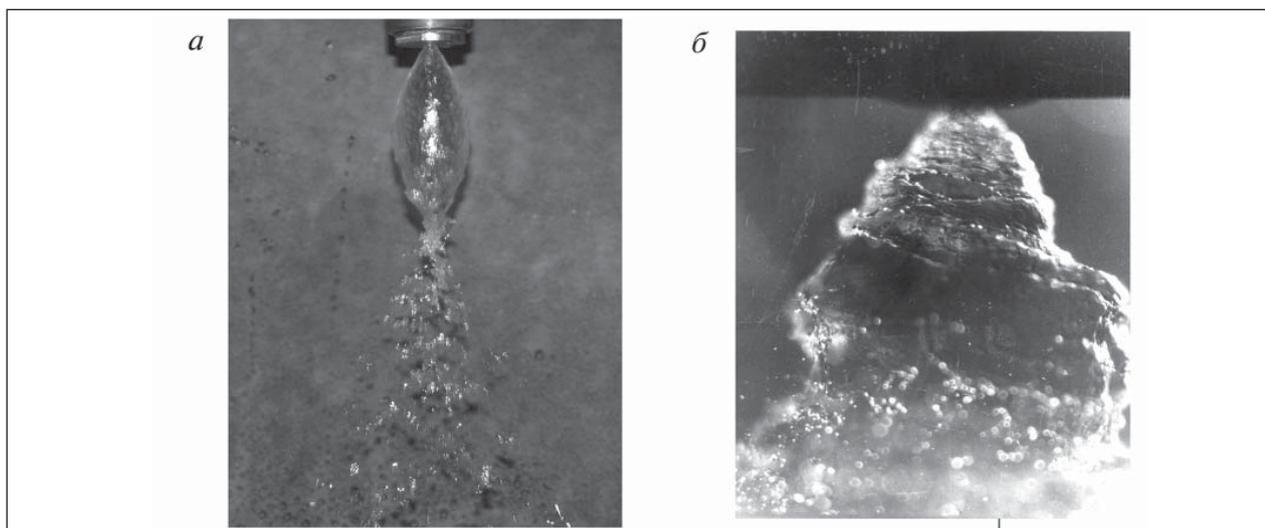


Рис. 5. Фотографии факела распыла центробежной форсунки с завихрителем: *a* – эллипсоидная форма пленки типа «пузырь»; *б* – волновое течение пленки с дроблением на капли

капли и крупные включения с небольшим углом разлета. При дальнейшем увеличении скорости истечения из форсунки «пузырь» увеличивается как по диаметру, так и по длине до момента, когда силы поверхностного натяжения уже не могут замкнуть пленку. Гидрогазодинамические волновые возмущения начинают дробить пленку в нижней части «пузыря». Процесс волнового

течения пленки с дроблением на капли показан на рис. 5, *б*. Последующее увеличение скорости приводит к дроблению в средней части «пузыря», образуя форму перевернутого «тюльпана» (рис. 6, *б*). При дальнейшем возрастании перепада давления на форсунке дробление пленки жидкости смещается к соплу, причем длина нераспавшейся пленки достаточно мала (рис. 6, *в*,

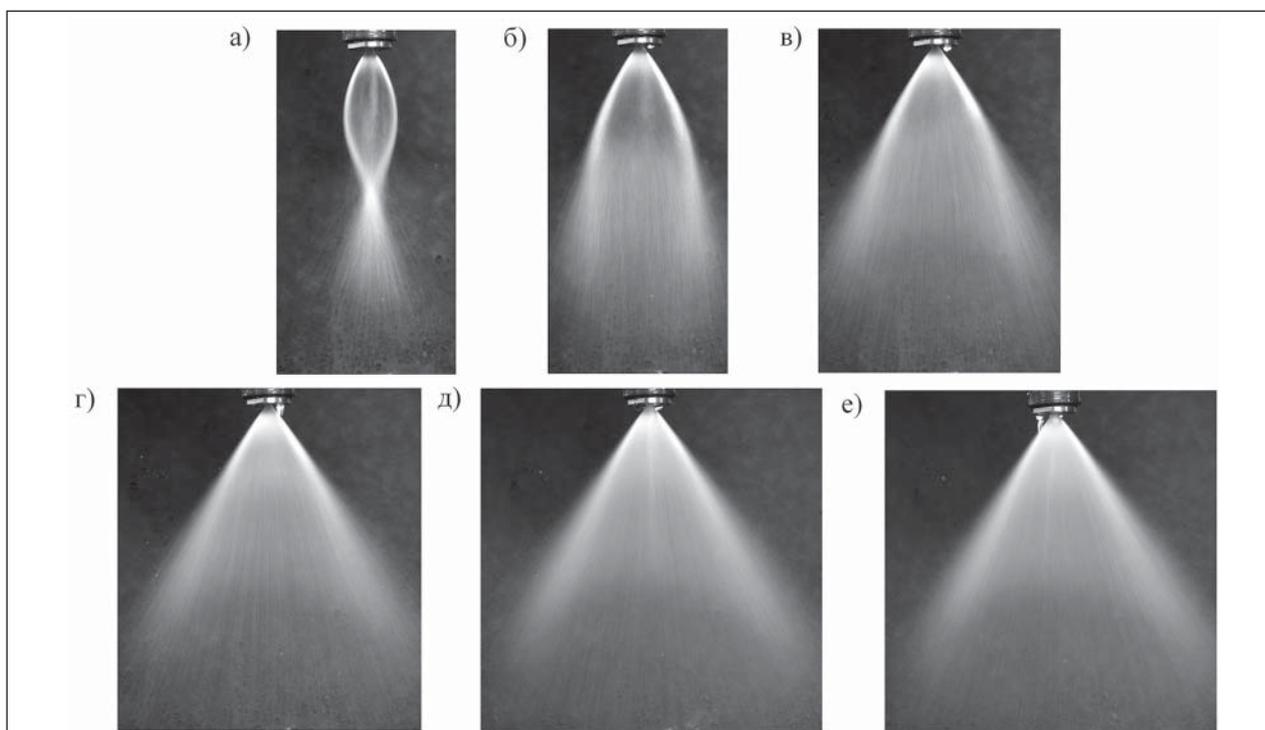


Рис. 6. Фотографии факела распыла при возрастающих перепадах давления: *a* – истечение типа «пузырь», $\Delta P_{\Phi} = 0,1$; *б*, *в* – истечение типа «тюльпан», $\Delta P_{\Phi} = 0,2; 0,3$; *г*, *д*, *е* – истечение при режимах распыливания $\Delta P_{\Phi} = 0,5; 1,0; 1,2$ соответственно

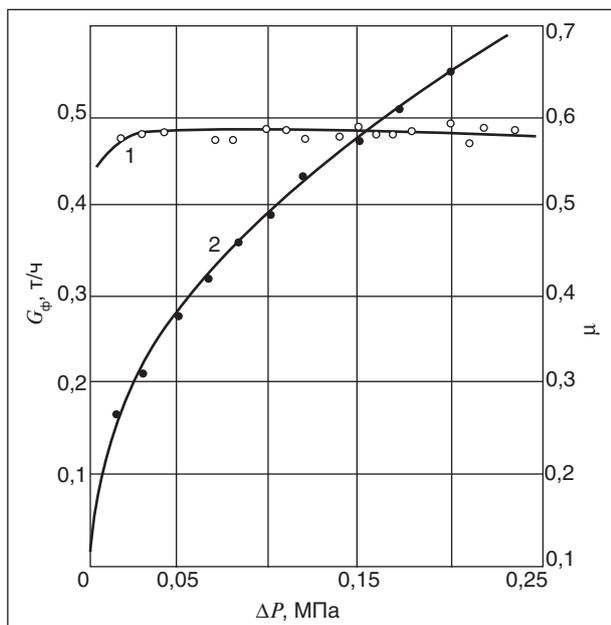


Рис. 7. Расходная характеристика центробежной форсунки с завихрителем с диаметром сопла $d_c = 4$ мм: 1 – коэффициент расхода μ в зависимости от перепада давления ΔP на форсунке; 2 – массовый расход G_{ϕ} через форсунку

з, д, е). Данное истечение соответствует режиму удовлетворительного распыливания с мелкодисперсным истечением.

По результатам гидродинамических расчетов, выполненных по методикам [5, 6], и гидравлических испытаний была разработана центробежная форсунка с завихрителем с диаметром сопла 4 мм. Форсунка обеспечивала максимальный расход воды $G_{\phi} = 0,54$ т/ч при перепаде давления $\Delta P_{\phi} = 0,2$ МПа и среднем коэффициенте расхода $\mu = 0,58$.

Для впрыскивающего устройстве охладителя пара РОУ расположено семь форсунок, обеспечивающих максимальный расход 3,57 т/ч при расчетном перепаде давления 0,17 МПа. На рис. 7 представлен график расхода G_{ϕ} одной форсунки и коэффициента расхода μ в зависимости от перепада давления воды на форсунке ΔP_{ϕ} . Разработанная конструкция охладителя пара Ду500 изображена на рис. 8.

Охладитель пара состоит из корпуса 1, приваренного фланца 2, фланца ответного 3 и впрыскивающего устройства 4, в котором расположено семь центробежных форсунок 5. В проточной части корпуса расположен конус (диффузор) 6, в узком сечении которого расположены форсунки. Диффузор обеспечивает ускорение потока пара и вторичное паровое дробление капель жидкости распыленного факела, чем достигается интенсификация

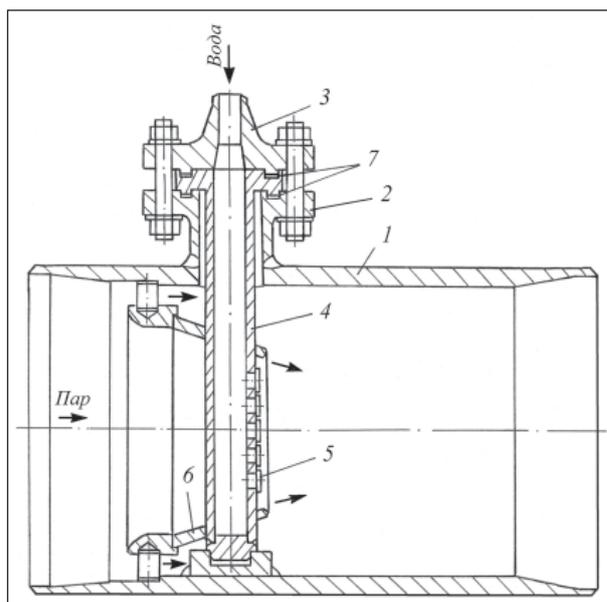


Рис. 8. Охладитель пара Ду 500 с фланцевым впрыскивающим устройством с центробежными форсунками:

фикация тепломассообмена между паром и впрыскиваемой водой. Одновременно с этим основной поток диспергированной жидкости и пара направляется по центральной части охладителя пара с дополнительным потоком пара по периферии. За счет периферийного направленного потока пара обеспечивается гарантированная защита внутренних поверхностей от попадания жидкости и возникновения недопустимых температурных напряжений.

Впрыскивающее устройство с форсунками выполнено из легированной стали типа 08X18H10T, остальные детали — из углеродистой стали. Установка впрыскивающего устройства осуществлена через фланцевое соединение. Фланец впрыскивающего устройства расположен между фланцем 2 корпуса и ответным фланцем 3 через уплотнительные прокладки 7 типа СНП, которые состоят из чередующихся витков профилированной нержавеющей ленты и наполнителя из терморасширенного графита. Одно из важнейших преимуществ СНП перед уплотнениями других типов — возможность работы при повышенных температуре и давлении и обеспечение герметичности в условиях термосмен (термокачков).

На рис. 9, а, изображена зависимость производительности впрыскивающего устройства от перепада давления на ВУ и расхода пара (рис. 9, б) на входе в охладитель пара.

Охладитель пара Ду500 прошел приемочные и приемосдаточные испытания и был поставлен

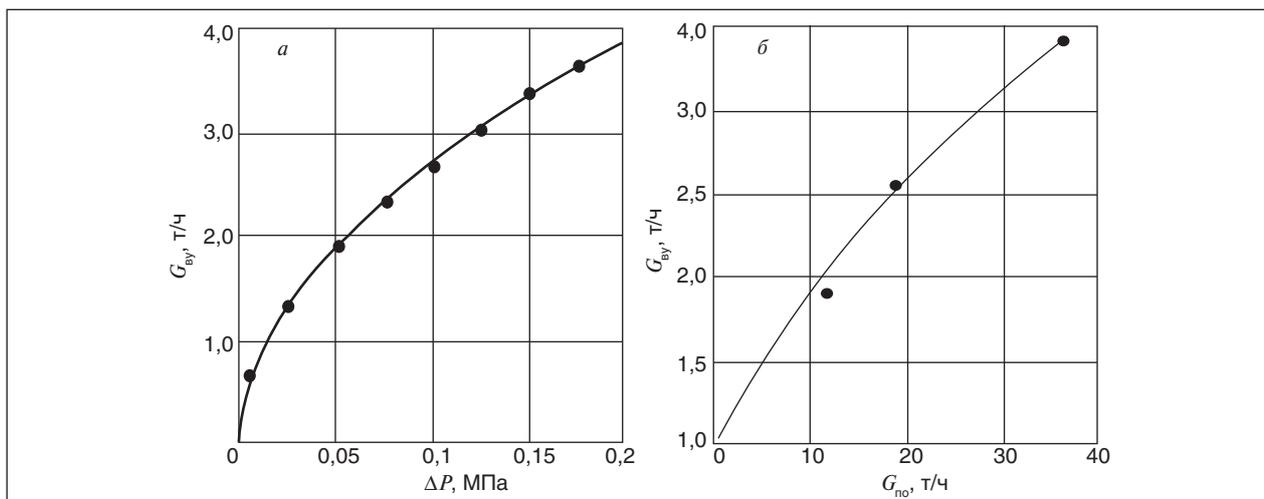


Рис. 9. Расходные характеристики охладителя пара для РОУ 13/14,5-280...395/170-40: *a* – зависимость производительности G_{vy} впрыскивающего устройства (ВУ) от перепада давления охлаждающей воды на ВУ; *б* – зависимость производительности G_{vy} впрыскивающего устройства (ВУ) от расхода пара на входе G_{no} в охладитель пара

в июне 2008 г. заказчику. На фотографиях, изображенных на рис. 10, показан охладитель пара в цехе изготовителя. По информации заказчика, охладитель пара полностью обеспечивает заданные параметры РОУ и устойчиво поддерживает температуру на выходе в автоматическом режиме. Применение охладителя пара с форсуночным блоком центробежных форсунок и повторным паровым дроблением капель жидкости позволяет максимально интенсифицировать теплообмен между паром и водой. С большой уверенностью можно предположить, что данные конструктивные решения создают условия для обеспечения минимальной длины испаритель-

ного участка в проточной части охладителей пара.

На данный момент в достаточно короткий срок для нефтехимических производств могут быть изготовлены охладители пара взамен устаревших с диаметрами условного прохода Ду 100–700 с применением центробежных форсунок.

Разработаны также новейшие конструкции РОУ и ОУ с полным комплектом арматуры, регистрирующих датчиков давления и температуры и с показывающими приборами. Арматура поставляется с электроприводами и пневмоприводами (во взрывозащищенных исполнениях).

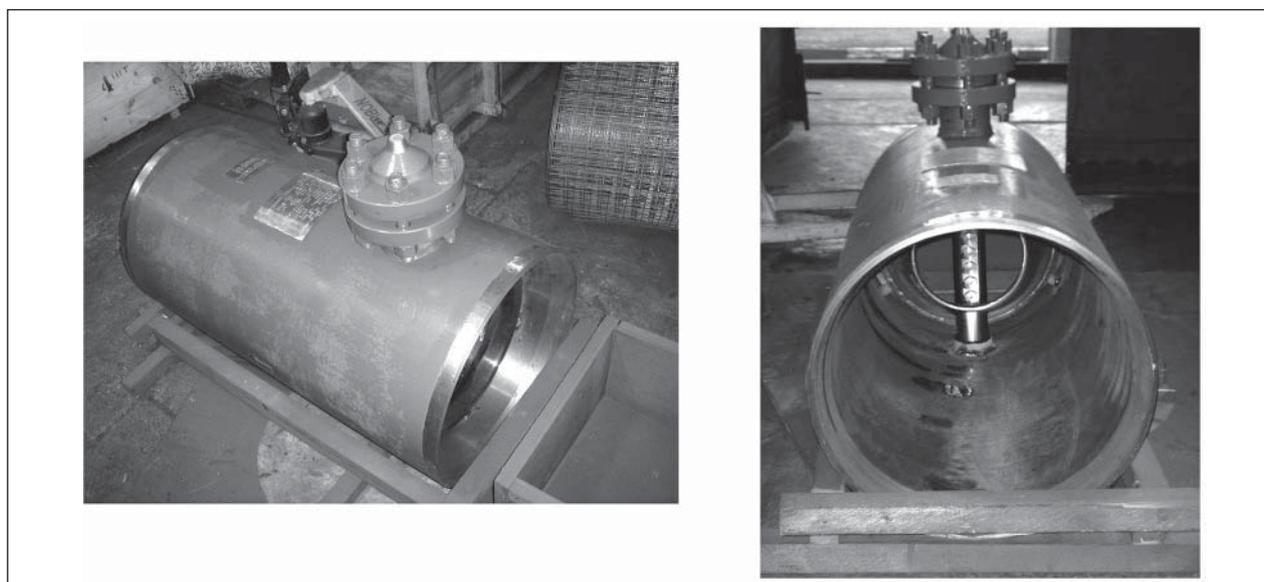


Рис. 10. Фотографии изготовленного охладителя пара

Тип присоединения патрубков может быть как фланцевый (с фланцами ответными), так и под приварку к трубопроводу. Охладители пара на низкие и средние давления также могут быть выполнены с фланцевыми соединениями. Все

конструкции РОУ и ОУ оснащены впрыскивающими устройствами Ду 10–50 с блоками центробежных форсунок с завихрителями, что повышает надежность и долговечность установки в целом.

Литература

1. Баженов М. И., Богородский А. С., Сазонов Б. В. и др. Промышленные тепловые электростанции: Учебник для вузов / Под ред. Е. Я. Соколова. 2-е изд. перераб. — М.: Энергия, 1979. — 296 с.
2. Хатунцев Э. А., Черняк В. Н. Методика исследования напряженного состояния впрыскивающего пароохладителя // Энергомашиностроение. — 1987. — № 6.
3. Какузин В. Б. Эксплуатация оборудования блоков 300 МВт. — М.: ИНФОРМЭНЕРГО, 1972.
4. Ермолаев В. В., Андреев А. П., Ивашов Д. А. и др. Повышение долговечности впрыскивающих пароохладителей котлов, РОУ, БРОУ и ОУ // Электрические станции. — 2007. — № 8.
5. Ермолаев В. В. Расчет охладительных установок ОУ и пароохладителей впрысков котлоагрегатов // Трубопроводная арматура и оборудование. — 2006. № 5–6.
6. Ермолаев В. В. Геометрическая характеристика центробежных форсунок с завихрителем // Трубопроводная арматура и оборудование. — 2007. — № 1.

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.

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.

Применение винтовых штанговых установок при добыче нефти и повышении пластового давления в ОАО «Татойлгаз»

Р. Б. Шигапова, К. И. Архипов
Альметьевский политехнический техникум,
Альметьевский государственный нефтяной институт

За последние годы значительно расширилась разработка месторождений, продукция которых содержит вязкие и абразивные жидкости. Успешность применения штанговых насосов в данных условиях является невысокой. Предприятие ОАО «Татойлгаз» было в первых рядах нашедших решение поставленной проблемы разработки высоковязких нефтей, правильного выбора оборудования — установок винтового штангового насоса (УВШН). Успешное промышленное применение винтовых насосов началось в конце 1995 г., когда для разработки Урмышлинского месторождения ОАО «Татойлгаз» были закуплены винтовые насосы с поверхностным электроприводом у фирмы «Бейкер» (Аргентина) и фирмы «Kudu» (Канада). Особенностью данного месторождения было то, что добываемая нефть входит в класс тяжелой, высоковязкой (28,74 МПа·с) и содержит более 80% воды с песком.

Во время эксплуатации УВШН с поверхностным приводом продемонстрировали большие преимущества по сравнению с традиционно применяемым оборудованием УШГН, а именно:

- необходимость в высоконапорных подводящих и разводящих водоводах;
- возможность применения любых методов увеличения нефтеотдачи;
- широкий диапазон изменения расхода жидкости — от 47 до 195 м³/сут за счет частотно-регулируемого привода, изменяющего частоту вращения электродвигателя;
- возможность работы насоса при минимальном давлении на входе (менее 0,1 МПа);
- простота и удобство в обслуживании и эксплуатации;
- повышение безопасности работ при обслуживании оборудования вследствие низкого давления на приеме насоса, небольшого уровня шума и т. д.

В целях получения дополнительных преимуществ в 1999 г. были закуплены и внедрены на тех же месторождениях вставные винтовые насосы фирмы «Weatherford», а в 2002 г. закуплены трубные высоконапорные (с напором 1900 м)

винтовые насосы той же фирмы, которые применяются на скважинах с низкими динамическими уровнями жидкости.

Учитывая накопленный опыт по внедрению винтовых насосов в добывающих скважинах, специалистами компании было принято решение об использовании винтовых насосов в системе поддержания пластового давления. На Урмышлинском месторождении в октябре 1999 г. на нагнетательной скважине № 11185 был пущен в работу нагнетательный винтовой насос 200 TP 1200 с верхним приводом фирмы «Kudu» для закачки воды в пласт. Насос был спущен в скважину на глубину 9 м и через него жидкость подавалась в пласт на глубину 1244 м по 2,5 НКТ. Верхний привод осуществлялся электродвигателем мощностью 38 кВт частотно-регулируемой системы (VFD). Успешность этих работ позволила перейти к промышленному применению данной технологии на месторождениях компании. В настоящее время такими установками проводится закачка воды в пласт на 8 скважинах.

Система ППД с использованием винтовых насосов намного прогрессивнее классической схемы, применяемой на месторождениях Республики Татарстан, потому что имеет ряд серьезных преимуществ как в процессе создания системы ППД, так и в процессе ее эксплуатации, это:

- отсутствие высоконапорных подводящих и разводящих водоводов;
- возможность регистрации параметров работы насосов на станции управления;
- широкий диапазон изменения расходов жидкости;
- работа насоса при минимальном давлении на входе (от 0,05 МПа);
- простота и удобство в обслуживании и эксплуатации;
- экономия электроэнергии;
- низкие эксплуатационные затраты;
- безопасность обслуживания персонала.

Обрыв штанг обусловлен тем, что крутящий момент приводит к накоплению большого количества энергии в штангах во время их скручивания. Для штанг скручивание при остановке

привода в насосах является опасным даже при наличии стопора обратного вращения. Поэтому в колонне штанг устанавливаются специальные штанги с центраторами. Такая мера снижает также величину трения в скважинах, имеющих значительный темп набора кривизны, в местах наибольшего перегиба колонны штанг. Рекомендуется в таких случаях применять невращающиеся центраторы, лучше воспринимающие боковые нагрузки и предотвращающие повреждения НКТ и обсадных труб.

Ротор винтового насоса вращается не только вдоль своей оси, но также по орбите внутри статора, создавая эксцентричную центробежную силу, которая стремится вращать статор и НКТ. Это приводит к тому, что при использовании якорей или невращающихся инструментов они начинают вибрировать, нанося повреждения обсадной колонне и самому инструменту. Поэтому при длительной эксплуатации в ослабленной резьбовой части НКТ возникает вибрация, приводящая к смятию ниток резьбы и, как результат, к возникновению негерметичности НКТ. Особые опасения вызывают НКТ с недовернутой, изношенной или поврежденной резьбой, что в сочетании с вибрацией ротора приводит к возрастанию негерметичности соединений. Это требует использования новых либо отреставрированных НКТ.

При спуске ротора на штангах он устанавливается в статоре в определенном положении, обеспечивающем номинальное значение подачи насоса. Если при спуске штанги в резьбовых соединениях свинчены с моментом, меньшим, чем нормальное пружинное напряжение, соответствующее величине подачи, напора и сил трения, то при эксплуатации происходит довинчивание штанг, вызывающее некоторое укорачивание длины подвески штанг. Это является достаточным следствием для изменения рабочего положения ротора в статоре, что приводит к снижению подачи насоса. Во избежание сказанного рекомендуется затяжку резьбовых соединений осуществлять крутящим моментом, превышающим момент пружинного напряжения.

Другой причиной снижения подачи является неправильное определение зазора ротора в статоре. Точная посадка ротора в статор путем замера длины НКТ и штанг практически затруднительна ввиду значительной глубины спуска насоса и, как следствие, различного удлинения последних в различных пластовых жидкостях. Практически точность посадки ротора в статор определяется при разгрузке веса колонны штанг индикатором веса на подъемном агрегате.

Устанавливаемые на отечественных агрегатах индикаторы веса типа ГИВ-6 не позволяют достаточно точно определить снижение нагрузки от веса штанг. Применение более чувствительных индикаторов, например моделей «Силтайт» фирмы М/Д ТОТКО, обеспечивает точную посадку ротора в статор с получением номинальной подачи насоса.

Для безаварийной эксплуатации приводной головки существенное значение имеет нагрузка, создаваемая колонной штанг, так как головка является не только механизмом привода насоса, но и гасителем напряжений и колебаний, возникающих при вращении штанг.

Во избежание изгиба в системе ротор-колонна штанг необходимо после подгонки ротора в статор извлечь компоновку подгоночных штанг, с которыми соединен шток приводной головки, и последующую штангу стандартного размера, а затем вновь спустить данную компоновку и штангу с центраторами (количество центраторов не менее трех).

Приводная головка имеет смещенный центр тяжести за счет электродвигателя, установленного сбоку. Колонная головка имеет наименьший изгиб в плоскости манифольдной линии. Следовательно, для получения наименьшей вибрации привод электродвигателя при монтаже на колонный фланец необходимо располагать в одной плоскости с манифольдом по обратной его стороне. Если данное решение не снимает возникающую вибрацию, то необходимо установить дополнительную опору между рамой электродвигателя и планшайбой скважины.

Приводы винтовых насосов фирм «Kudu» и «Бейкер» укомплектованы сальниковыми коробками, эксплуатация и техническое обслуживание которых имеет ряд специфических особенностей. Так, в начальный период эксплуатации или после замены набивки на новую необходимо обязательно оставить верхнюю крышку сальника незатянутой и заполнить сальник консистентной смазкой до обеспечения эффекта герметизации. Если подача смазки не герметизирует сальник, то необходимо слегка изменить положение крышки сальника. При этом надо затягивать крышку сальника на такую величину, чтобы обеспечить путем прогрессовки эффективность его заполнения и самоуплотнения, но важно, не перетянуть затяжку. На практике негерметичность сальника обычно воспринимается как следствие слабой затяжки и, соответственно, обслуживающий персонал пытается приложить дополнительные усилия, что приводит к перекосу центрирующих бронзо-

Наименование расходов, затрат	Стоимость затрат, без НДС, тыс. руб.	
	УВШН	УСШН
Балансовая стоимость оборудования	601,67	680,00
Затраты, связанные с внедрением установок после бурения		
1. Затраты понесенные из-за простоя скважин при вводе в эксплуатацию из бурения	–	160,8
2. Затраты на подготовку площадки под фундаменты верхнего оборудования	–	4,53
3. Затраты на вывоз, монтаж и пуск в эксплуатацию	1,41	38,44
Затраты, связанные с эксплуатацией и обслуживанием оборудования		
4. Затраты на потребление электроэнергии	36,24	72,47
5. Затраты на ремонт верхнего механического оборудования	31,27	49,73
6. Затраты на текущий ремонт скважин по МРП	–	3,92
7. Затраты на окраску оборудования	0,32	0,03
Итого затрат	670,9	1009,9

вых втулок и создает избыточное сопротивление вращению полированного штока.

Фирмой «Kudu» разработаны три модели вращателей: VN-40 НР-5,6 вертикальный привод, VN-100 НР-11,6/18Т вертикальный привод, RH-100 НР-11,6/18 Т ортогональный привод .

В настоящее время на месторождениях ОАО «Татойлгаз» эксплуатируются 146 добывающих

скважин, оборудованных винтовыми насосными установками, что составляет 60,1% от всего действующего фонда скважин.

Для снижения числа ремонтов по мере накопления опыта эксплуатации предпринимаются нижеперечисленные технологические решения по основным причинам ремонтов, в числе которых обрыв штанг, негерметичность НКТ, снижение подачи, выход из строя элементов привода и др.

Экономическая целесообразность применения винтовых насосов определяется методом сравнения эксплуатации УВШН, состоящей из винтового насоса 28. 25-125 с верхним приводом BL 1-9-7/8 фирмы Weatherford, и установки УШСН, состоящей из трубного насоса 25-175ТНМ 14-4-4 со станком-качалкой ПНШ-80 АО «Ижнефтемаш» на месторождениях ОАО «Татойлгаз» (таблица).

Экономический эффект от внедрения:

$$\Theta = Z_1 - Z_2 = 1009,9 - 670,9 = 339,00 \text{ тыс. руб.}$$

Весь цикл от испытания, транспортировки на скважину, спуска, монтажа верхнего привода, освоения, пуска и эксплуатации необходимо производить одной структурной организацией в целях предотвращения ошибок при внедрении винтовых насосов.

Опыт, приобретенный при успешной эксплуатации винтовых насосов на месторождениях Республики Татарстан, позволяет надеяться на широкое их внедрение. Учитывая разную степень выработанности запасов, различные физико-химические свойства пластовых флюидов, различные характеристики скважин и множество других факторов, очень важно осуществлять индивидуальный подбор оборудования для каждой скважины.

Вниманию специалистов!

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

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

Прогноз объемов капитального ремонта линейной части магистральных газопроводов газотранспортного предприятия

А. Ю. Прокопенко
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Одна из задач, поставленных при разработке «Генеральной схемы развития газовой отрасли на период до 2030 г.», является оценка затрат на капитальный ремонт **линейной части магистральных газопроводов (ЛЧ МГ)** на вышеупомянутый период.

Для планирования объемов капитального ремонта на ЛЧ МГ необходимо учитывать следующие факторы:

- дефекты распределяются на участках неравномерно, на различных потенциально-опасных участках (ПОУ) имеет место различный уровень и плотность (частота) дефектов;
- скорость коррозии и начальные размеры дефектов на участках могут различаться как следствие, степень потенциальной опасности отказа каждого ПОУ различная;
- на практике при ежегодном ремонте сплошной заменой или переизоляции с частичной заменой труб в большинстве случаев устраняются не только опасные дефекты, но и соседние менее опасные дефекты, не требующие снижения давления, принадлежащие данному ПОУ;
- динамика объемов ежегодного ремонта зависит не только от количественного роста дефектности, но и от величины сниженного разрешенного давления, при котором обеспечивается заданный поток газа потребителям.

Результаты обследований проведенной в 2003–2004 гг. внутритрубной дефектоскопии (ВТД) большинства магистральных газопроводов и некоторых газопроводов-отводов одного из газотранспортных предприятий ОАО «Газпром» показали, что ряд газопроводов *A* находится в удовлетворительном техническом состоянии. В отличие от них на другой части — газопроводах *B* (в дальнейшем — газопроводах) — протяженностью 1624 км обнаружено множество участков с высокой удельной плотностью опасных дефектов. Диагностика проводилась ДОО «Оргэнергогаз» и ПО «Спецнефтегаз».

Так как на практике при ежегодном ремонте сплошной заменой или переизоляцией с частичной заменой труб в большинстве случаев устраняются не только опасные и критические дефекты, но и соседние неопасные дефекты, не

требующие на момент обследования снижения давления, каждый участок от высокой стороны КС до низкой стороны следующей КС линейной части I и II ниток газотранспортного предприятия был разбит на ПОУ — элементы протяженностью 0,2–1,5 км со скоплениями дефектов. Из 1031 элемента, на которые условно разбита вышеуказанная ЛЧ МГ, на период обследования образовалось 80 ПОУ. На рис. 1 представлено укрупненное количественное распределение дефектов и величина сниженного рабочего давления на газопроводах.

На рис. 2 представлены два из таких ПОУ на участке 0–93 км газопроводов предприятия. Каждый ПОУ характеризуется условным ресурсом и рекомендуемым сниженным давлением по самому опасному дефекту. Оценка опасности дефектов проводилась в соответствии с ВРД «Методика о порядке продления срока безопасной эксплуатации магистральных газопроводов ОАО «Газпром» (ОАО «Газпром», ООО «ВНИИГАЗ» 2005 г.), при этом принимались стабильные характеристики механических свойств стали, определенные ТУ на поставку труб.

Учитывалась информация только по результатам ВТД без данных о проведенных шурфованиях, уточнении размеров дефектов и состоянии изоляции; не учитывалась деградация механических свойств трубных сталей при длительной эксплуатации ЛЧ МГ.

Суммарная протяженность, рекомендуемая к ремонту сплошной заменой труб или переизоляцией с частичной заменой труб на момент обследования составляет 96 км, а с учетом роста дефектов в период до 2015 года — 211 км. Эти вышеуказанные 96 км на основе данных ВТД, распределенные по газопроводам, ограничивают давление на протяженности 1139 км из рассматриваемой протяженности 1624 км. То есть для вывода газопровода протяженностью 1139 км на проектное давление в данном случае необходимо провести ремонтные работы (или реконструкцию для увеличения пропускной способности) на протяженности 96 км без учета роста дефектности ЛЧ МГ в ближайший период.

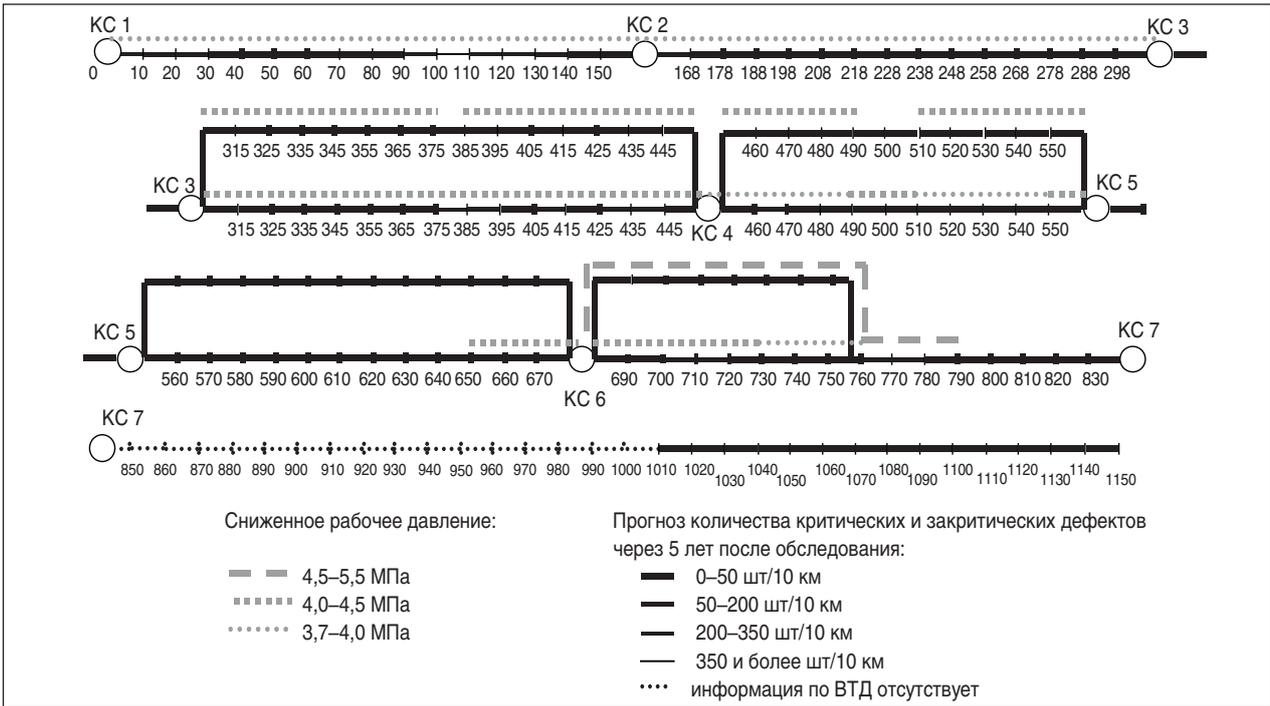


Рис. 1. Количественное распределение дефектов и величина сниженного разрешенного давления на газопроводах

В случае непроведения ремонтных работ на газопроводе происходит ежегодный количественный и качественный рост дефектности и, как следствие, рост протяженности отдельных локальных ПОУ и снижение безопасного допускаемого давления на каждом из них. Соседние

локальные ПОУ объединяются и образуют один протяженный ПОУ с допускаемым давлением по самому опасному дефекту. Этот процесс иллюстрируется на рис. 3.

В таблице и на рис. 4 представлены сводные данные на участке 0–93 км исследуемых

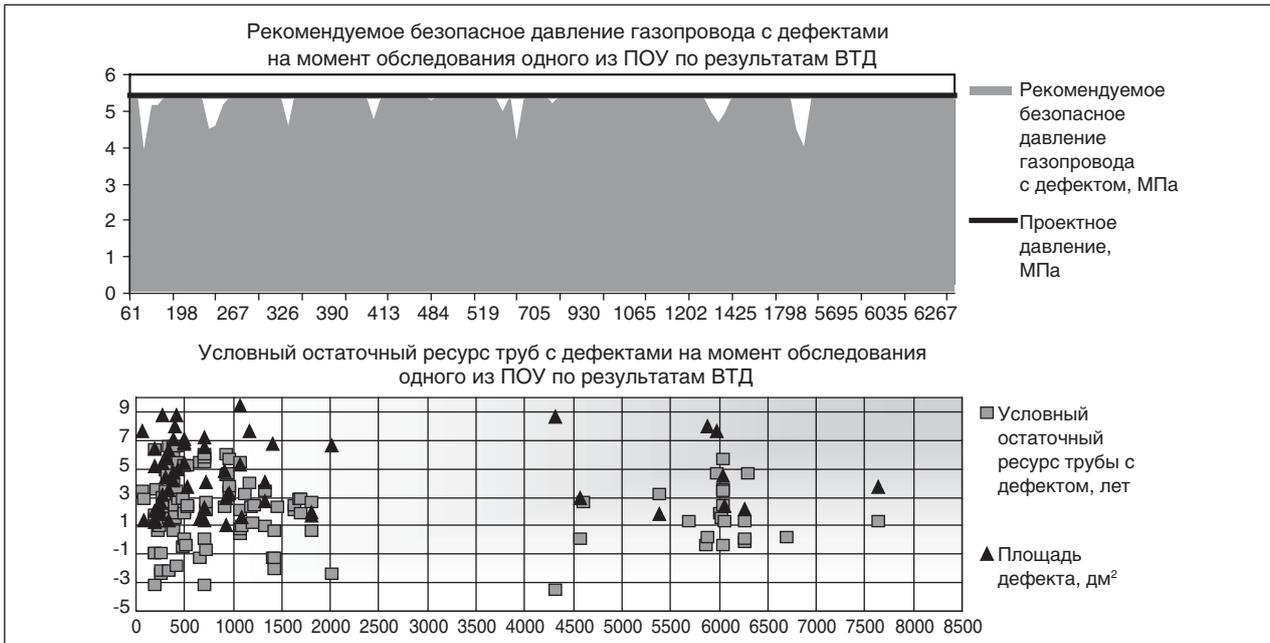


Рис. 2. Распределение дефектов различной степени опасности и рекомендуемого допускаемого давления на момент обследования на одном из ПОУ по результатам ВТД

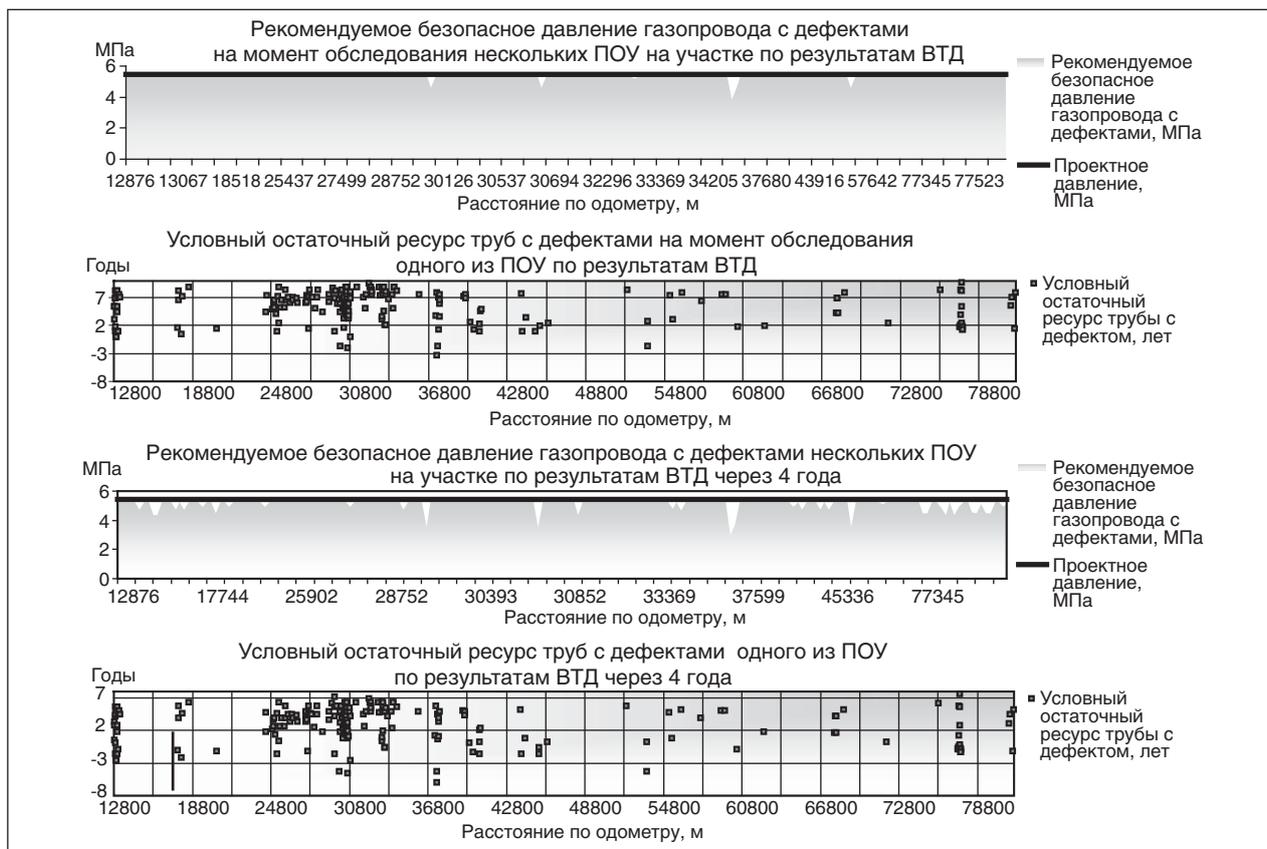


Рис. 3. Прогноз изменения величины допускаемого давления и роста протяженности ПОУ

газопроводов. Коэффициент корреляции между распределением частоты глубины дефектов и частотой ресурса этих дефектных зон равен 0,98; между протяженностью участков с соответствующим допускаемым давлением, подлежащих ремонту, и количеством дефектных зон труб в

соответствующем диапазоне условного ресурса — 0,967; между протяженностью участков с соответствующим допускаемым давлением, подлежащих ремонту, и частотой распределения глубин дефектов — 0,926.

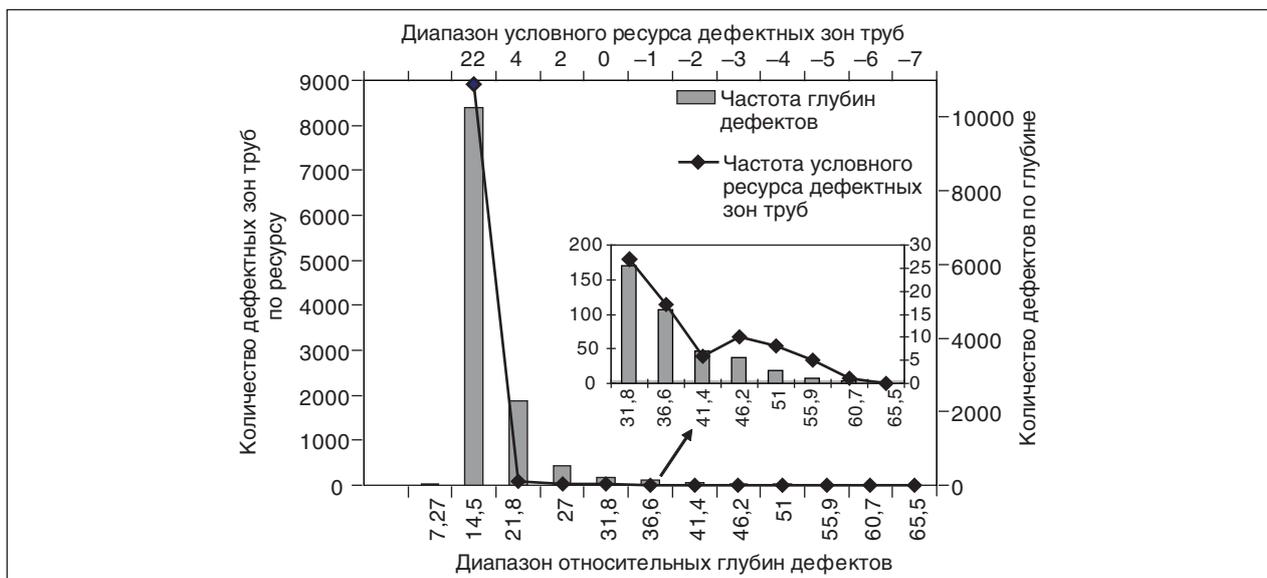


Рис. 4. Корреляция между распределением частот глубин дефектов и ресурса дефектных зон труб

Показатели дефектности и значения корреляции на участке 0–93 км

Диапазон относительных глубин дефектов	Частота распределения глубин дефектов	Диапазон значений условного ресурса, лет	Частота распределения условного ресурса дефектных зон труб	Диапазон допускаемого рабочего давления, МПа	Суммарная протяженность участков, подлежащих ремонту, с соответствующим допускаемым давлением, км	Диапазон значений условного ресурса, лет	Суммарное количество дефектных зон труб в диапазоне условного ресурса
0–14,5	8439	21...4	10905				
14,5–21,8	1871	4...2	103				
21,8–27	531	0...2	51				
27–31,8	170	0...–1	27	5,5	18,68	0...–7	74
31,8–36,6	107	–1...–2	17	5,2	15,07	–1...–7	47
36,6–41,4	46	–2...–3	6	4,9	12,32	–2...–7	30
41,4–46,2	38	–3...–4	10	4,6	9,82	–3...–7	24
46,2–51	19	–4...–5	8	4,3	6,3	–4...–7	14
51–55,9	8	–5...–6	5	4,0	5,3	–5...–7	6
55,9–60,7	3	–6...–7	1	3,7	1,45	–6...–7	1
$K_{\text{корр}} = 0,977$				$K_{\text{корр}} = 0,967$			
Диапазон относительных глубин дефектов	Частота распределения глубин дефектов	Диапазон допускаемого рабочего давления, МПа	Суммарная протяженность участков, подлежащих ремонту, с соответствующим допускаемым давлением, км				
27–60,7	391	5,5	18,68				
31,8–60,7	221	5,2	15,07				
36,6–60,7	114	4,9	12,32				
41,4–60,7	68	4,6	9,82				
46,2–60,7	30	4,3	6,3				
51–60,7	11	4,0	5,3				
55,9–60,7	3	3,7	1,45				
$K_{\text{корр}} = 0,926$							

С учетом того, что в металле труб зародившиеся дефекты развиваются и растут неравномерно, для прогнозирования дальнейшего развития и распределения дефектности по глубине приняты следующие условия.

Дата возникновения первых дефектов (в данном случае для труб с пленочной изоляцией) — через 6 лет после окончания строительства;

Степень роста количества дефектов в каждом диапазоне глубин определяется коэффициентами перехода ($0 < k_i < 1$) дефектов из предыдущего i -го в последующий $i+1$ -й диапазон.

В результате построена расчетная модель, определяющая количество ежегодно зарождающихся дефектов и коэффициенты ежегодного перехода дефектов из предыдущего в последующий диапазон относительных глубин. Прогнозное количество зарождающихся дефектов и коэффициенты перехода определяются по критерию максимизации коэффициента корреляции между искомой моделью частоты распределения дефектности по глубине и частотой

распределения дефектности на основе обработки обследований ВТД. Параметры поиска: метод — Ньютона, разности — прямые, оценки — линейные. В данном случае на исследуемом участке по результатам расчета коэффициент корреляции равен 1.

Прогноз ежегодного количественного и качественного роста дефектности по годам без учета ремонтов представлен на рис. 5. Цифры в процентах — величины относительных глубин дефектов.

После проведения анализа и соответствующих расчетов по динамике снижения допускаемого давления каждого ПОУ на участках между КС рассчитаны значения ежегодного роста относительного количества ПОУ (в процентах от рассматриваемой протяженности) в диапазонах допускаемого давления — <5,5 МПа, < 5,2 МПа, < 4,9 МПа, < 4,6 МПа, < 4,3 МПа, < 4 МПа, < 3,7 МПа на период до 2014 г., представленные на рис. 6 и 7.

На рис. 6 и 7 представлены одни и те же данные по вышеуказанным участкам ЛЧ МГ в

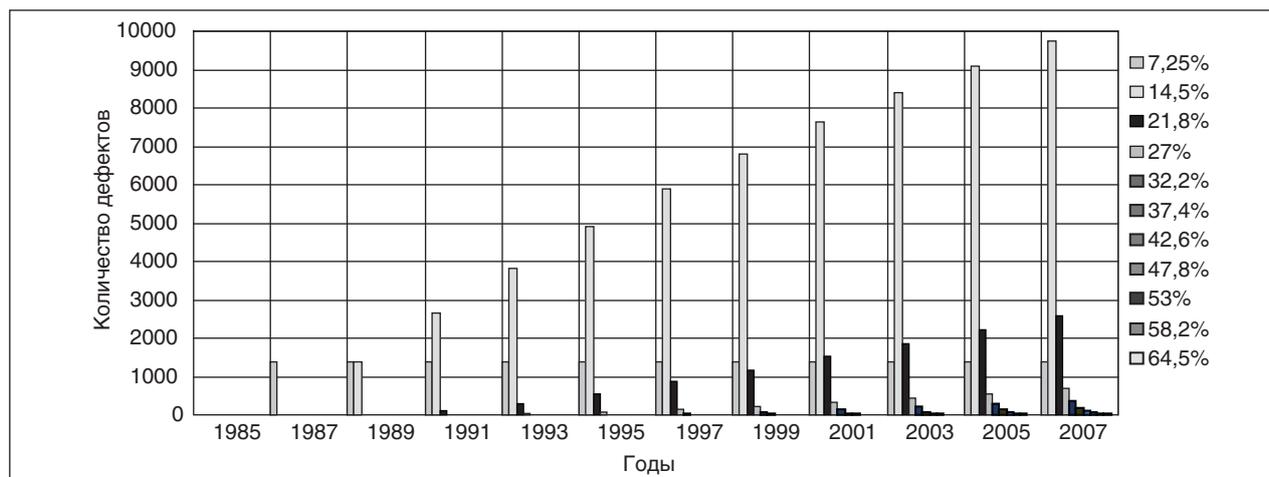


Рис. 5. Динамика количественного роста дефектов в диапазонах относительных глубин (в %) без учета проведения ремонтных мероприятий

разном виде. На рис. 6 представлена динамика роста доли ПОУ в диапазонах допускаемого давления по годам, на рис. 7 — динамика роста ПОУ каждого диапазона допускаемого давления в общем количестве ПОУ ежегодно.

С использованием метода наименьших квадратов получен прогноз роста ПОУ с пониженным давлением при условии непроведения ежегодных ремонтных работ на период после 2014 г., представленный на рис. 8. Предварительно принято, что закон роста — линейный, скорость коррозии дефектов постоянна.

Такая форма представления данных в диапазонах допускаемого давления связана со следующими причинами.

Ухудшение технического состояния ЛЧ МГ характеризуется не только абсолютным количеством дефектов различной степени опасности, но и расположением этих дефектов относительно друг друга и скоростью их роста и, как следствие, ежегодным ростом количества ПОУ различной степени опасности.

Для планирования очередности объемов ремонтных работ на некоторой совокупности газопроводов с дефектами важную роль играет прогноз пропускной способности этих газопроводов на ближайший период, зависящий от динамики и величины допускаемого давления. То есть, если неудовлетворительное техническое состояние какой-либо рассматриваемой ЛЧ МГ

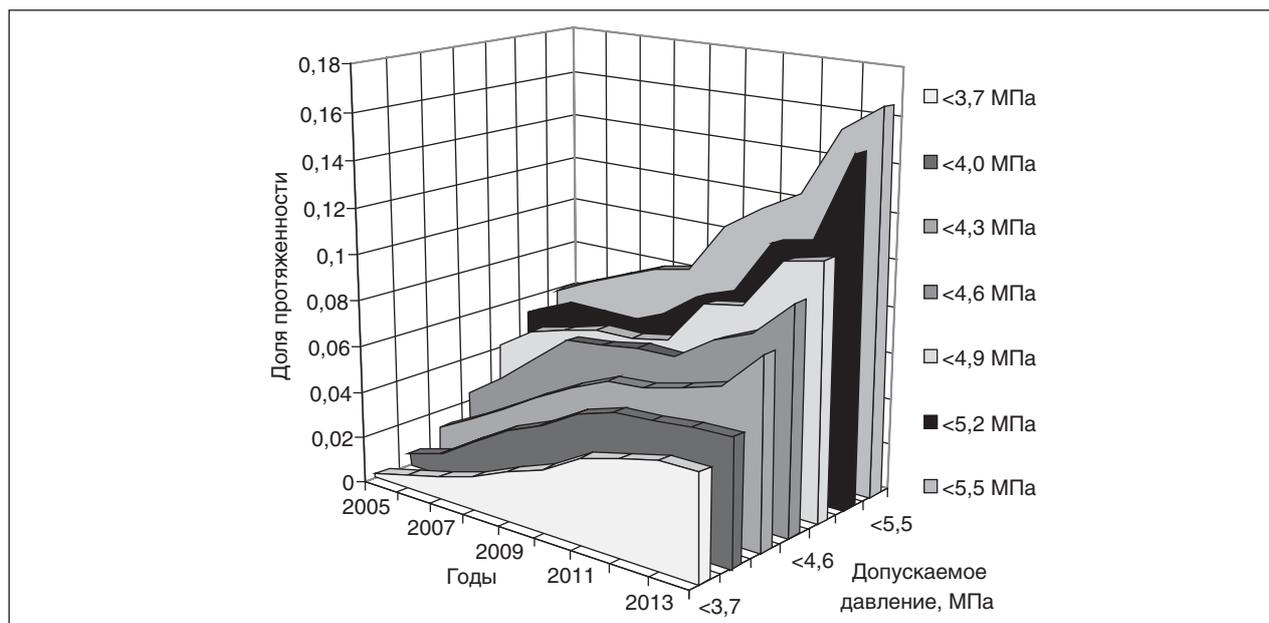


Рис. 6. Динамика роста доли ПОУ в диапазонах допускаемого давления

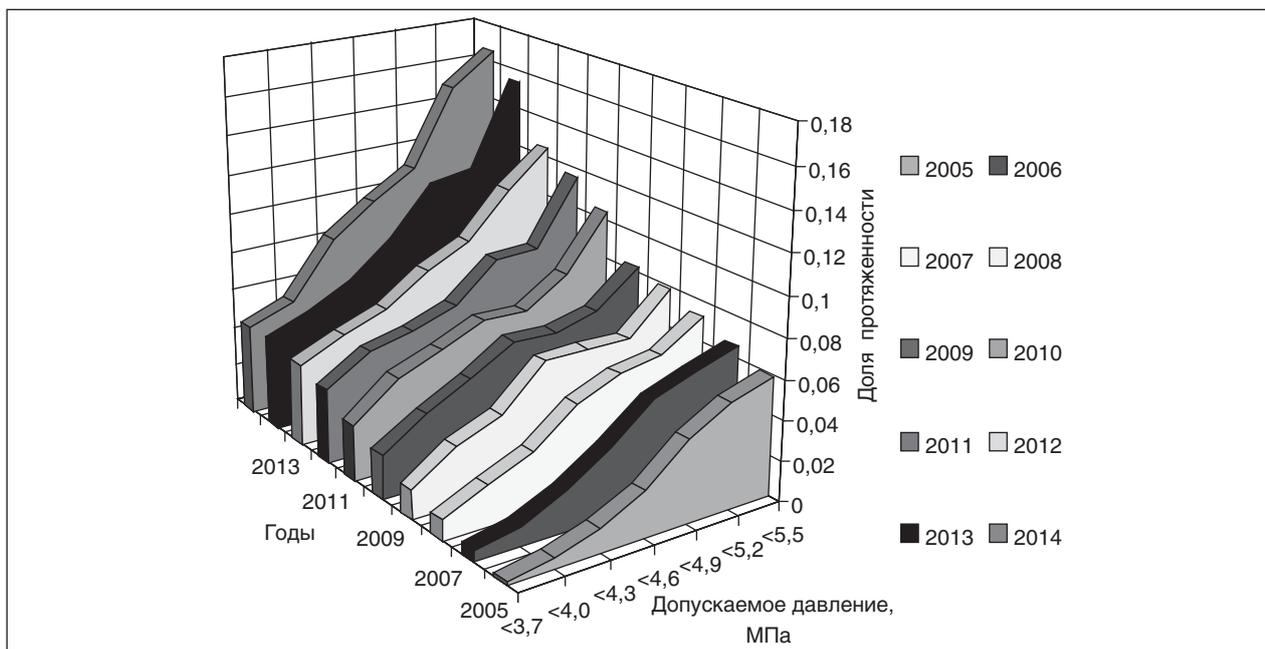


Рис. 7. Динамика роста ПОУ каждого диапазона допускаемого давления в общем количестве ПОУ

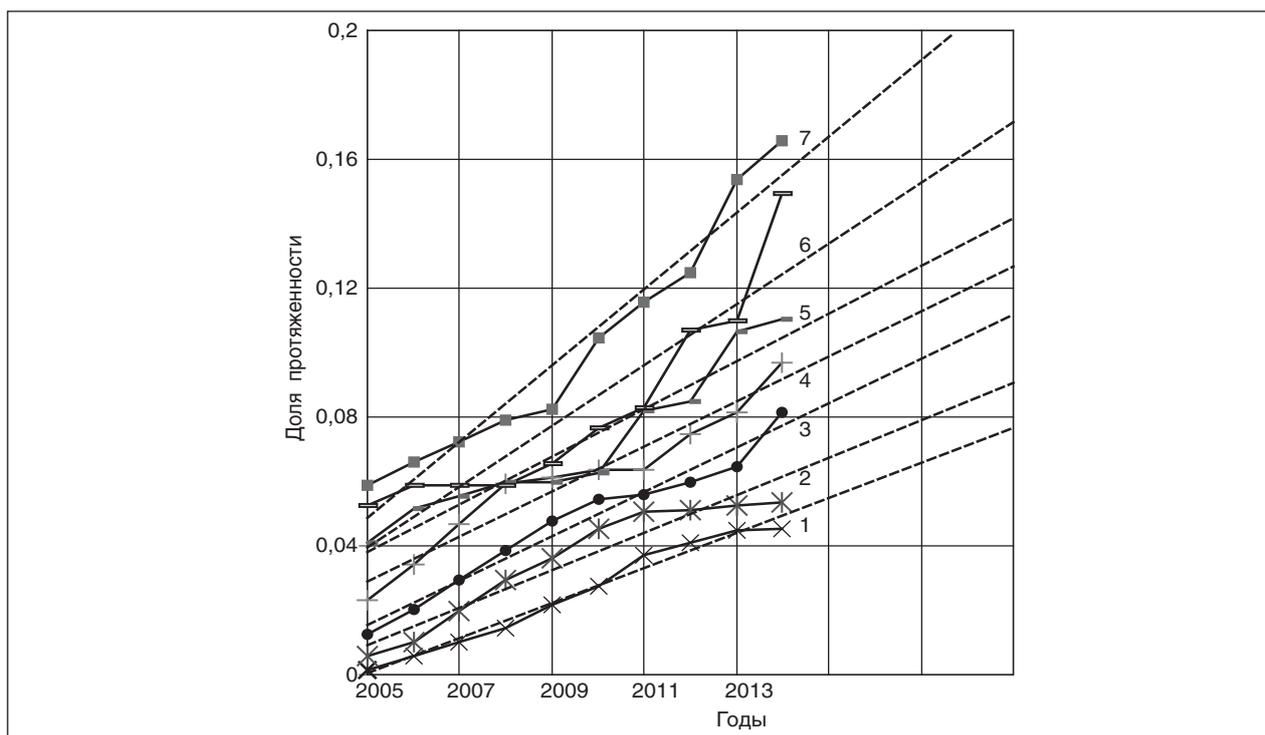


Рис. 8. Прогноз динамики роста ПОУ с пониженным давлением без учета проведения ремонтов (штриховая линия — прогноз), МПа: 1 — <math><3,7</math>; 2 — <math><4,0</math>; 3 — <math><4,3</math>; 4 — <math><4,6</math>; 5 — <math><4,9</math>; 6 — <math><5,2</math>; 7 — <math><5,5</math>

и ее прогноз на будущее позволяют транспортировать заданные объемы газа потребителям с учетом технологической схемы, то ремонтные работы на этих участках возможно отложить на более поздний период в пользу других участков ЛЧ МГ, на которых не выполняются требова-

ния транспорта заданных или перспективных объемов газа, учитывая, конечно, требования промышленной безопасности.

Динамика роста протяженности участков в диапазонах допускаемого давления характеризует различную степень деградации ЛЧ МГ, по-

зволяет более рационально планировать объем ремонтных работ и распределять финансовые затраты на перспективу, а также прогнозировать ТВП газотранспортных систем с учетом проведения (или без проведения) ремонтных работ и реконструкции.

Согласно принятому линейному закону роста, протяженность дефектных участков рассмотренного Предприятия с давлением ниже проектного 5,5 МПа, на которых необходимо заменить трубы, к 2030 г. составит 515 км, или 31% от рассмотренной протяженности. С учетом дополнительных объемов ремонта методами переизоляции (в случае неудовлетворительного состояния изоляции труб с незначительными дефектами на соседних участках) и выборочного ремонта прогнозная величина

объема ремонта 31% может увеличиться до 50–60%.

Таким образом, в результате анализа и прогноза технического состояния ЛЧ МГ одного из газотранспортных предприятий и проведенных расчетов с использованием вышеописанного подхода можно сделать следующие выводы:

- для планирования ожидаемых затрат и объемов ремонта ЛЧ МГ газотранспортных систем разработан метод численного расчета, учитывающий прогноз роста дефектности и динамики снижения допустимого рабочего давления по отдельным участкам и газопроводам.

- данный метод численного расчета может использоваться при оценке объемов затрат на капитальный ремонт ЛЧ МГ ЕСГ в планируемом периоде.

Литература

1. Данные информационной системы оценки технического состояния объектов ЕСГ «Инфотех» ДОО «Оргэнергогаз».
2. ВРД «Методика о порядке продления срока безопасной эксплуатации магистральных газопроводов ОАО «Газпром». — М.: ОАО «Газпром», ООО «ВНИИГАЗ», 2005 г.
3. Длин А. М. Математическая статистика в технике. — М.: Советская наука, 1958.

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ. ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

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

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

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

В. А. Казарян

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

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

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

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