

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№3⁽⁶⁸⁾ 2010

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

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

А. Ю. Копылов, А. М. Мазгаров, А. Ф. Вильданов,
И. Ш. Хуснутдинов

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ
СЕРНИСТОГО И ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ 3

Ю. С. Белоусова, А. Е. Белоусов, М. Ф. Минхайров,
Ю. П. Ясьян

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ КАЧЕСТВА
АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА 9

С. К. Искалиева, Н. А. Пивоварова

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА
АДСОРБЦИОННОЙ ОСУШКИ ОБЕССЕРЕННОГО ГАЗА 13

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Д. В. Широков, В. А. Любименко, И. М. Колесников,
А. Л. Лapidус

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ КАК ЦИКЛЫ
ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ 19

ИССЛЕДОВАНИЯ

Л. И. Фаррахова, А. А. Гречухина, Р. Ф. Хамидуллин,
П. С. Фахретдинов, А. В. Камышев

ИСПЫТАНИЯ НЕКЛАССИЧЕСКИХ КАТИОННЫХ ПАВ
НА ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ В O_2 -
И H_2S+O_2 -СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ 23

Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров,
М. Е. Макаров

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ
СМЕШАННОГО КОБАЛЬТМАРГАНЦЕВОГО
КАТАЛИЗАТОРА 28

ИЗВЕСТИЯ РАЕН

Е. С. Климов, С. И. Варламова, М. В. Бузаева,
И. С. Варламова

РЕГЕНЕРАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ
ИЗ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ
И РАСТВОРОВ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ..... 35

Р. Д. Мухамедяров

МЕТОД ВИДЕОТЕПЛОВИЗИОННОЙ ГЕНЕРАЛИЗАЦИИ
И ЕГО ГЕОТЕХНОГЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ..... 39

ГЕОЛОГИЯ

С. А. Серкерев, И. И. Полин, А. В. Сорокин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАВИТАЦИОННОГО ВЛИЯНИЯ
ОТ ИЗМЕНЕНИЯ МАСС В ПЛАСТАХ, ВОЗНИКАЮЩИХ
ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ХРАНИЛИЩ ГАЗА..... 44

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

М. А. Силин, Л. А. Магадова, С. А. Низова,
В. Н. Мариненко, Д. Ю. Мельник

ПОЛИСАХАРИДНАЯ ЖИДКОСТЬ ГЛУШЕНИЯ
И ПРОМЫВКИ СКВАЖИН..... 50

В. Н. Хлебников, В. А. Винокуров, Ю. Ф. Гущина,
С. В. Антонов, А. С. Мишин

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ
ВОДОИЗОЛЯЦИИ В ГАЗОВЫХ СКВАЖИНАХ..... 54

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

А. П. Храбров

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ
ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ В ВИДЕ ЭМУЛЬСИЙ
С ЦЕЛЬЮ ИХ ОПТИМИЗАЦИИ..... 60

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

№3⁽⁶⁸⁾ 2010

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

Экстракционные технологии подготовки сернистого и тяжелого нефтяного сырья

А. Ю. Копылов, А. М. Мазгаров, А. Ф. Вильданов, И. Ш. Хуснутдинов
ОАО «Волжский научно-исследовательский институт
углеводородного сырья», г. Казань,
Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН, г. Казань

В промышленном масштабе с применением щелочного экстрагента решены проблемы удаления сероводорода, меркаптанов и других сернистых соединений для различных видов углеводородного сырья (нефти, сжиженные и попутные газы) Казахстана, Татарстана и Ирана. Разработаны технологические основы экстракционного удаления высокомолекулярных гетероатомных соединений и асфальтенов из природных битумов и сернистых высоковязких нефтей полярным органическим растворителем.

Ключевые слова: экстракция, нефть, общая сера, сжиженные углеводородные газы, попутный нефтяной газ, природный битум

Современный этап развития нефтегазовой отрасли в мире характеризуется снижением запасов легких бессернистых нефтей и газоконденсатов на фоне значительного увеличения потребления углеводородного сырья (УВС). Поэтому вовлечение в переработку высокосернистых и тяжелых высоковязких нефтей, добыча которых во всем мире неуклонно возрастает [1–2], становится важнейшей задачей в решении проблемы дефицита углеводородов.

Повышение доли нефтегазового сырья с высоким содержанием сероорганических соединений отмечено в различных нефтедобывающих регионах мира. Рост объема добываемых сернистых и высоковязких нефтей связан с месторождениями Прикаспийского и Волго-Уральского регионов. Для того чтобы компенсировать растущий дефицит УВС, необходимо осваивать нетрадиционные ресурсы углеводородов, к которым в первую очередь относят высокосернистые природные битумы.

В зависимости от расположения и геологических условий месторождений в нефтях обнаруживаются высокие концентрации различных типов сернистых соединений [3]. Так, легкие Прикаспийские нефти и газоконденсаты Казахстана характеризуются повышенным содержанием токсичных и коррозионно-активных сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов при невысоком содержании общей серы (менее 1%). Для угленосных нефтей и природных битумов Поволжья характерно высокое содержание общей (до 4–5%) серы за счет конденсированных гетероатомных компонентов в структуре смол и

асфальтенов, а также сероводорода; меркаптаны присутствуют в незначительном количестве.

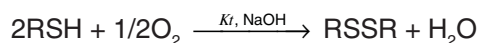
Высокое содержание сероводорода, меркаптанов и других сернистых соединений в нефтях и газах, а также повышенное содержание смол и асфальтенов вызывает множество проблем при добыче, транспортировке и переработке такого сырья. Проблемы трубопроводного транспорта, коррозия оборудования, трудности достижения современных требований по содержанию сернистых соединений в продуктах, экологические проблемы, большое количество токсичных сероорганических отходов — все эти факторы требуют совершенствования методов подготовки и переработки высокосернистого и тяжелого углеводородного сырья. Несмотря на целый ряд негативных аспектов при вовлечении в переработку, подобное сырье является источником ценных компонентов и может служить основой для производства сероорганической и битумной продукции.

Основной проблемой вовлечения в переработку сернистого и тяжелого углеводородного сырья является его пригодность для трубопроводного транспортирования на НПЗ, поскольку уровень современных технологий позволяет осуществить глубокую переработку нефтей широкого диапазона состава и характеристик. Очевидно, что для разных видов сырья необходимы различные технологические приемы их подготовки с целью снижения содержания токсичных коррозионных сернистых соединений, снижения вязкости и предотвращения отложений асфальтенов при трубопроводном транспорте.

Широкие возможности для первичной, в том числе промысловой, подготовки нефти предоставляют технологии на основе процесса экстракции. Особенностью экстракции является отсутствие явлений термодеструкции и необходимости введения в систему водорода, что позволяет значительно снизить затраты на переработку по сравнению с высокотемпературными гидрогенизационными способами. Применение экстракционных процессов дает возможность подготавливать как сернистое, так и тяжелое нефтяное сырье за счет селективного удаления нежелательных сероорганических и высокомолекулярных асфальтеновых компонентов, которые затем используются для производства новых видов ценной продукции. В комбинации с другими процессами такой подход позволяет проводить обессеривание и деасфальтизацию, решая задачи облагораживания и подготовки сырья к трубопроводному транспорту в «мягких» условиях непосредственно на нефтепромысловых объектах для дальнейшей переработки.

Нефтяное сырье Прикаспия характеризуется повышенным содержанием сероводорода и меркаптанов (таблица). Для очистки от низкомолекулярных меркаптанов и сероводорода нефти одного из крупнейших в Казахстане Тенгизского месторождения в ОАО «ВНИИУС» был разработан и в 1995 г. успешно внедрен в нефтяной компании «Тенгизшевройл» (Тенгизский ГПЗ) процесс окислительной демеркаптанации нефти ДМС-1, что позволило хранить в резервуарах и транспортировать на большое расстояние очищенную Тенгизскую нефть по железной дороге без экологического ущерба [4].

Особенностью процесса ДМС-1 является прямое окисление меркаптанов кислородом воздуха непосредственно в нефти в присутствии водно-щелочной фазы с гомогенным кобальт-фталоцианиновым катализатором ИВКАЗ по реакции



Взаимодействие воздуха с нефтью в реакторе окисления приводит к необходимости последующей глубокой сепарации очищенной нефти от отработанного воздуха для снижения давления насыщенных паров при трубопроводном транспорте. Глубокая сепарация приводит к увеличению потерь легких компонентов нефти, сжигаемых вместе с отработанным воздухом на факеле.

При переходе на безрезервуарную систему трубопроводного транспортирования Тенгизской нефти возникли задачи снижения давления па-

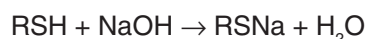
**Характеристики нефти
Тенгизского месторождения**

Наименование	Результаты анализа
Сероводород, % мас.	0,001
Меркапановая сера, % мас.	0,08
в том числе	
метилмеркаптан	0,02
этилмеркаптан	0,02
Общая сера, % мас.	0,52
Плотность, кг/м ³	785

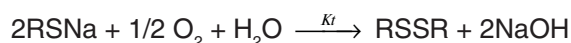
ров, предотвращения сжигания на факеле смеси углеводородов с отработанным технологическим воздухом при одновременном ужесточении требований по очистке нефти от метил- и этил меркаптанов до уровня не более 5 ppm в соответствии с техническими условиями на Тенгизскую нефть для трубопроводного транспорта.

Для решения этой проблемы были проведены лабораторные и промышленные исследования, целью которых являлась разработка процесса экстракционного удаления низкомолекулярных меркаптанов щелочным раствором с последующей каталитической регенерацией кислородом воздуха насыщенного меркаптидами щелочного раствора в отдельном аппарате-регенераторе. Экстракционный процесс удаления из нефти сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов позволяет вести дезодорирующую очистку без контакта нефти с воздухом. В этом случае в очищенной нефти отсутствует растворенный отработанный воздух, не увеличивается давление насыщенных паров и отсутствуют потери легких углеводородов. Задача экстракционной очистки нефти от меркаптанов осложнялась необходимостью проведения процесса при повышенных, не оптимальных для поглощения меркаптанов, температурах не ниже 60°C с целью предотвращения явления парафиноотложения, поскольку нефть содержит 7,5% парафинов с высокой температурой кристаллизации.

Лабораторная проработка экстракции водно-щелочными растворами низкомолекулярных меркаптанов при температуре выше 60°C подтвердили возможность глубокой демеркаптанации по реакции



с последующей каталитической регенерацией меркаптим-содержащего щелочного раствора кислородом воздуха по реакции



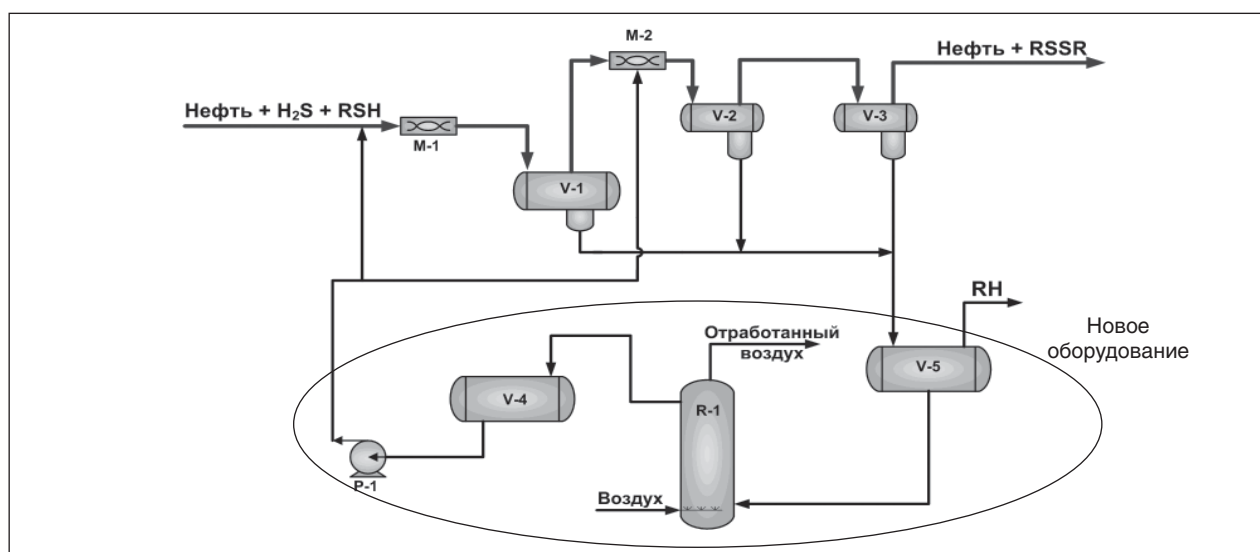


Рис. 1. Принципиальная схема процесса ДМС-4

В результате экспериментального исследования установлено, что двухстадийной экстракцией 5%-ным раствором каустика по схеме перекрестного тока при температуре 65°C и объемном соотношении нефть: раствор NaOH=20:1 достигается стабильная очистка нефти от меркаптанов C_1-C_2 до их остаточного содержания менее 5 ppm. Полученные в результате проведенных исследований исходные данные легли в основу технологического регламента на проект реконструкции действующей установки и изменения процесса ДМС-1 на разработанный процесс ДМС-4 двухступенчатой экстракционной демеркаптанизации Тенгизской нефти с повышением производительности установки демеркаптанизации до 16 млн т/год (две линии по 8 млн т/год). При реконструкции установки две ступени контакта экстрагента с нефтью организованы при использовании существующего оборудования — смесителей и сепараторов. Принципиальная схема процесса ДМС-4 приведена на рис. 1.

На первой ступени процесса ДМС-4 в статическом смесителе M-1 осуществляется экстракция сероводорода и основного количества низкомолекулярных меркаптанов C_1-C_2 циркулирующим щелочным раствором, а на второй ступени в смесителе M-2 происходит экстракционная щелочная доочистка нефти от C_1-C_2 меркаптанов. Регенерация щелочного раствора с первой и второй ступени осуществляется в колонном аппарате-регенераторе R-1 путем каталитического окисления сульфида и меркаптидов натрия кислородом воздуха в присутствии гомогенного кобальт-фталоцианинового катализатора ИВ-КАЗ. Образующиеся в результате окисления

меркаптидов диалкилдисульфиды растворяются в сырье при контакте с неочищенной нефтью. В соответствии с проектом технология ДМС-4 должна обеспечивать очистку нефти от метилэтилмеркаптанов до их суммарного содержания не более 5 ppm.

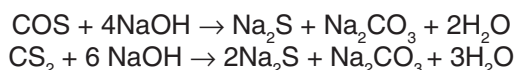
Внедрение процесса экстракционной демеркаптанизации позволило при сохранении высокой степени очистки от низкомолекулярных меркаптанов решить проблему потерь легких углеводородов нефти. С вводом реконструированной установки ДМС-4 факел сжигания смеси отработанного воздуха и легких углеводородов выведен из эксплуатации и низкомолекулярные углеводороды в количестве около 60 тыс. т в год с каждой технологической линии остаются в товарной нефти. Это дало значительный экономический эффект и снижение экологической нагрузки при эксплуатации нового процесса.

Помимо снижения содержания сернистых соединений в сырой нефти, актуальной является задача удаления меркаптанов и других сероорганических соединений из продуктов нефтегазопереработки. В нашей стране согласно ГОСТ Р 52087–2003 в сжиженных газах лимитируется лишь содержание сероводорода и меркаптановой серы (не более 0,01–0,013%). Однако за рубежом в соответствии со стандартом EN 589:2008 в сжиженных газах лимитируется также содержание общей серы (не более 50 ppm) и коррозионно-активных соединений серы (сероводород, карбонилсульфид и сероуглерод).

Проблема производства высококачественных сжиженных газов особенно актуальна в крупнейшем нефтегазодобывающем регионе мира — в странах Персидского залива, и в пер-

вую очередь в Иране. В легком углеводородном сырье (ЛУВС) месторождений Ирана содержатся четыре вида химически активных сернистых соединений — H_2S , RSH , COS и CS_2 , которые можно удалить без гидроочистки минимальным числом технологических стадий по способу ДМД-2М.

В 2000 г. ОАО «ВНИИУС» заключил контракт с институтом РИПИ (Иран) на проведение пилотных испытаний технологии обессеривания сжиженных газов и демеркаптанизации легкой нефти и промышленное внедрение данного процесса. На основе разработанного во ВНИИУС технологического регламента совместно с институтом РИПИ в 2002 г. был выполнен проект и введена в эксплуатацию пилотная установка для подтверждения эффективности процесса в условиях длительной эксплуатации на иранском сырье и сопоставления результатов на разных видах сырья. Проектная производительность пилотной установки по сырью, включающей блоки сероочистки сжиженных газов и демеркаптанизации нефти и легкого бензина, составила до 120 л/ч. На основе пилотных испытаний установлено, что при экстракционной демеркаптанизации прямогонного бензина и нефти с последующим окислением высокомолекулярных меркаптанов, а также удалении сернистых примесей из сжиженного газа экстракцией щелочным каталитическим комплексом по реакциям



достигается стабильная глубина очистки до требуемых международных нормативов для компонентов моторных топлив ЕВРО и сжиженных газов согласно EN 589:2008.

На основании успешных пилотных результатов по технологии ВНИИУС был спроектирован, построен и в 2009 г. введен в эксплуатацию на о. Харг (Персидский залив, Иран) промышлен-

ный комплекс сероочистки пропана, бутана и нефти суммарной производительностью 1500 т/сут для компании «Харг Петрокемикл». Данный комплекс (рис. 2) является уникальным, поскольку на одной технологической площадке совмещены несколько технологий глубокой демеркаптанизации и сероочистки различного вида легкого углеводородного сырья с общей системой регенерации циркулирующего экстрагента (щелочной каталитический комплекс – КТК) и блоком обезвреживания сернисто-щелочных стоков.

В блоке очистки пропана осуществляется предварительное удаление сероводорода, COS и последующая экстракция меркаптанов в противоточной экстракционной колонне. Очистка бутана осуществляется в противоточном экстракторе; удаление метил- и этилмеркаптана из нефти также происходит в экстракторе после предварительной форочистки от сероводорода, более тяжелые меркаптаны окисляются до дисульфидов в реакторе окисления на гетерогенном катализаторе. Концентрация щелочи в циркулирующем растворе экстрагента составляет 10–12% мас.

Проведенный в промышленном масштабе эксперимент по разработанной экстракционной технологии обессеривания ЛУС установил, что экстракцией при подобранных оптимальных условиях можно достичь глубокого удаления сернистых примесей из очищаемых потоков. Внедрение комплекса сероочистки позволило компании «Харг Петрокемикл» производить сжиженные газы и нефть в соответствии со стандартами качества европейских и азиатских потребителей.

Побочный продукт экстракционной демеркаптанизации — дисульфидное масло — является ценным концентратом нетоксичных сернистых соединений и может быть использован

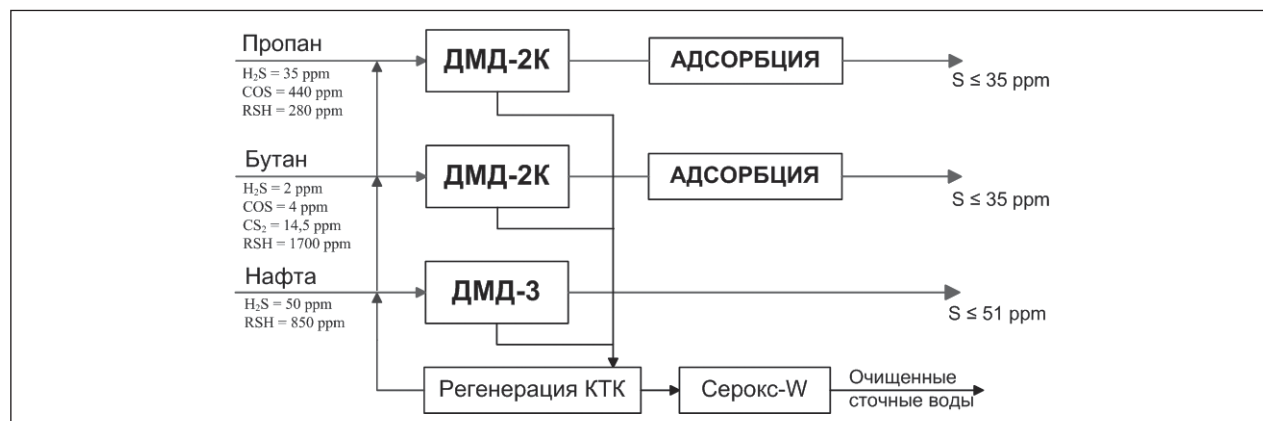


Рис. 2. Блок-схема комплекса сероочистки легкого углеводородного сырья компании «Харг Петрокемикл» (Иран)

для получения ассортимента сероорганической продукции (ингибиторов коксообразования, растворителей, фармацевтических продуктов и др.).

Квалифицированное использование сероводородсодержащего попутного нефтяного газа в промысловых условиях является сегодня для РФ важной проблемой. На основании результатов лабораторных экспериментов и с учетом промышленного опыта, накопленного в ОАО «ВНИИУС» при внедрении процессов сероочистки легкого углеводородного сырья, была разработана технология щелочно-каталитической сероочистки углеводородных газов. Содержание сероводорода в топливном газе для бытовых и промышленных нужд по ГОСТ 5542–87 должно быть снижено до 0,02 г/м³. Для использования попутного газа в качестве топлива электрогенерационных установок (ГПЭС или ГТЭС) содержание сероводорода ограничивается, как правило, на уровне 0,05–0,01% мас. Щелочно-каталитическая технология успешно внедрена в 2007 г. для очистки ПНГ Нагорного месторождения Татарстана с высоким содержанием H₂S (до 4%) и является эффективным и наименее капиталоемким процессом сероочистки для квалифицированного использования попутного газа в промысловых условиях. При этом решается проблема обеспечения промысловых объектов тепловой и электроэнергией, а также проблема сжигания газа на факелах.

Поддержание и рост уровня добычи нефтяного сырья в ряде нефтедобывающих стран (Россия, Казахстан, Канада, Венесуэла и др.) непосредственно связаны с освоением ресурсов как высокосернистых, так и сверхвысоковязких нефтей и природных битумов. Для таких нефтей основной задачей подготовки является не снижение общей серы, а удаление высоковязких, склонных к осаждению на внутренней поверхности трубопровода смолисто-асфальтовых компонентов.

Для битуминозных районов России, и в частности Татарстана, характерно территориальное разобщение относительно небольших по запасам месторождений природного битума с объемом добычи сернистого тяжелого сырья от 1 до 3 млн т/год на период 10–15 лет. Поэтому строительство крупных НПЗ и производство синтетической нефти, как это делается в Канаде и Венесуэле [5], является нерентабельным в наших условиях. В связи с этим актуальной является задача разработки технологий по подготовке (первичной переработке) природных битумов таких месторождений для получения маловязкого продукта, пригодного к транспорту и дальнейшей переработке на действующих в России НПЗ.

Экстракционный подход к первичной переработке такого сырья позволяет без термической деструкции выделить более легкую, масляную часть (деасфальтизованную нефть) с пониженным содержанием асфальтенов и общей серы для дальнейшей глубокой переработки. Одновременно концентрированием смолисто-асфальтовых веществ удалось получить высококачественные неокисленные битумные материалы. При этом решается основная проблема — трубопроводного транспорта сырья за счет значительного снижения вязкости деасфальтизованной нефти по сравнению с исходным природным битумом.

Известно, что термическое воздействие на природный битум приводит к существенному изменению исходного состава, увеличению содержания тяжелых компонентов вследствие деструкции и полимеризации [6]. В связи с этим в качестве первичной переработки для подобного вида сырья после обезвоживания предлагается неглубокая дистилляция (с минимальной глубиной отбора низкокипящих фракций) с последующим извлечением смолисто-асфальтовых веществ в процессе экстракционной деасфальтизации полярным кислородсодержащим растворителем (кетоны, спирты) при невысоких температурах.

Проведенные нами исследования показали (рис. 3), что вязкость деасфальтизованной нефти по сравнению с исходным природным битумом снижается при 50°C с 400 до 40–50 сСт, позволяя без ограничений транспортировать данный продукт трубопроводным транспортом по действующим магистральным нефтепроводам до нефтеперерабатывающих заводов.

При этом нет необходимости разбавления продукта деасфальтизации дистиллятными фракциями и легкой нефтью. Установлено, что содержание общей серы в деасфальтизате снижается с 4,1 до 3,6–3,7% за счет удаления гетероатомных соединений, входящих в состав высоко конденсированных асфальтовых структур.

Технология разработанного процесса сольвентной переработки направлена на экстракционное разделение сырья с максимальным извлечением в деасфальтизат низкомолекулярных масляных компонентов и парафиновых соединений и одновременным концентрированием в остатке высоко конденсированных смолисто-асфальтовых веществ, серо- и металлоорганических соединений. При этом полученный асфальтит пригоден для использования в качестве товарного дорожного или строительного битума, отвечающего требованиям ГОСТа и европейских стандартов. Совмещение процессов подготовки и первичной переработки сырья с получением товарной продукции — неокисленных битумных

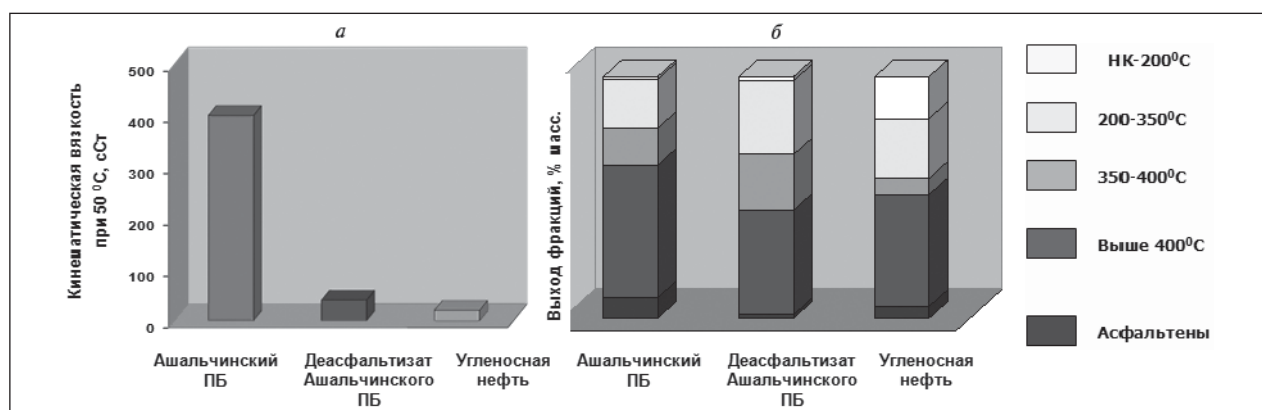


Рис. 3. Сравнительная характеристика вязкости (а) и фракционного состава (б) природного битума, деасфальтизированной и угленосной нефтей

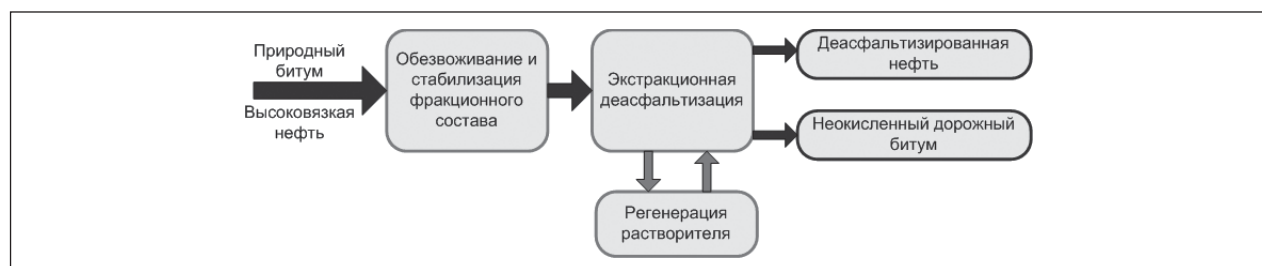


Рис. 4. Блок-схема подготовки и первичной переработки природного битума

вяжущих позволяет повысить эффективность технологического процесса. Продуктами установки являются деасфальтизированная нефть и товарный дорожный битум, что является важным преимуществом по сравнению с процессами деасфальтизации углеводородными растворителями, где получаемый асфальтит не является товарным продуктом.

Таким образом, применение процесса экстракции позволяет без термодеструкции

и использования водорода решить проблемы подготовки и первичной переработки различных видов сернистого и тяжелого углеводородного сырья (от газов до природных битумов). Экстракционное удаление сернистых и асфальтеновых соединений обеспечивает возможность трубопроводного транспорта подготовленного сырья и его глубокую переработку на НПЗ с одновременным получением ценной сероорганической продукции неокисленных дорожных битумов.

Литература

1. Annual Energy Outlook 2006 with Projections to 2030. Energy information administration, USA — Report #:DOE/EIA-0383(2006). <http://www.eia.doe.gov/oiaf/archive/aeo06/issues.html>.
2. Нефть России. — 2007. — №11. — С. 11–13.
3. Ляпина Н. К. Современное состояние проблемы исследования сероорганических соединений нефтей // Успехи химии. — 1982. — Т. 51. — №2. — С. 332–355.
4. Mazgarov A. M., Vildanov A. F., Sciamanna S. F. A selective treatment of various oils and gas condensates to remove light mercaptans and hydrogen sulfide // Proceedings of the 15th World Petroleum Congress. — Beijing, 1998. — P. 877–881.
5. Нефтегазовые технологии. — 2008. — №4. — С. 101–105.
6. Батышев Э. А. Выбор растворителей асфальтеновых комплексов при термодеструкции нефтяных остатков // Технологии нефти и газа. — 2005. — №4. — С. 29–32.

A. Yu. Kopylov, A. M. Mazgarov, A. F. Vildanov and I. Sh. Khusnutdinov Extraction Technologies for Sulphurous and Heavy Oil Feed Treatment

The problems of hydrogen sulfide, mercaptanes and other sulfur compounds removal from different types of Kazakhstan, Tatarstan and Iran hydrocarbon feed (oil, liquefied and associated gases) using alkaline extractant on a commercial scale were solved. The technological basis of high molecular heteroatomic compounds extraction removal from native bitumen and sulphurous high-viscosity oils using polar organic solvent was developed.

Key words: extraction, oil, total sulphur, liquefied hydrocarbon gases, associated petroleum gas, native bitumen.

Динамика изменения качества автомобильного бензина

Ю. С. Белоусова, А. Е. Белоусов, М. Ф. Минхайров, Ю. П. Ясьян
ООО «Газпром-переработка»,
Сургутский завод стабилизации конденсата,
Кубанский государственный технологический университет

В связи с ужесточением экологических требований к автомобильным бензинам остро встает проблема регулирования качества товарного продукта. Авторами анализируется динамика изменения основных показателей автомобильных бензинов, производимых на Сургутском ЗСК в течение последних восьми лет. Описываются опытные мероприятия, в результате которых получены бензины, соответствующие нормам стандартов Евро-3 и Евро-4.

Ключевые слова: автомобильный бензин, октановое число, каталитический риформинг, компаундирование, бензол, ароматические углеводороды

Одними из главных критериев, по которым определяются ассортимент и качество автомобильных бензинов, в настоящее время являются экологическая безопасность и структура автомобильного парка. В мире эксплуатируется более 600 млн автомобилей, а в 2010 году их число возрастет до 1 млрд [1]. Автомобильный парк России составляет 4% от общей численности автомобилей. Увеличение количества транспорта приводит к повышению выбросов вредных веществ в окружающую среду. Именно этот фактор является определяющим в объяснении необходимости ужесточения требований к качеству моторных топлив.

В России с 2002 г. прекращено производство этилированных бензинов [2]. Большая часть нефтеперерабатывающих заводов используют ГОСТ Р 51105–97, который обеспечивает выполнение норм на токсичные выбросы автомобилей Евро-2. С 1 июля 2002 года вступил в силу ГОСТ Р 51866–2002, соответствующий требованиям норм Евро-3.

Производство автомобильного бензина обычно включает в себя два этапа [3]. Первый этап: выработка отдельных компонентов будущего продукта. Как правило, это прямогонная бензиновая фракция, пентан-гексановая фракция, изопентановая фракция, бензины термokatалитических процессов, изомеризат, алкилат. На втором этапе эти продукты подвергаются компаундированию в определенной пропорции с введением различных присадок и добавок. На Сургутском заводе стабилизации конденсата до 2002 г. высокооктановый автомобильный бензин выпускали с использованием катализатора установки каталитического риформинга «Petrofac», мощностью по сырью 100 тыс. т в год. Это были марки «Нормаль 80», «Регуляр 92»

и «Премиум 95» с показателями качества, соответствовавшими ГОСТ Р 51105–97. Помимо катализатора риформинга в состав бензина так же входили: пентан-гексановая фракция (ТУ 0272-017-00151638–98), изопентановая фракция (ТУ 0272-028-00151638–99), прямогонная бензиновая фракция н.к.–85°C и октаноповышающая добавка — МТБЭ (для бензинов марок «Регуляр 92» и «Премиум 95»).

В 2002 г. на заводе была введена в эксплуатацию установка каталитического риформинга (секция 100) в составе комплекса ЛКС 35–64, мощностью по сырью 1 млн т в год [4]. Появилась возможность производства большего количества товарного автомобильного бензина с использованием высокооктанового катализатора риформинга ЛКС 35–64, секции 100. Соответственно выявилась возможность корректировки показателей качества товарного топлива.

В 2003 г. был произведен опытный пробег секции 100 и секции 400 (блок гидроочистки сырья риформинга) и установки моторных топлив (УМТ), на которой получают сырье для процесса каталитического риформинга. Целью опытного пробега было получение автомобильного бензина марки «Регуляр Евро-92», соответствующего ГОСТ Р 51866–2002. В результате была отработана технология получения автобензина, подобрана рецептура компаундирования товарного бензина. Основные показатели качества готового продукта представлены в табл. 1. Содержание бензола 0,8–0,93%, ароматических углеводородов 37,2–39,5%. Все представленные параметры полностью соответствуют требованиям стандарта качества.

В 2006 г. был осуществлен опытный пробег установки моторных топлив и УКР КОМТ (ЛКС 35-64, секции 100) с целью отработки технологии

Табл. 1. Основные показатели качества готовых продуктов

Показатели качества	Пробег 2003 г.	Пробег 2006 г.		Пробег 2007 г.			
	Автобензин «Регуляр Евро-92»	«Регуляр Евро-92/4»	Норма для класса F, F ₁ , Регуляр Евро-92/4	Премиум 95	Супер 98	Норма по ГОСТ Р 51105, Премиум 95 (Супер 98), класс 2 [4]	Норма по ТУ 38.401-58-350-2005 Премиум 95 (Супер 98)
Плотность при 15°C, кг/м ³	737–744	748,2–750,4	720–775	757,3	755,5	725–780	720–775
Давление насыщенных паров, кПа	603–678	75–80	70–100	50	59	45–95	45–95
ОЧ, мм	83,2–84,2	83,8–84,2	Не менее 83	86,5	88,6	Не менее 85(88)	Не менее 85(88)
ОЧ, им	—*	92,3–93	Не менее 92	96,8	100	Не менее 95(98)	Не менее 95(98)
Содержание аренов, % об.	37,2–39,5	33,87–35,6	Не более 42,0	36,2	36,2	—	Не более 1(3)
Содержание бензола, % об.	0,8–0,93	2,36–2,69	Не более 3,0	2,47	2,47	Не более 5	Не более 35(42)
Фракционный состав, °C:							
н.к.	29–35	29–33	—	37	35	—	—
10% об.	47–48	50–51	—	56	52	Не выше 70[60]	—
50% об.	106–112	100–104,5	—	91	96	Не выше 115[105]	—
90% об.	151–152	145,5–146,5	Не выше 190	149	149	Не выше 185[170]	—
к.к.	181–187	176–181	Не выше 210	187	172	Не выше 215	—
Фракционный состав, % об.:							
при 70°C	—	25,3–28,5	20–50	—	—	—	—
при 100°C	—	46,7–50	46–71	—	—	—	—
при 150°C	—	91,4–93,3	Не менее 75	—	—	—	—

* Параметр не определялся или не нормируется.

получения автомобильного бензина марки «Регуляр Евро-92/4» в соответствии с требованиями ТУ 38.401-58-350-2005 (изм. №1). Выпускаемый на заводе бензин «Регуляр 92» по ГОСТ Р 51105-97 по основным показателям качества соответствует требованиям Евро-4, за исключением содержания бензола. Его количество превышает 3%. Для регулирования этого параметра в сырье УКР снизили содержание бензолобразующего компонента — циклогексана с 3,7 до 3,2%. Это стало возможным благодаря небольшому повышению температуры в ректификационной колонне КЗ на УМТ, при получении сырья УКР. Содержание бензола в катализате снизилось до 2,36–2,69%. Результаты пробега представлены в табл. 1. За время пробега была отработана технология производства и получена партия опытного автомобильного бензина с требованиями Евро-4.

В 2007 г. выполнен опытный пробег УМТ и ОПУ «Petrofac» (установка минириформинга) по отработке технологии получения автомобильного бензина марок «Премиум-95» и «Супер-98» по ГОСТ Р 51105-97 и ТУ 38.401-58-350-2005. Результаты представлены в табл. 1. При производстве бензинов марок Регуляр Евро-92/4, Пре-

миум Евро-95/4, Супер Евро-98/4 до 1.01.2008 г. допускалась их выработка с нормами по показателям: «Объемная доля углеводородов, ароматических» не более 42% и «Объемная доля бензола» не более 3% [5]. В ходе исследований при получении автобензина «Премиум 95», содержание МТБЭ в нем удалось снизить в 2 раза. Это стало возможно благодаря регулированию качества сырья ОПУ «Петрофак»: вовлечению в колонну стабилизации катализата Т 201, бензина-отгона из колонны подготовки сырья Т 101. Температура в колонне Т 201, в зоне питания была повышена на 6°C, соответственно увеличилась температура куба колонны на 4°C, температура верха повышена на 5°C, давление верха и низа колонны снижено на 50 кПа. При отработке технологического режима производства автобензина «Супер 98» технологические параметры ОПУ остались такие же, как и при производстве «Премиум 95», за исключением: температуру верха Т 201 повысили еще на 5°C. В табл. 1 представлены параметры автомобильных бензинов, полученных в результате опытного пробега. Все основные показатели качества соответствуют требованиям заявленных стандартов.

Табл. 2. Изменения качества товарного автомобильного бензина

Показатели качества автобензина	Год производства						
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
«Нормаль 80»							
Плотность, г/см ³	735,8	740,5	729,5	728	733	732	726,8
Давление насыщенных паров, кПа	65	70	66	75	71	72	79
ОЧ, мм	76,8	76,7	78,8	76,7	77,5	77	78
ОЧ, ИМ	80,5	80,8	81,9	81	82,5	81,8	82,3
Содержание бензола, % об.	2,4	2,08	1,88	1,6	1	0,9	0,55
Фракционный состав, °С:							
н.к.	35	35	32	34	36	37	35
10% об.	55	55	53	54	56	57	56
50 % об.	99	100	90	86	94	91	91
90 % об.	142	150	140	141	148	140	145
к.к.	179	174	171	174	171	168	168
«Регуляр 92»							
Плотность, г/см ³	754,2	751,1	754	750,8	748,5	742,5	745,2
ДНП, кПа	75	80	74	76	76	80	84
ОЧ, мм	83,4	83,5	83,6	83,4	83,5	83,9	85,1
ОЧ, ИМ	92,3	92,5	92,5	92,5	92,7	92,2	92,7
Содержание бензола, % об.	3,6	2,97	2,66	2,87	2,14	1	0,71
Фракционный состав, °С:							
н.к.	35	35	33	30	33	32	29
10% об.	56	51	54	52	53	49	49
50 % об.	108	102	102	102	102	103	101
90 % об.	144	146	143	145	146	146	149
к.к.	179	180	180	181	179	175	179
«Премиум 95»							
Плотность, г/см ³	749,4	748	742,5	746,2	744,5	742,5	743,1
ДНП, кПа	68	76	80	74	76	79	77
ОЧ, мм	85,5	85,4	85,3	85,4	85,8	86,8	86,7
ОЧ, ИМ	95,7	95,7	95,5	95,5	95,9	95,5	95,6
Содержание бензола, % об.	3,49	3,76	4,2	4,4	2,4	1,2	0,69
Фракционный состав, °С:							
н.к.	34	35	32	34	31	32	31
10% об.	50	48	48	48	44	44	45
50 % об.	98	95	89	88	99	102	100
90 % об.	150	148	144	144	146	148	149
к.к.	185	182	184	180	183	183	180

Анализируя результаты экспериментов по получению автобензинов, отвечающих требованиям Евро-3 и Евро-4, можно сделать следующие выводы:

- автомобильные бензины повышенного качества можно производить без существенных изменений традиционного для завода технологического процесса;
- существуют большие технологические возможности для регулирования показателей качества компонентов товарных автобензинов;
- производимое в настоящее время топливо, практически полностью соответствует требованиям качества Евро-3 и Евро-4;

• основным нормируемым показателем, над регулированием которого надо продолжить исследования является содержание ароматических углеводородов и бензола.

В табл. 2 приведены данные, по которым можно проследить динамику изменения качества товарного автомобильного бензина, производимого на Сургутском ЗСК с 2003 года. Результаты анализов выбраны произвольно из первого месяца каждого года.

В табл. 2 очень четко прослеживается уменьшение содержания бензола в бензине марки «Нормаль 80» с 2,4% в 2003 г. до 0,55% в 2009 г. Так же несколько уменьшилась плотность бензина и снизилась температура

выкипания 50% объема, что показывает на уменьшение содержания ароматических углеводородов. В динамике изменения качества автомобильного бензина марки «Регуляр 92» прослеживается заметное снижение содержания бензола с 3,6% в 2003 году до 0,71% в 2009 г. Несколько снизилась температура выкипания 10 и 50% объема, соответственно плотности продукта, а давление насыщенных паров стало выше. При анализе динамики изменения качества автомобильного бензина марки «Премиум 95» видно, что содержание бензола в 2003 году составило 3,49%, к 2006 году возросло до 4,4%, а затем снизилось до 0,69% в 2009 году. Так же несколько снизились плотность и температура выкипания 10% объема. При всех этих изменениях октановые характеристики

бензинов остались на прежнем уровне, и даже немного улучшились.

Снижение содержания бензола в автомобильном бензине стало следствием уменьшения этого показателя в катализате риформинга. С повышением температуры начала кипения сырья риформинга с 85 до 110°C, понизилось содержание бензолаобразующих компонентов. В 2003 году количество циклогексана и метилциклогексана в сырье составило 3,5 и 16,8% массовых соответственно, а в начале 2009 года — 0,3 и 13,8%. Содержание бензола в катализате изменилось с 4,3 до 0,6%.

Из вышеописанных изменений следует, что выбрана абсолютно правильная технология производства автомобильного бензина с повышенными экологическими характеристиками.

Литература

1. Емельянов В. Е., Крылов И. Ф. Автомобильный бензин и другие виды топлива: свойства, ассортимент, применение. — М.: АСТ: Профиздат, 2005. — 207 с.
2. Онойченко С. Н., Емельянов В. Е., Крылов И. Ф. Современные и перспективные автомобильные бензины // Химия и технология топлив и масел. — 2003. — №6. — С. 3–6.
3. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Чечкенов И. В. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент. — СПб.: НПИКЦ, 2002. — С. 264.
4. Ишмурзин А. В., Минхайров М. Ф., Першин В. А. и др. Риформинг бензинов на платиноэрионитном катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007. — №12. — С. 10–12.
5. Магарил Е. Р., Магарил Р. З. Моторные топлива: учебное пособие. — М: КДУ, 2008. — С. 160.

Yu. S. Belousova, A. E. Belousov, M. F. Minkhairov and Yu. P. Yas'yan

Motor Gasoline Quality Time History

Due to environmental requirements to motor gasoline strengthening, the problem of commercial product quality regulation is very actual. The basic quality indexes time history of motor gasolines, which have being produced at Surgut ZSK for the last eight years is analyzed by authors. An experimental measures, which helped to produce gasoline, meeting Euro-3 and Euro-4 standards are described.

Key words: motor gasoline, octane number, catalytic reforming, blending, benzene, aromatics.

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.

Усовершенствование технологии процесса адсорбционной осушки обессеренного газа

С. К. Искалиева, Н. А. Пивоварова
Астраханский государственный технический университет

Исследовано, что при возрастании концентрации амина продукты деструкции блокируют входные окна в полости цеолита и уменьшают поглотительную ёмкость. Для оценки эффективности адсорбционного процесса была создана пилотная установка, моделирующая процесс осушки газа в промышленности, которая позволяет оценивать равномерность газового потока. Эксперименты проводили с распределительным устройством, используемым на промышленной установке и с усовершенствованным кольцевым распределительным устройством. Установлено, что решающее значение в равномерности распределения потока газа имеет применение кольцевого устройства, а дополнение конструкции устройства постоянными магнитами позволяет ещё больше увеличить эффективность устройства. Таким образом, применение постоянного магнитного поля на входе газа в адсорбер приводит к улучшению распределения потока газа и повышению эффективности его осушки.

Ключевые слова: концентрация диэтанолamina, динамическая ёмкость цеолита, продукты деструкции амина, постоянное магнитное поле, размеры дисперсных частиц, распределительное устройство, кольцевое устройство с магнитами.

Процесс адсорбционной осушки природного газа, применяемый на установках осушки газа на ГПЗ, предназначен для удаления воды и возможных остаточных сернистых соединений из обессеренного газа с целью достижения требуемых нормативных показателей товарного газа. Эффективность осушки газа зависит от нескольких факторов: качества адсорбента, равномерности распределения газового потока по сечению адсорбера, термодинамических параметров адсорбции, от состава, влажности и наличия примесей в осушаемом газе, степени регенерации адсорбента [1–3].

Цель настоящей работы: повышение эффективности осушки природного газа за счёт снижения количества примесей в осушаемом

газе и улучшение равномерности потока путём модификации распределительного устройства и применения постоянного магнитного поля.

Промышленные обследования работы блока осушки газа показали, что при повышенном вспенивании абсорбента на установке сероочистки газа от кислых компонентов возможен прокок диэтанолamina с газом в адсорберы. Результаты анализа воды промывки газа указывают на значительные всплески концентрации амина (рис. 1).

Попадание амина, продуктов его деструкции и углеводородов на поверхность и в поры адсорбента (цеолита NaA) ведёт к развитию реакций образования уретанов и их полимеризации. При регенерации происходит накопление коксоподоб-



Рис. 1. Изменение концентрации амина в воде промывки газа

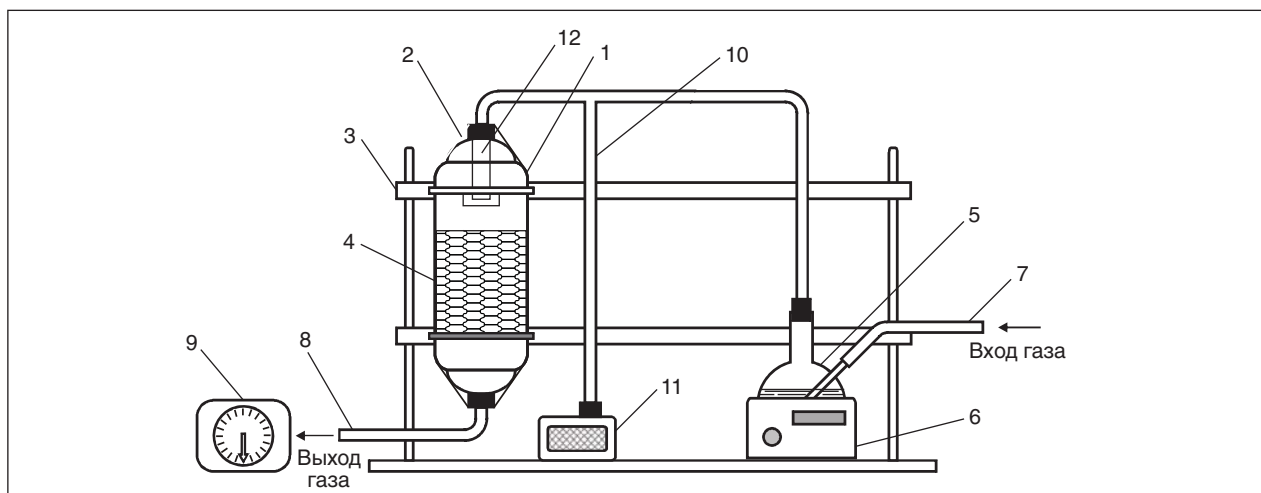


Рис. 2. Пилотная установка для изучения процесса адсорбции: 1 – адсорбер из прозрачного материала; 2 – съёмный купол, в который устанавливается распределительное устройство; 3 – штатив; 4 – адсорбент; 5 – колба с водой; 6 – колбонагреватель; 7 – трубка для ввода газа; 8 – трубка для вывода газа; 9 – газовый счётчик; 10 – трубка с тройником; 11 – небулайзер; 12 – распределительное устройство

ных отложений — продуктов неполного сгорания, окисления и взаимодействия углеводородов и соединений аминного ряда на поверхности и в порах цеолита, что их блокирует. Это является одной из причин постепенного снижения адсорбционной ёмкости цеолитов при их промышленной эксплуатации [2].

Исследования проводили на пилотной установке, моделирующей процесс осушки газа в промышленности, которая позволяет оценивать влияние примесей на свойства адсорбентов и равномерность распределения газового потока (рис. 2).

Для изучения влияния примесей в виде амина на физико-химические и механические свойства цеолита была проведена серия экспериментов, суть которых заключалась в равномерном распылении на гранулы цеолита водных растворов диэтанолamina различных концентраций (от 0 до 30% мас.) и последующем испытании цеолитов в адсорбере.

Каждую загрузку цеолита подвергали серии циклов «адсорбция – регенерация», во время испытаний изменялась концентрация раствора ДЭА, температура, скорость потока и содержание диоксида углерода оставались неизменными. Другую серию экспериментов проводили при тех же условиях в отсутствие диоксида углерода. Эксперименты осуществляли следующим образом: поток паровоздушной смеси, содержащий диоксид углерода с температурой 75°C в колбе 5 и тонкодисперсный распылённый в небулайзере водный раствор амина, поступал в адсорбер 1,

загруженный цеолитом 4, предварительно отрегенированным при 350°C.

После стадии адсорбции следовала стадия регенерации, которую проводили воздухом при температуре 350°C в течение 3,5 ч. После регенерации цеолит извлекали и охлаждали в герметичной ёмкости до комнатной температуры. После этого цеолит анализировали на основные физико-химические и механические свойства адсорбента. Результаты этой серии экспериментов приведены на рис. 3–5.

Из рис. 3 видно, что в интервале концентраций примесей ДЭА от 0,025 до 2,5% мас. наблюдается постепенное незначительное снижение динамической ёмкости образцов цеолита, а затем резкое её падение при росте содержания примесей ДЭА от 2,5 до 4% мас. для цеолита, кон-



Рис. 3. Изменение динамической ёмкости образцов цеолита, обработанных растворами диэтанолamina разных концентраций при адсорбции через них воздуха (1) и смеси воздуха с диоксидом углерода (2)

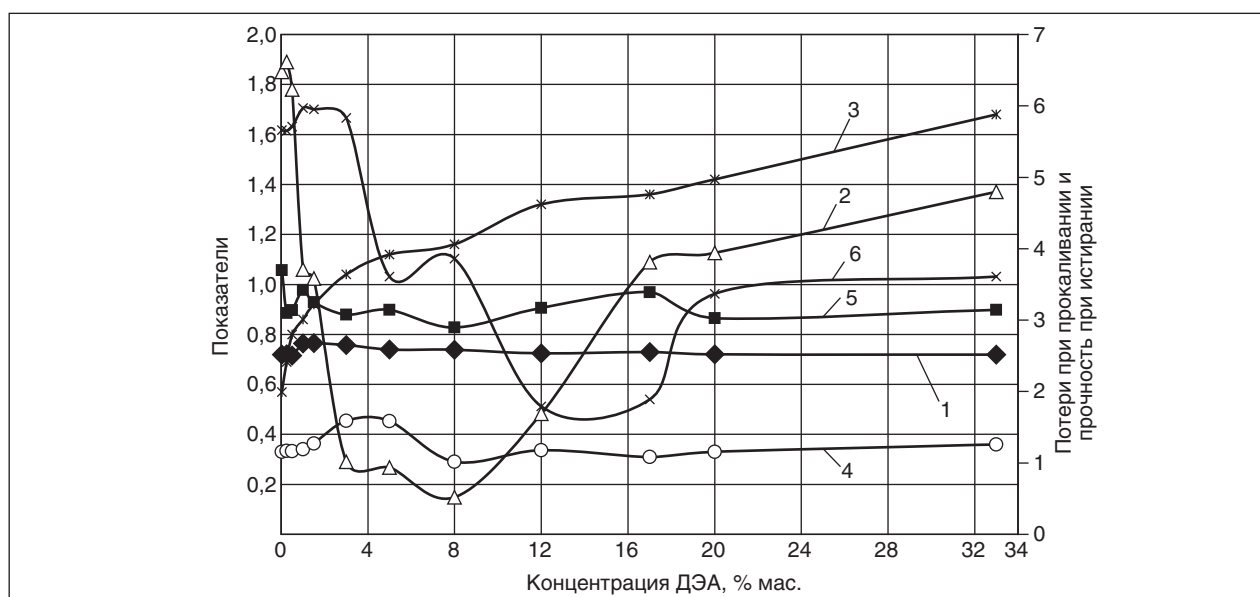


Рис. 4. Изменение основных физико-химических и механических показателей образцов цеолита, обработанных растворами диэтаноламина разных концентраций при адсорбции на паровоздушной смеси: 1 — насыпная плотность, г/см³; 2 — содержание крошки и пыли (фракция 0,25–1 мм), % мас.; 3 — механическая прочность на раздавливание, кгс/мм²; 4 — объем пор, см³/г; 5 — потери при прокаливании, % мас.; 6 — прочность при истирании, % мас. в мин

тактировавшего с диоксидом углерода. В чистой паровоздушной смеси заметное снижение динамической ёмкости наступало при концентрациях выше 8% мас. Затем активность цеолита мало изменяется даже при повышении концентрации ДЭА до 33% мас., причем этот эффект заметен в присутствии диоксида углерода.

Такое изменение динамической ёмкости цеолита, работавшего на паровоздушной смеси в присутствии диоксида углерода, можно объяснить следующим образом: в интервале концентраций до 0,025% примеси покрывают внешнюю поверхность цеолита. При возрастании количества примесей до 2,5% в присутствии в паровоздушной смеси диоксида углерода они, по-видимому, блокируют входные окна в полости цеолита продуктами взаимодействия углеводородов, аминов и диоксида углерода, а также продуктами их окисления.

В отсутствие диоксида углерода в паровоздушной смеси падение динамической ёмкости цеолита после регенерации носит более плавный характер и проявляется при концентрации примеси амина около 8%. Вероятно, реакции между углеводородами и аминами носят иной характер. Кроме того, диоксид углерода, оставшийся в порах во время цикла адсорбции, препятствует быстрому превращению в кокс органических соединений при регенерации и, следовательно, блокировке входных окон и внутренней поверхности пор цеолита.

На рис. 4 и 5 показано изменение физико-химических и механических показателей цеолита, подвергнутого испытаниям в тех же условиях.

Интересные эффекты обнаружены при продувке цеолитов, обработанных растворами диэтаноламина, паровоздушной смесью и в присутствии диоксида углерода (рис. 4 и 5). Для цеолитов, обработанных растворами диэтаноламина при повышении концентрации последнего до 3–5% мас. после адсорбционного цикла на паровоздушной смеси (без диоксида углерода) увеличивается механическая прочность и уменьшается содержание крошки и пыли, а также несколько возрастают объем пор и насыпная плотность. Это означает, что диэтаноламин и углеводороды, осевшие на поверхности и в порах цеолита в цикле адсорбции, окисляются при регенерации, образуя продукты уплотнения, которые, «склеивают» каркас цеолита, способствуя повышению его прочности. При этом динамическая ёмкость, как было показано ранее, падает.

Другая картина наблюдается в присутствии диоксида углерода в паровоздушной смеси во время цикла адсорбции: при увеличении концентрации примеси амина до 2–3% мас., после цикла регенерации резко возрастает количество крошки и пыли и уменьшается прочность цеолита. Вероятно, в этом случае образуются продукты взаимодействия аминов, кислорода и диоксида углерода, которые имеют более выра-

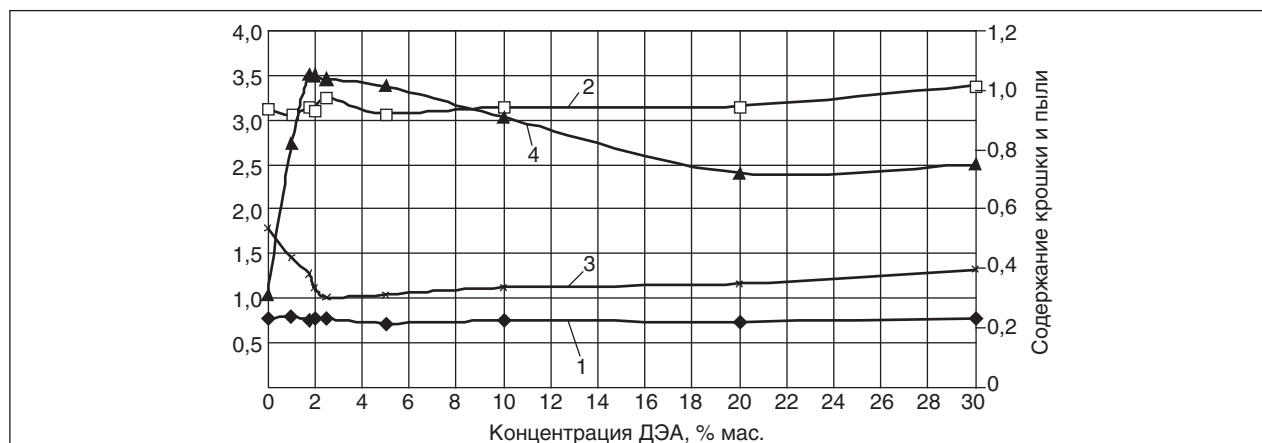


Рис. 5. Изменение основных физико-химических и механических показателей образцов цеолита, обработанных растворами диэтаноламина разных концентраций при адсорбции в присутствии диоксида углерода: 1 — насыпная плотность, г/см³; 2 — потери при прокаливании, % мас.; 3 — механическая прочность на раздавливание, кгс/мм²; 4 — содержание крошки и пыли (фракция 0,25–1 мм), % мас.

женную склонность к адсорбции из-за большей полярности. Так, например, продукты взаимодействия и разложения диэтаноламина, такие как 3-(2-оксизтил) оксазолидон-2 и N, N'-ди(2-оксизтил) пиперазин, по причине своей высокой полярности (–2,97 и –4,82 Д соответственно) возможно вытесняют молекулы воды, диоксида углерода с внешней поверхности и из широких пор цеолита [3].

Другое направление исследований — усовершенствование распределительного устройства для ввода газа в адсорбер также осуществляли на пилотной установке (см. рис. 2). Поскольку в процессах переработки обессеренный газ после водной промывки представляет собой дисперсную систему, состоящую из углеводородов C_1-C_4 , влаги (как в капельном виде, так и в парообразном), а иногда и диэтаноламина, то в целом газовую смесь можно рассматривать как дисперсную систему, которая способна изменяться под влиянием внешних полей. Известно, что молекулы воды и диэтаноламина являются диполями, что делает эти вещества «чувствительными» к действию магнитного поля при его пересечении. Возможности применения магнитных полей или магнитных материалов при переработке углеводородного сырья, в том числе газов, упоминаются авторами [4–6].

Эксперименты проводили с распределительным устройством, используемым на промышленной установке и с усовершенствованным кольцевым распределительным устройством. Кольцевое устройство имеет два соосных металлических кольца разных диаметров и поперечную по отношению к потоку газа кру-

глую перегородку, расположенных в адсорбере последовательно по ходу движения газа. При этом кольца и круглая перегородка снабжены с нижней стороны двенадцатью постоянными магнитами, а диаметры колец и перегородки рассчитаны так, что обеспечивают разделение потока газа на три равные части (рис. 6).

Между кольцами и перегородкой газожидкостная дисперсная система подвергается воздействию постоянного магнитного поля. Количество и расположение 12 постоянных магнитов под углом 30° друг к другу обусловлено обеспечением величины магнитной индукции в интервале 0,050–0,012 Тл.

Входящий газ барботирует в колбе 5 через нагретую до заданной температуры воду и спиртовой раствор йода, затем смешивается с диэтаноламином, распылённым с помощью небулайзера 11, поступает через распределительное устройство 12 в адсорбер 1 и проходит через слой адсорбента 4, окрашивая гранулы адсорбента, предварительно обработанного раствором крахмала. После окончания эксперимента адсорбент извлекают и подсчитывают количество гранул неокрашенных (I), среднеокрашенных (II) и сильноокрашенных (III). Распределение гранул по интенсивности окраски показано на рис. 7.

На рис. 6 показано кольцевое устройство, установленное в адсорбере (вид сбоку и снизу). Оно содержит верхнее кольцо 1, внутреннее кольцо 2, круглую перегородку 3, постоянные магниты с креплениями, установленными на нижней стороне колец и круглой перегородки 4, радиальную крепёжную опору 5, предназначенную одновременно как для соединения колец

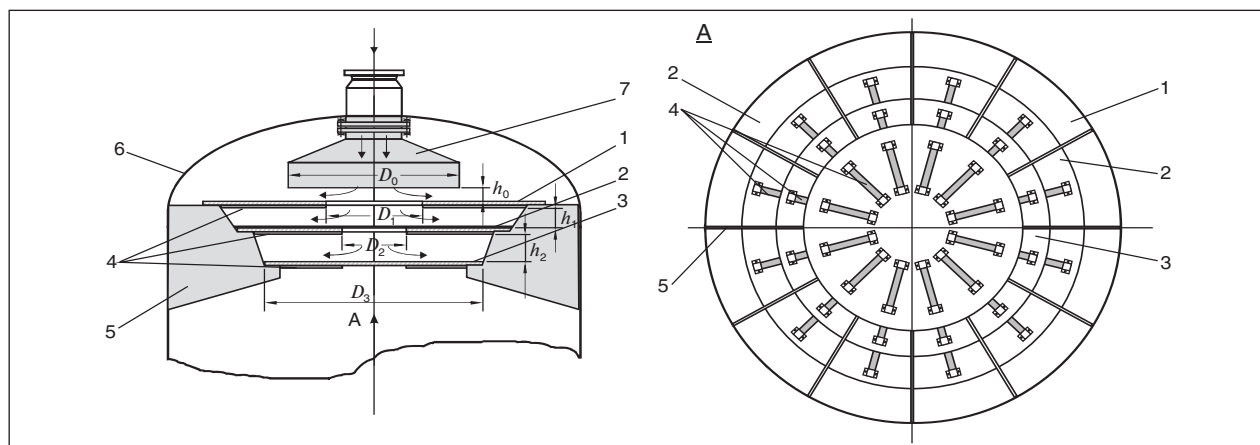


Рис. 6. Кольцевое распределительное устройство

и круглой перегородки, так и для крепления внутри адсорбера. Устройство установлено в адсорбере (6), которое имеет входной патрубок для газа (7).

Устройство работает следующим образом: газ поступает в адсорбер (6) через входной патрубок (7), обтекает поверхности колец (1–2) и круглой перегородки (3), одновременно проходя через соосные отверстия колец перпендикулярно

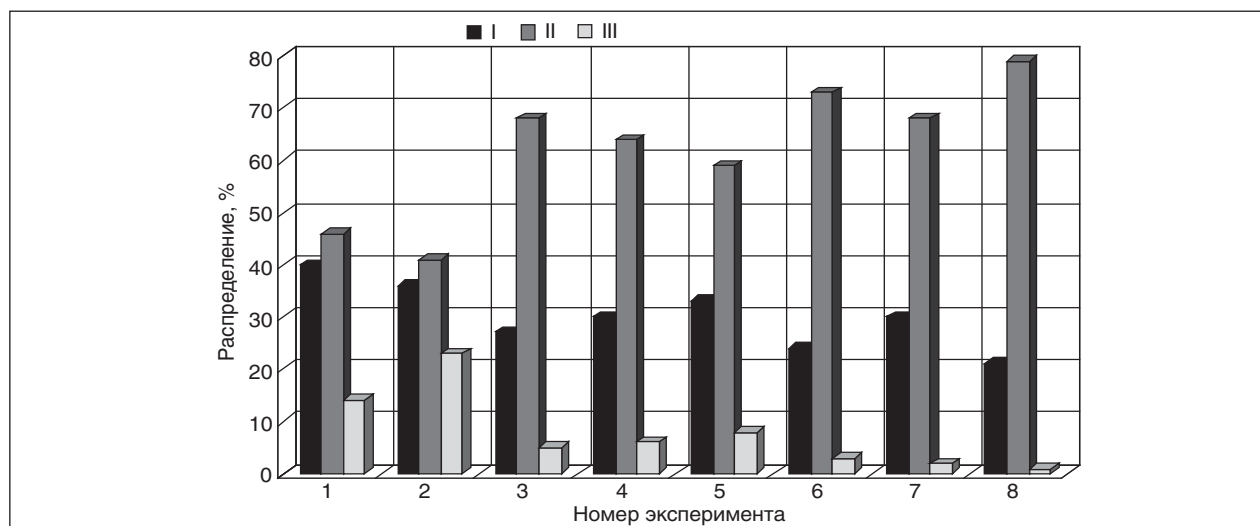


Рис. 7. Зависимость распределения потока газа в адсорбере по интенсивности окраски гранул цеолита: I — сильноокрашенные; II — среднеокрашенные; III — слабоокрашенные и неокрашенные (условия экспериментов приведены в таблице)

Условия экспериментов по распределению потока газа в адсорбере

Распределительное устройство	№ п.п.	Условия эксперимента*		
		Расход, дм³/мин	Влагосодержание, мг/м³	Температура, °С
Круглая перегородка	1	50	35	70
	2	50	45	80
Кольцевое устройство	3	50	35	70
	4	50	45	80
	5	65	45	80
Кольцевое устройство с магнитами	6	50	35	70
	7	50	45	80
	8	65	45	80

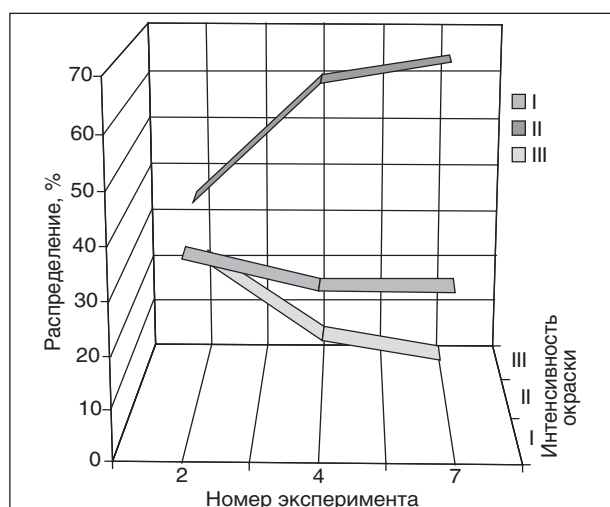


Рис. 8. Влияние конструкции распределительного устройства на интенсивность окраски гранул в адсорбере

оси устройства, направляясь вниз на поверхность адсорбента.

В результате выравнивания потока газа в кольцевом устройстве количество неокрашенных гранул уменьшается, снижается и количество сильноокрашенных гранул. Увеличение влажности газа, температуры и скорости потока газа приводит к изменениям в распределении потока: по мере увеличения нагрузки на цеолит (повышение температуры и влажности потока газа) растёт количество «мёртвых зон» и зон канального прохода газа. Условия экспериментов приведены в таблице, а результаты исследования распределения потока газа в адсорбере в зависимости

от условий и конструкции устройства и наличия магнитного поля — на рис. 7.

Видно, что повышение нагрузки на цеолит снижает равномерность распределения потока газа, а применение кольцевого устройства — значительно способствует выравниванию потока, так же как и дополнение конструкции постоянными магнитами.

На рис. 8 показана эффективность распределения потока газа в сравнимых условиях для трех типов распределительных устройств: с круглой перегородкой, с кольцевым устройством и с кольцевым устройством, снабжённым магнитами (эксперименты номер 2, 4 и 7).

Очевидно, что решающее значение в равномерности распределения потока газа имеет применение кольцевого устройства, а дополнение конструкции устройства постоянными магнитами позволяет ещё больше увеличить эффективность устройства.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что во время цикла адсорбции присутствие примесей диэтаноламина в концентрациях более 0,025% мас. в паровоздушной смеси, содержащей диоксид углерода, приводит к резкому падению динамической ёмкости адсорбента, хотя механические характеристики ухудшаются в значительно меньшей степени. Применение разработанного нами кольцевого устройства, снабжённого постоянными магнитами, позволяет практически исключить мёртвые зоны в слое цеолита и тем самым повысить эффективность процесса адсорбции и увеличить межрегенерационный период адсорбента на блоке осушки.

Литература

1. Балыбердина И. Т. Физические методы переработки и использования газа: Учебник для вузов. — М.: Недра, 1988. — 248 с.
2. Афанасьев А. И., Афанасьев Ю. М., Бекиров Т. М. и др. Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник: В 2 ч. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. Ч. 1. — 517 с.
3. Николаев В. В., Бусыгина Н. В., Бусыгин И. Г. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. — М.: Недра, 1998. — 184 с.
4. Сандуляк А. В. Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов. — М.: Химия, 1988. — 131 с.
5. Классен В. И. Омагничивание водных систем. — М.: Химия, 1982. — 296 с.
6. Пивоварова Н. А. Современные подходы к интенсификации процессов переработки углеводородного сырья // Технологии нефти и газа. — 2004. — № 4. — С. 3–6.
7. Заявка на изобретение № 2009144090/15 от 27.11.2009 г.

S. K. Iskalieva, N. A. Pivovarova

Sweetened Gas Adsorption Drying Technology Improvement

It was investigated, that with amine concentration increase products of decomposition disable entrance gate of zeolite cave and decrease adsorption capacity. A pilot plant for industrial gas drying process modeling, which allows to estimate a uniformity of gas stream for adsorption process efficiency estimation was developed. Experiments were conducted with a dispenser, which is used at a commercial unit and with an improved circular dispenser. It was determined, that using circular dispenser has a fundamental importance in gas stream distribution uniformity, and the device construction improvement using permanent magnets at the gas inlet point of adsorber results in gas stream distribution improvement and drying efficiency increase.

Key words: diethanolamine concentration, zeolite dynamic viscosity, amine decomposition products, permanent magnetic field, disperse particles size, dispenser, circular device with magnets.

Превращения углеводородов как циклы возбужденных состояний

Д. В. Широков, В. А. Любименко, И. М. Колесников, А. Л. Лapidус
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Основным критерием, определяющим возможность и глубину протекания каталитического процесса, нами предложено считать обобщенный квантово-химический принцип. Действие данного принципа было подробно рассмотрено и подтверждено квантово-химическими расчетами для двух каталитических процессов: ароматизации пропана в присутствии алюмосиликатных катализаторов, модифицированных галлием, и алкилирования бензола пропиленом в среде органохлорсиланов. Для оценки эффективности катализаторов была выбрана акцепторная способность — величина, эквивалентная напряженности электромагнитного поля, развиваемого тетраэдрами каталитических центров. Значения длин связей определены методами молекулярной механики и неэмпирическим квантово-химическим методом, входящим в программный комплекс GAMESS. Заряды катионов определены методом Вонга—Форда, основанным на расчете электростатического потенциала молекул, с помощью пакета программ MOPAC 2007.

Ключевые слова: органохлорсиланы, галлийалюмосиликаты, ароматизация пропана, алкилирование бензола пропиленом, акцепторная способность, обобщенный квантово-химический принцип

Каталитические превращения углеводородов лежат в основе важнейших процессов нефтепереработки и нефтехимии. Как правило, главная роль в таких процессах отводится катализатору: от него могут зависеть объемы выработки целевого продукта, условия проведения процесса, его аппаратное оформление и особенности технологии в целом. Иногда экономика производства определяется именно стоимостью катализатора и затратами на его обслуживание. Поэтому разработка научных основ поиска эффективных катализаторов для химических реакций, равно как и подбор реакций к уже существующим, хорошо изученным промышленным катализаторам, является одним из приоритетных направлений современной прикладной химии.

В наших исследованиях мы опирались на общепринятую модель каталитического превращения, согласно которой от начала зарождения первой стадии (возбуждение на стадии хемосорбции) до производства конечного продукта процесс проходит определенное число стадий, выстраивающихся в замкнутый цикл. В каждом цикле выделяются элементарные акты, в которых происходит возбуждение молекул исходного вещества, перераспределение электронов между молекулярными орбиталями, образование промежуточных комплексов и конечных продуктов в основном состоянии. Так, реакция ароматизации пропана в присутствии гетерогенных цеолитсодержащих катализаторов

может быть представлена в виде трех циклических процессов (рис. 1).

Процесс дегидрирования пропана, в свою очередь, является последовательностью следующих элементарных актов (рис. 2):

Точно так же в виде циклов возбужденных состояний могут быть представлены процессы димеризации пропилена и дегидроциклизации гексена (подробнее см. в работе [1]).

Возможность осуществления каждой элементарной стадии циклического процесса обуславливается выполнением основополагающих

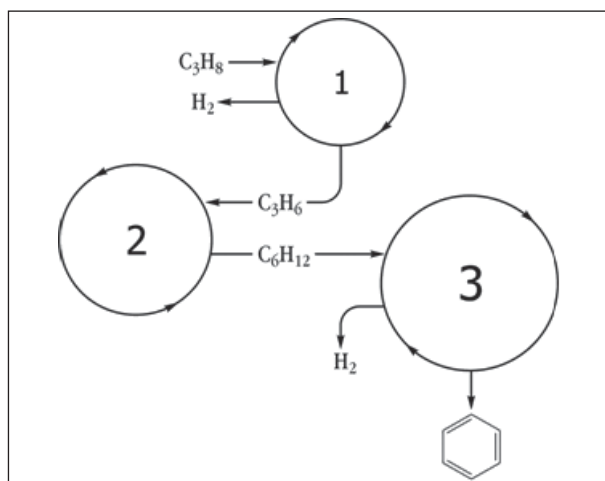


Рис. 1. Циклы последовательных превращений при ароматизации пропана: 1 — дегидрирование пропана; 2 — димеризация пропилена; 3 — дегидроциклизация гексена-1

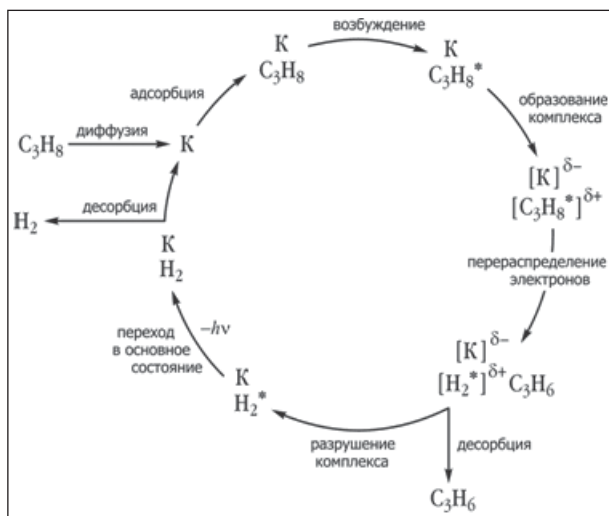


Рис. 2. Цикл элементарных стадий дегидрирования пропана («К» — катализатор)

квантово-химических закономерностей для всех задействованных в процессе орбиталей. Эти закономерности были сведены воедино И. М. Колесниковым в 1965 г. в формулировке обобщенного квантово-химического принципа: химическая реакция (как термическая, так и каталитическая) может протекать на всех элементарных стадиях при одновременном выполнении требований, накладываемых на систему правилом Хунда, принципами Паули, орбитальной симметрии, совпадения фазовых знаков зарядов и соответствия энергий взаимодействующих орбиталей.

В качестве критерия оценки эффективности катализаторов ароматизации пропана нами была выбрана акцепторная способность f — величина, эквивалентная напряженности электромагнитного поля, развиваемого ансамблем полиэдров; f вычислялась по формуле

$$f = k \frac{m}{a^2 \cdot n}, \quad (1)$$

где m — заряд центрального катиона; a — длина связи между узлами полиэдра; n — координационное число катиона; k — коэффициент, учитывающий влияние соседних полиэдров и ряд других факторов. Акцепторная способность была рассмотрена для трех видов полиэдров — тетраэдров $\{\text{AlO}_4\}$ и $\{\text{SiO}_4\}$, входящих в состав всех алюмосиликатных катализаторов, а также тетраэдров $\{\text{GaO}_4\}$ в составе высококремнеземных цеолитов, модифицированных галлием. Необходимые значения длин связей элемент—кислород, определенные для каждого из катионов методом молекулярной механики в среде *Chem3D Ultra* пакета *CambridgeSoft*

ChemOffice 2004, хорошо коррелируют с литературными данными.

Результаты расчета показали, что по величине акцепторной способности тетраэдры располагаются в ряду

$$f(\text{SiO}_4) > f(\text{AlO}_4) > f(\text{GaO}_4).$$

В то же время по величине радиусов катионы в составе тетраэдров располагаются в следующем ряду (значения даны в Å):

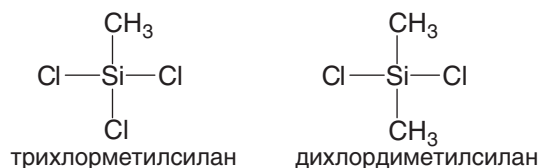
$$r_{\text{Ga}^{3+}} (0,62) > r_{\text{Al}^{3+}} (0,57) > r_{\text{Si}^{4+}} (0,39).$$

Из последнего неравенства следует, что наиболее открытым для молекул реагентов является тетраэдр $\{\text{GaO}_4\}$ и наименее открытым — тетраэдр $\{\text{SiO}_4\}$. Поэтому тетраэдр $\{\text{SiO}_4\}$ является малоактивным центром, но, обладая высокой акцепторной силой, он способен увеличивать акцепторную силу соседних $\{\text{AlO}_4\}$ и $\{\text{GaO}_4\}$ -тетраэдров. Таким образом, по активности в реакциях превращений углеводородов ансамбли тетраэдров могут быть расположены в ряд

$$\{\text{GaO}_4 \cdot \text{SiO}_4\} > \{\text{AlO}_4 \cdot \text{SiO}_4\} > \{\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_4\}.$$

Полученный вывод хорошо согласуется с результатами серии экспериментов по ароматизации пропана. Так, при 600°C выход ароматических углеводородов на цеолите НЦВМ (30) составлял 37,7 %, в то время как на цеолите НЦВМ (30), модифицированном галлием, — 51,1–56,5%, в зависимости от способа приготовления катализатора.

Аналогичный подход, основанный на оценке акцепторной способности полиэдров, был использован при анализе каталитической активности алкилхлорсиланов в реакции алкилирования бензола пропиленом; в качестве основного критерия активности катализаторов было выбрано содержание изопропилбензола в смеси продуктов реакции. Однако в этом исследовании для квантово-химических расчетов мы применяли уже не методы молекулярной механики, а более сложные и ресурсоемкие, но значительно более точные *ab initio* и полуэмпирические методы. Так, были получены данные по энергетике, геометрии, зарядностям и в итоге — по акцепторной способности следующих молекул в основном и возбужденном состояниях:



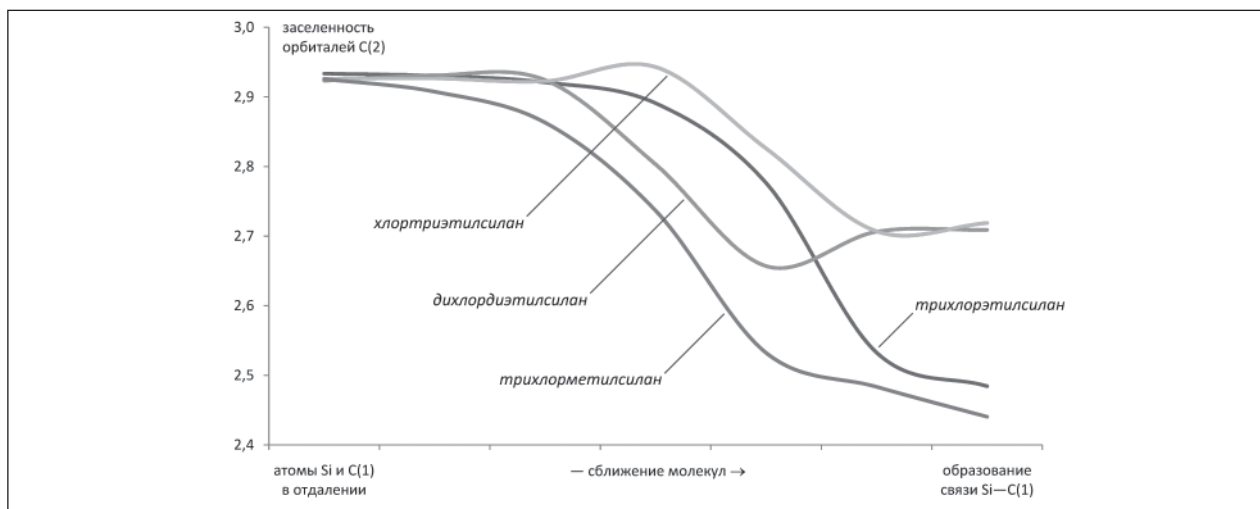


Рис. 4. Динамика изменения заселенности внешних орбиталей второго атома углерода молекулы пропилена при сближении с атомом кремния органохлорсиланов

Квалифицированное использование в химических процессах компонентов попутных нефтяных газов, запасы которых в России по оценкам специалистов составляют около 40% от мировых — одна из основных задач нефте- и газохимии. Разработка современной технологии переработки алкановых фракций природного и попутного нефтяного газа как непосредственно на местах добычи в условиях транспортных ограничений, так и на территории крупных нефте- и газоперерабатывающих комплексов весьма актуальна. Нами был проведен квантово-химический

анализ двух процессов: ароматизации пропана в присутствии алюмосиликатных катализаторов, модифицированных галлием, и алкилирования бензола пропиленом в среде органохлорсиланов. Результаты расчетов энергетических и геометрических характеристик каталитических комплексов, участвующих в рассмотренных выше процессах, позволяют утверждать, что в основе научного подхода к поиску эффективных катализаторов может лежать квантово-химическая теория, развитая в формулировке *обобщенного квантово-химического принципа*.

Литература

1. Колесников И. М., Широков Д. В. Обобщенный квантово-химический принцип и механизмы органических реакций — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. — 49 с.
2. Любименко В. А., Виноградов В. М., Колесников И. М. и др. Методы молекулярной механики и квантовой химии в химических расчетах. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. — 173 с.
3. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов. — М.: Техника, 2004. — 400 с.
4. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. — Л.: Химия, 1977. — 359 с.
5. Широков Д. В., Лapidус А. Л., Колесников И. М. Каталитические процессы органических реакций как циклы возбужденных состояний // Тез. докл. конференции «Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России 2007». — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2007. — С. 413.
6. Бакулев В. А., Моржерин Ю. Ю., Субботина Ю. О. Квантово-химические расчеты органических молекул. — Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. — 28 с.

D. V. Shirocov, V. A. Luybimenko, I. M. Kolesnicov and A. L. Lapidus
Hydrocarbon Reactions as Excited States Cycles

Generalized quantum-chemical principle was suggested as the main criteria of the possibility and the depth of catalytic process behavior determination. The concerned principle was investigated in details and proved with quantum-chemical calculations for two catalytic processes: propane aromatization in presence of silica-alumina catalyst, modified with gallium and benzene alkylation with propylene in organochlorosilane media. For catalyst efficiency estimation an accepting ability was chosen. This value is equivalent to electromagnetic field strength, which is evolved with catalytic centers tetrahedrons. Bond length values were determined with the means of molecular mechanics methods and with non-empiric quantum-chemical method, which is a part of a software system GAMESS. Cation charges were determined with the mean of Vong-Ford method, based on molecules electrostatic potential calculation with software package MOPAC 2007.

Key words: organochlorosilane, gallium silica-alumina, propane aromatization, benzene alkylation with propylene, accepting ability, generalized quantum-chemical principle.

Испытания неклассических катионных ПАВ на ингибирование коррозии в O_2 - и H_2S+O_2 -содержащих средах

Л. И. Фаррахова, А. А. Гречухина, Р. Ф. Хамидуллин,
П. С. Фахретдинов, А. В. Камышев
Казанский государственный технологический университет

Исследован ряд неклассических катионных ПАВ на ингибирование коррозии в различных агрессивных средах. Исследования проводили гравиметрическим, электрохимическим и поляризационным методами. Выявлен механизм действия реагентов. Исследования показали, что представленные реагенты могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: катионные ПАВ, ингибиторы коррозии, соли вторичных аминов, четвертичные аммонийные соединения, скорость коррозии.

Наиболее агрессивным компонентом нефтяных эмульсий является минерализованная вода и для защиты оборудования в качестве ингибиторов коррозии (ИК) в основном применяют катионные поверхностно-активные вещества. Это соли первичных, вторичных, третичных аминов, четвертичные аммонийные соединения. Отличительным свойством их является высокая адсорбционная способность, что способствует образованию защитных пленок ИК на поверхности металла.

Нами исследованы неклассические функционально замещенные соли вторичных аминов и четвертичные аммонийные соединения на ингибирующую способность. Отличием неклассических КПАВ является то, что гидрофобность длинноцепочных углеводородных радикалов разрывается полярными кислородсодержащими фрагментами. Такая структура повышает растворимость в воде, меняет адсорбционное поведение таких соединений. Для синтеза КПАВ были использованы неонолы (AF_{9-N}) и Лапролы с различным ГЛБ. Всего испытано 10 образцов КПАВ, из которых 7 — соли вторичных аминов и 3 образца — четвертичные аммонийные соединения.

В табл. 1 приведены сведения об исследованных КПАВ. Испытания реагентов были проведены в O_2 - и H_2S -содержащих коррозионных водах следующими методами:

1. Испытания по ОСТ-39-099-79.
2. Определение скорости коррозии на приборе «Монитор-2».
3. Снятие поляризационных кривых на потенциостате ПИ-50.1.1.

O_2 -содержащая модельная агрессивная среда по составу солей соответствовала ОСТ-

39-099-79, содержание кислорода в ней, определенное по методу Винклера, составляло 2,28 мг/л. Помимо модельной воды реагенты были испытаны в пластовой воде, которая отделилась от нефтяной эмульсии в процессе естественного отстоя без добавки реагента. Плотность воды — 1080 кг/м³ и содержание кислорода в ней — 1,215 мг/л.

H_2S -среду получали введением концентрата H_2S в модельную агрессивную среду, в результате вода содержала H_2S — 100 мг/л и O_2 — 2,11 мг/л.

При испытаниях в качестве реагентов сравнения были использованы известные ингибиторы коррозии Альпан и Амфикор в O_2 -содержащей среде и СНПХ-1003 — в H_2S+O_2 -содержащей среде.

Результаты испытаний КПАВ в двух агрессивных средах приведены в табл. 2.

В O_2 -содержащей модельной среде соли вторичных аминов не ингибируют процесс коррозии, защитный эффект не более 26%. Среди трех образцов четвертичных аммонийных солей водорастворимые реагенты 8 и 9 проявляют защитный эффект 48–51% при расходе 100 г/м³. Уменьшение дозировки до 50 г/м³ не снизило ингибирующую способность, но дальнейшее понижение расхода до 25 г/м³ существенно понизило защитный эффект до 20–22%. Аналогичные результаты получены при испытании образцов на естественной пластовой воде. Защитный эффект у реагентов сравнения составил около 50% при расходах 100 и 50 г/м³ и аналогичен действию образцов 8 и 9.

Испытания реагентов на «Монитор-2» подтвердили данные, полученные гравиметрическим методом. Получены зависимости скорости

Табл. 1. Характеристика испытываемых КПАВ

Шифр КПАВ	Тип соединения	Структурная формула	Растворимость	Примечание
1	Соли вторичных аминов	$\left[\text{R}'\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{R} \right]^\oplus \text{Cl}^\ominus$	Водорастворим	$n = 3$
2		$\left[i\text{-C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{R} \right]^\oplus \text{Cl}^\ominus$	Водорастворим	$n = 6$
3		$\left[i\text{-C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{R} \right]^\oplus \text{Cl}^\ominus$	Водорастворим	$n = 12$
4		$\left[i\text{-C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{R} \right]^\oplus \text{Cl}^\ominus$	Водорастворим	$n = 10$
5	Соли вторичных аминов	$\left[i\text{-C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{Ph} \right]^\oplus \text{Cl}^\ominus$	Водорастворим	$n = 12$
6		$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{R} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_c(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{R} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_e(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_f - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{R} \end{array} \right]^\oplus 3\text{Cl}^\ominus$	Маслорастворим	$a+c+e = 50;$ $b+d+f = 0$
7		$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{Ph} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_c(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{Ph} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_e(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_f - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2\text{Ph} \end{array} \right]^\oplus 3\text{Cl}^\ominus$	Маслорастворим	$a+c+e = 83;$ $b+d+f = 24$
8	Четвертичные аммонийные соединения	$\left[i\text{-C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{R} \right]^\oplus \text{Cl}^\ominus$	Водорастворим	$n = 10$
9		$\left[i\text{-C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{R} \right]^\oplus \text{Cl}^\ominus$	Водорастворим	$n = 12$
10		$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_c(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_d - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{O}(\text{CHCH}_2\text{O})_e(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_f - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2 \end{array} \right]^\oplus 3\text{Cl}^\ominus$	Маслорастворим	$a+c+e = 83;$ $b+d+f = 24$

Табл. 2. Результаты испытаний КПАВ на ингибирование коррозии

Шифр КПАВ	Защитный эффект (в %) при расходе реагентов 100 г/м ³				
	O ₂ -содержащая среда			H ₂ S+ O ₂ -содержащая среда	
	Модельная вода	Пластовая вода	Испытание на «Монитор-2»	Модельная вода	Испытание на «Монитор-2»
1	10	18	8	19	23
2	10	11	12	44	42
3	7	0	0	38	34
4	9	11	15	42	43
5	7	11	10	31	34
6	21	26	28	39	42
7	11	13	17	79	82
8	51	54	54	58	60
9	48	48	49	53	57
10	9	11	9	27	30
Альпан	50	49	58	—	—
Амфикор	48	44	52	—	—
СНПХ-1003	—	—	—	64	70

коррозии от времени, на основании которых определяется время формирования защитной пленки на поверхности металла. Так, для реагентов 8, 9 и Амфикор защитная пленка формируется в течение 10 минут. За это время идет резкое снижение скорости коррозии с последующим выходом на определенный уровень. Это представлено на рис. 1.

Проявленный защитный эффект реагентами 8 и 9 скорее всего связан с наличием в их структуре дополнительных доноров электронной плотности у положительно заряженного атома азота (двух метильных радикалов), у которого в свою очередь оттягивает полученные электроны более электроотрицательный атом хлора, усиливая тем самым разность потенциалов между положительно и отрицательно заряженными частями аммонийного соединения. Данному явлению способствует адсорбция реагента на поверхности металла, что является важной стадией в образовании защитной пленки ингибитора.

Все испытания КПАВ в агрессивной среде, при совместном присутствии H₂S и O₂, показали более высокую ингибирующую способность, по сравнению с аналогичными исследованиями реагентов в O₂-содержащей среде. Среди солей вторичных аминов маслорастворимый реагент 7 проявил наибольший защитный эффект, равный 79% и снижение его дозировки до 50 и 25 г/м³ привело лишь к небольшому его понижению. Остальные соли под шифром 1–6 эффективны на 20–40%. Из трех четвертичных аммонийных солей образцы 8 и 9, как и в O₂-содержащей среде, сохранили свою ингибирующую способность — защитный эффект 53–58%, причем эти реагенты эффективны и при расходах 50 и 25 г/м³. Реагент сравнения СНПХ-1003 при дозировке 100 г/м³ показал защитный эффект равный 64% и снижение его дозировки не повлекло изменений в его эффективности.

При испытаниях образцов на «Монитор-2» получены более высокие значения защитного эффекта.

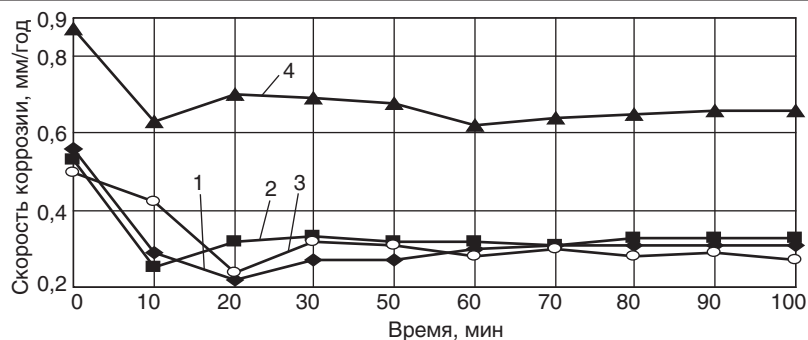


Рис. 1. Кривые зависимости скорости коррозии от времени для реагентов 8, 9 (кривые 1 и 2) и реагента сравнения Амфикор (4) по сравнению с контрольной кривой (3)

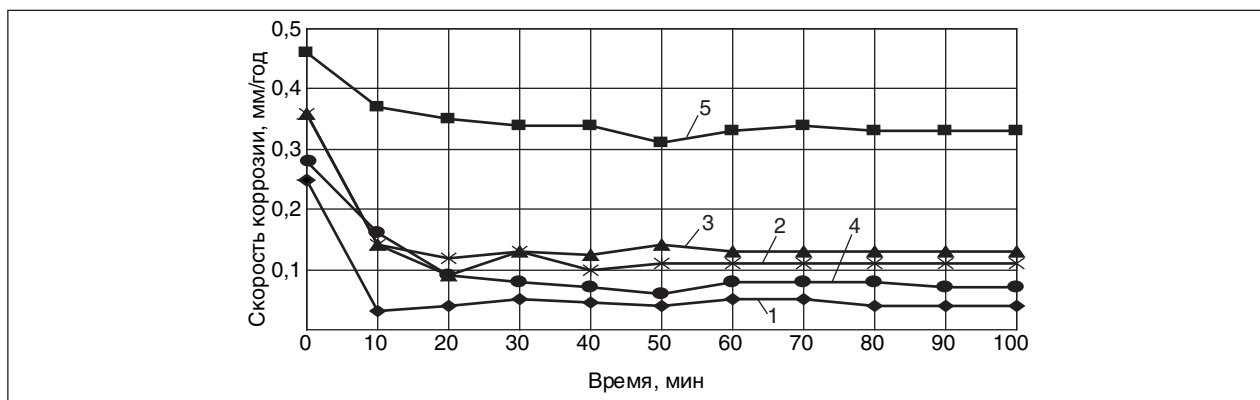
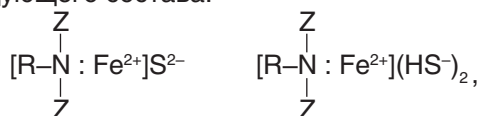


Рис. 2. Кривые зависимости скорости коррозии от времени для реагентов 7, 8, 9 (кривые 1, 2 и 3) и реагента сравнения СНПХ-1003 (4) по сравнению с контрольной кривой (5)

На рис. 2 показаны сравнительные результаты по скорости коррозии от времени для более эффективных реагентов — 7, 8, 9, СНПХ-1003 и контрольный (без реагента).

Структурные формулы реагентов 7 и 10 одинаковы по гидрофобной составляющей, но отличаются заместителями у атома азота. У реагента 7 — это фенильный радикал и видимо это так существенно повышает ингибирующую способность.

Значительное повышение ингибирующего эффекта солей вторичных аминов и четвертичных аммонийных соединений в H_2S+O_2 -содержащей среде по сравнению с O_2 -содержащей средой можно объяснить следующим образом. В присутствии азотсодержащих ингибиторов на поверхности металла в растворе сероводорода происходит формирование защитной пленки за счет образования комплексных соединений следующего состава:



где R — остаток молекулы ингибитора; Z — заместители у атома азота.

Донорно-акцепторная связь в комплексах образуется за счет неподеленной пары у атома азота ингибитора и свободных орбиталей у ионов железа Fe^{2+} . Внешнюю сферу комплекса образуют ионы S^{2-} или HS^- .

Применяемые на промыслах ИК проявляют защитный эффект 90–95%. Более низкое значение ингибирующей способности у лучших реагентов из 10 исследованных образцов, видимо, связано с большим содержанием кислорода в испытуемых агрессивных средах (до 2,3 мг/л), хотя в реальной пластовой воде его содержание не превышает 0,3–0,5 мг/л.

С целью выяснения механизма действия реагентов 8 и 9 проведены потенциометрические исследования в O_2 -содержащей среде и сняты поляризационные кривые (рис. 3).

На рис. 3 представлены катодные и анодные поляризационные кривые, снятые в отсутствие (1) и присутствии ингибиторов 8 и 9.

Анализ поляризационных кривых показал, что реагенты 8 и 9 замедляют не столько анодный, сколько катодный процесс, причем ингибитор 8 более эффективен. Характерно, что введение реагентов в O_2 -содержащую среду смещает поляризационные кривые в область более положительных потенциалов, что говорит о смешанном типе действия ингибиторов.

Замедление катодной реакции, а следовательно, и анодной можно объяснить следующим образом: скорее всего данное явление сводится к образованию на катоде защитного слоя

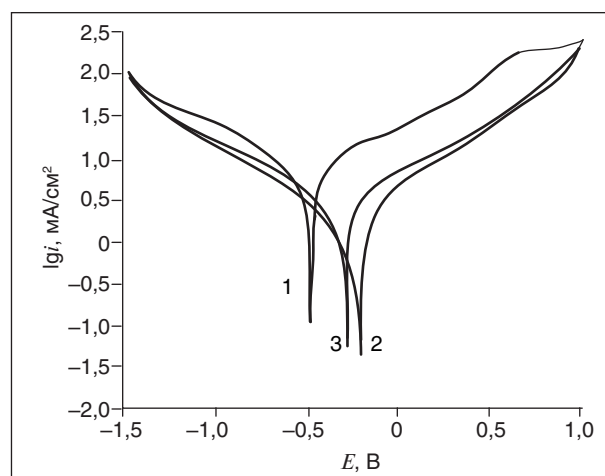


Рис. 3. Катодные и анодные поляризационные кривые, снятые в отсутствие (1) и присутствии ингибиторов 8 (2) и 9 (3) в модельной воде ($c = 100$ мг/л)

ингибитора, препятствующего подходу ионов водорода к поверхности металла, на которой находятся электроны. Данное явление можно назвать катодной поляризацией. В отличие от атомов водорода, которые также могут вызывать подобное явление, молекулы ингибитора не рекомбинируют, тем самым можно говорить о создании достаточно прочной пленки ингибитора.

По представленным выше данным видно, что среди испытанных неклассических катионных ПАВ наибольший защитный эффект проявили 2 образца водорастворимых четвертичных аммонийных соединения в различных средах, то есть как в O_2 -содержащей, так и в $H_2S + O_2$ -содержащей агрессивных средах. При этом защитный эффект, проявленный данными реагентами сопоставим с защитной способностью ингибиторов для O_2 -содержащих сред — реагенты Альпан и Амфикор и для H_2S -содержащих сред — реагент СНПХ — 1003.

Стоит отметить реагент 7 (маслорастворимая соль вторичного амина), не проявившего ингибирующую способность в O_2 -содержащей модельной воде, но показавшего самый высокий защитный эффект в H_2S -содержащей среде.

Проведенные испытания на индикаторе скорости коррозии как в O_2 -, так и в H_2S -содержащих средах подтвердили полученные гравиметрическим методом данные, а также позволили рассмотреть характер и скорость адсорбции реагента, что напрямую влияет на формирование защитной пленки, а соответственно и на ингибирование.

Построенные кривые для реагентов 8 и 9 позволили установить, что напрямую влияет на формирование защитной пленки, а соответственно и на ингибирование.

Проведенные исследования показали, что неклассические КПАВ, имеющие высокую ингибирующую способность, являются перспективным направлением в процессе коррозионной защиты нефтепромыслового оборудования.

L. I. Farrakhova, A. A. Grechukhina, R. F. Khamidullin, P. S. Fakhretdinov and A. V. Kamyshev

Unconventional Cationic Surfactants Testing for Corrosion Inhibition in O_2 - and H_2S+O_2 -containing media

The number of unconventional cationic surfactants were tested for corrosion inhibition in different aggressive media.

The tests were conducted with gravimetric, electrochemical and polarization methods. The reagents action mechanism was found out. As the investigations demonstrated, the chemicals concerned can be used as corrosion inhibitors.

Key words: cationic surfactants, corrosion inhibitors, secondary amines salts, quaternary ammonium bases, corrosion rate.

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.

Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора

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

Работа была направлена на изучение кинетики каталитического окисления этилбензола в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора. В результате был установлен набор и последовательность элементарных стадий процесса окисления этилбензола в присутствии смешанного катализатора и на основании схемы промежуточных стадий получено адекватное кинетическое описание и константы скоростей реакций превращения исходного вещества и продуктов окисления.

Ключевые слова: смешанный кобальтмарганцевый катализатор, этилбензол, кинетика окисления, механизм окисления, состав продуктов окисления

Ранее было установлено, что окисление этилбензола (ЭБ) в присутствии марганцевого катализатора — это цепной процесс с квадратичным обрывом цепи [1]. Стадией инициирования цепного процесса в этом случае является взаимодействие трехвалентного иона марганца с кетоном, то есть с ацетофеноном (АФ) (а не распад гидропероксида этилбензола (ГПЭБ)), которое сопровождается образованием радикала. Наблюдаемое снижение активности катализатора в ходе эксперимента связано с его взаимодействием с продуктами реакции, приводящим как к обратимому, так и необратимому его отравлению [1].

При окислении ЭБ в присутствии кобальтового катализатора [4] инициирование процесса по реакции трёхвалентной формы кобальта и АФ маловероятно, поскольку её скорость намного ниже, чем скорость взаимодействия марганца (III) с АФ [2]. В то же время Co^{3+} быстро реагирует с метилфенилкарбинолом (МФК) и образование радикала происходит при распаде комплекса Co^{3+} -МФК.

Действие смешанного катализатора приводит к повышению скорости реакции окисления ЭБ по отношению к индивидуальным катализаторам. Как и в случае с индивидуальными катализаторами каталитически активными могут быть высшие валентные формы катализатора Co^{3+} и Mn^{3+} , а стадией инициирования — взаимодействие валентных форм (Co^{3+} и Mn^{3+}) с продуктами реакции (МФК и АФ).

Цель данной работы состояла в том, что, выбрав модельный углеводород (ЭБ) с изученной кинетикой элементарных стадий некаталитического окисления, зная набор и последовательность элементарных стадий процесса окисления

в присутствии индивидуальных катализаторов (CoSt_2 [4] и MnSt_2 [1]) на основании схемы промежуточных стадий, можно получить адекватное кинетическое описание превращений исходного вещества и продуктов окисления в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора. Полученные результаты позволят определить роль кобальтмарганцевого катализатора в осуществлении отдельных стадий процесса и прогнозировать влияние катализатора на скорость реакции окисления и состав продуктов.

ЭБ окисляли в кинетической области кислородом воздуха в реакторе периодического действия [4] в присутствии стеаратов кобальта и марганца.

За начало эксперимента принимали момент подачи газа-окислителя в реактор, в котором находился раствор окисляемого углеводорода с катализатором, нагретый до соответствующей температуры. За начальную скорость окисления ЭБ принималась скорость расходования ЭБ после завершения индукционного периода, чему соответствовало фиксируемое визуально окрашивание раствора в интенсивно-зеленый цвет (переход кобальта в трехвалентную форму). Начальная скорость расходования ЭБ измерялась методом графического дифференцирования.

Концентрации АФ и МФК, образующиеся в результате окисления, определяли хроматографическим методом на газожидкостном хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Разделение продуктов реакции осуществлялось в стеклянной колонке диаметром 3 мм и длиной 1 м, заполненной инертном супер AW-DMGS ($d = 0,16\text{--}0,2$ мм), на который в количестве 5% мас. была нанесена жидкая фаза FFAP. Режим работы хроматографа: температура испарителя

220°C, температура колонки 100–160°C (3 мин при $t = 100^\circ\text{C}$ подъём температуры со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 160°C , 15 мин при $t = 160^\circ\text{C}$).

Концентрации ГП ЭБ и бензойной кислоты (БК) определяли методом титрования. Концентрации валентных форм кобальтового катализатора анализировались спектрофотометрическим методом.

Ниже представлены реагенты, которые использовались для проведения эксперимента.

- ЭБ марки «ч» очищали от следов перекисных соединений пропусканием его через колонку, заполненную оксидом алюминия, с последующей перегонкой в атмосфере аргона. Использовалась фракция, кипящая при температуре 134,5–135,5°C. Очищенный этилбензол хранили в банках темного стекла.

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

- Стеарат марганца $\text{Mn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ (молекулярная масса 621,9). Использовали готовый продукт марки «ч.д.а.».

- МФК. Использовали готовый продукт со степенью чистоты 98% марки «ч» фирмы Acros Organics, Бельгия.

- Октанол марки «ч» применяли в качестве внутреннего стандарта в хроматографическом анализе.

- Изопропиловый спирт марки «ч» применяли в хроматографическом анализе.

В кинетической области протекания процесса был составлен материальный баланс для окисления ЭБ кислородом воздуха в присутствии смешанного катализатора: CoSt_2 (0,0052 моль/л) + MnSt_2 (0,000262 моль/л).

Сравнение материальных балансов (таблица) показывает, что при окислении ЭБ в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора скорость окисления выше, чем при окислении в присутствии индивидуального кобальтового катализатора [4]. В результате окисления ЭБ в

Материальный баланс окисления ЭБ в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора при $t = 120^\circ\text{C}$, $[\text{MnSt}_2]_0 = 0,000262$ моль/л, $[\text{CoSt}_2]_0 = 0,0052$ моль/л, газ-окислитель: кислород воздуха

t , мин	[ЭБ], моль/л	[МФК], моль/л	[АФ], моль/л	[БК], моль/л
0	8,17	0	0	0
5	7,87	0,16	0,12	0,03
10	7,75	0,19	0,23	0,05
40	6,55	0,62	0,81	0,13
70	5,72	0,78	1,43	0,23
100	5,17	0,81	1,91	0,34
130	4,49	0,85	2,32	0,45
160	4,10	0,79	2,78	0,57

присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора получают смесь продуктов, в которой содержание БК выше, чем при окислении ЭБ в присутствии кобальтового катализатора. Это говорит об участии трёхвалентной формы марганца в окислении ацетофенона. Также при окислении ЭБ в присутствии смешанного катализатора содержание продуктов окисления (АФ, МФК) выше, чем для окисления в присутствии кобальтового катализатора. Образующийся МФК при окислении ЭБ в присутствии смешанного катализатора накапливается и окисляется до АФ быстрее, чем в процессе окисления в присутствии кобальтового катализатора.

Для определения зависимости концентрации ЭБ от концентрации трёхвалентных форм (Mn^{3+} и Co^{3+}) в смешанном катализаторе провели серии экспериментов с варьированием начальной концентрации стеарата кобальта и марганца. В результате получили следующие кинетические кривые.

1. Варьирование начальной концентрации стеарата марганца (0–9,15 мол.%) при постоянной концентрации стеарата кобальта (0,0052 моль/л) (рис. 1–2).

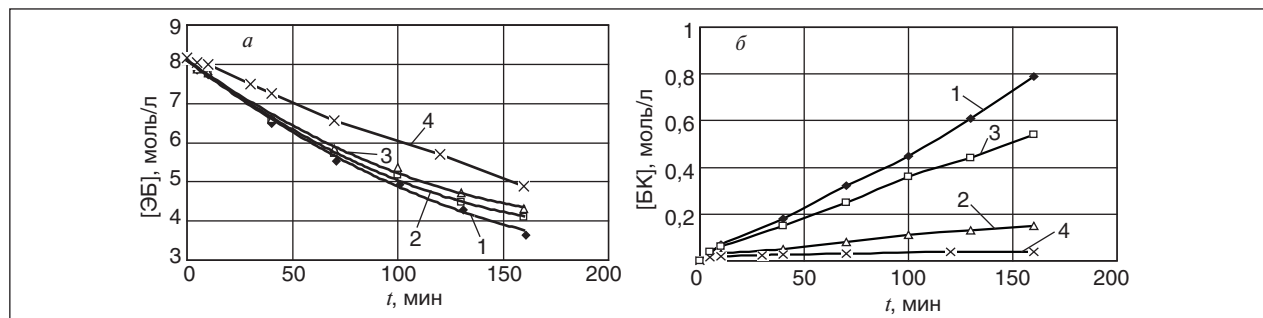


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации ЭБ (а) и БК (б) при различной концентрации стеарата марганца, %: 1 — 9,15; 2 — 4,8; 3 — 1; 4 — 0

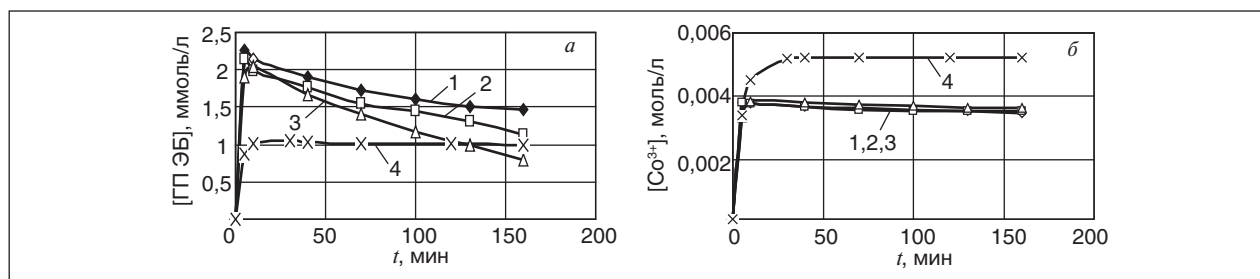


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации Co^{3+} (а) и ГП ЭБ (б) при различной концентрации стеарата марганца, %: 1 — 9,15; 2 — 4,8; 3 — 1; 4 — 0

Из рисунков видно, что с увеличением концентрации стеарата марганца в смешанном катализаторе (0–9,15% мол.) происходит увеличение скорости окисления этилбензола по сравнению с индивидуальными катализаторами и увеличение содержания бензойной кислоты в оксидате, что подтверждает предположение о взаимодействии трёхвалентной формы марганца с АФ. Также на приведённых графиках видно, что с ростом концентрации стеарата марганца в двухкомпонентном катализаторе растёт и концентрация ГП ЭБ в момент окончания периода индукции. Сравнение графиков накопления трёхвалентных форм кобальта для процесса окисления в присутствии смешанного катализатора и индивидуального кобальтового катализатора показывает, что при

использовании смешанного катализатора изменяется соотношение скоростей накопления и расходования трёхвалентных форм металла.

2. Варьирование начальной концентрации стеарата кобальта (при постоянной концентрации стеарата марганца 4,80 мол.%) (рис. 3–4).

Из приведённых кривых видно, что с увеличением концентрации стеарата кобальта скорость окисления ЭБ растёт, при этом увеличивается содержание АФ в оксидате. Снижение концентрации кобальта уменьшает концентрацию ГП ЭБ в момент окончания периода индукции и незначительно увеличивает сам период с 5 до 10 мин.

Как и в случае с применением индивидуальных катализаторов после окончания периода ин-

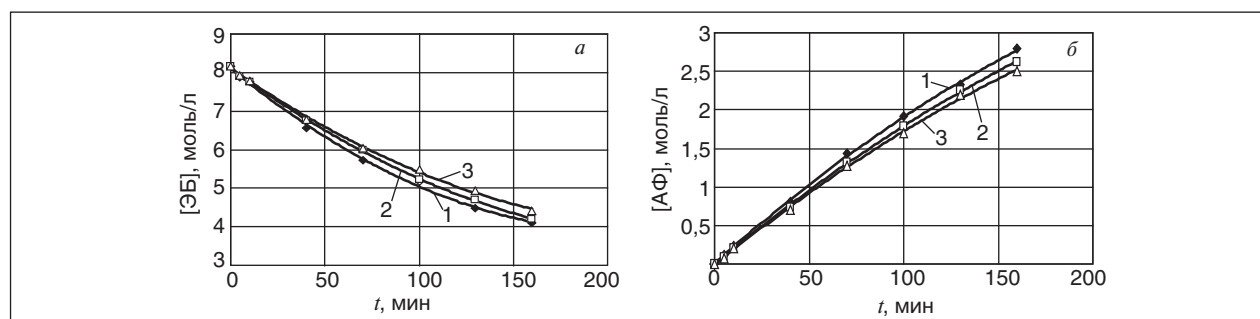


Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации ЭБ (а) и АФ (б) при различной концентрации стеарата кобальта, моль/л: 1 — 0,052; 2 — 0,003905%; 3 — 0,002604

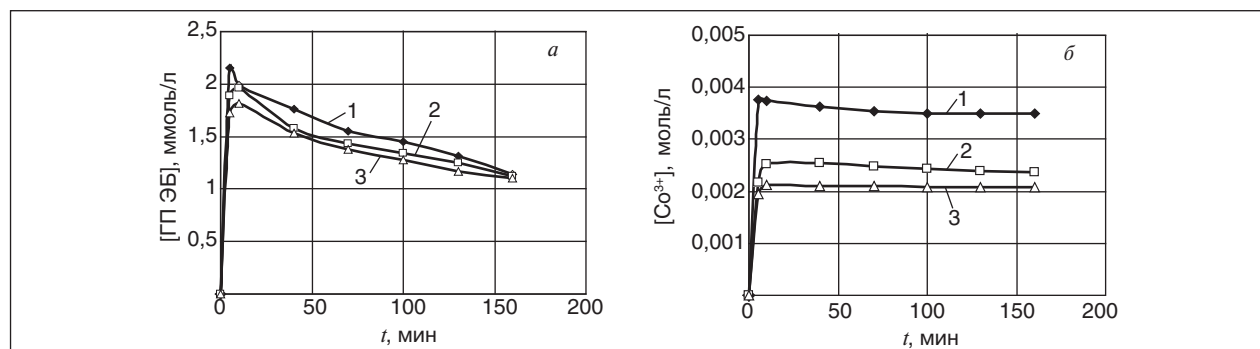


Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентрации CO^{3+} (а) и ГП ЭБ (б) при различной концентрации стеарата кобальта, моль/л: 1 — 0,052; 2 — 0,003905%; 3 — 0,002604

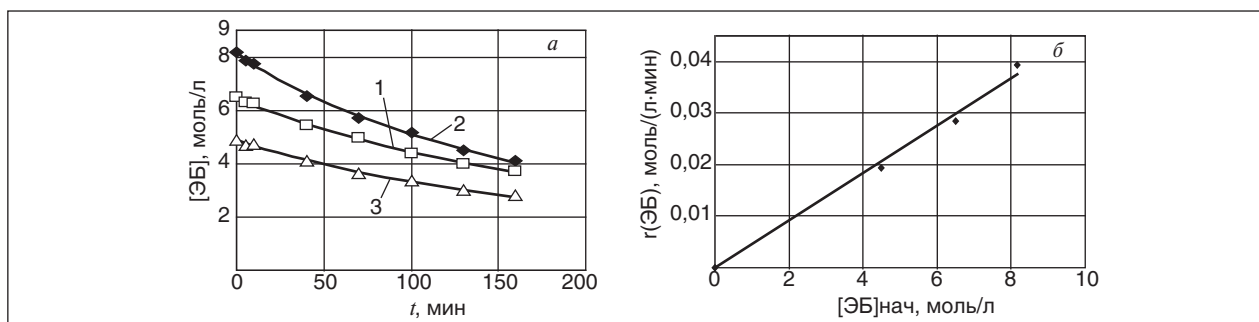


Рис. 5. Кинетические кривые расходования ЭБ (а) и зависимость скорости окисления этилбензола по окончании периода индукции (б) от начальной концентрации этилбензола, моль/л: 1 — 8,17; 2 — 6,5; 3 — 4,9

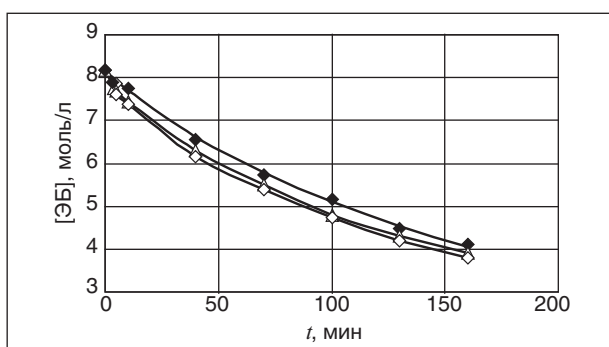


Рис. 6. Влияние содержания кислорода в газе-окислителе на расходование ЭБ, %: 1 — 21; 2 — 50; 3 — 100

дукции наблюдались 1 порядок по ЭБ и нулевой по кислороду (рис. 5–6).

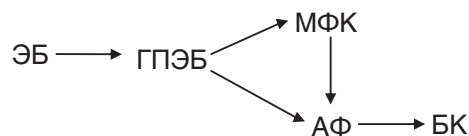
При окислении ЭБ в присутствии однокомпонентных катализаторов источником инициирования служит реакция АФ (в случае Mn [1]) и МФК (в случае Co [4]) с трёхвалентной формой металла. Вероятно, в случае смешанного катализатора будут сохраняться те же закономерности. Для подтверждения этого были поставлены эксперименты с добавками продуктов реакции (АФ, МФК) в исходную смесь (рис. 7). Однако

из рисунков следует, что скорость окисления не возрастает, а несколько снижается. Подобные явления наблюдались и в случае индивидуальных кобальта и марганца. Эти явления объяснялись комплексообразованием между кислородными продуктами и ионами металла M^{3+} , что приводило к снижению скорости инициирования.

а) Добавление МФК (при постоянной концентрации стеарата марганца 4,80 мол.%) (рис. 7).

б) Добавление АФ (при постоянной концентрации стеарата марганца 4,80 мол.%) (рис. 8).

На основе полученных экспериментальных данных и проведенных ранее работ по окислению ЭБ в присутствии марганцевого и кобальтового катализаторов была предложена схема жидкофазного окисления ЭБ в присутствии кобальтмарганцевого катализатора:



Обобщая полученные результаты в сериях экспериментов с однокомпонентными и двухком-

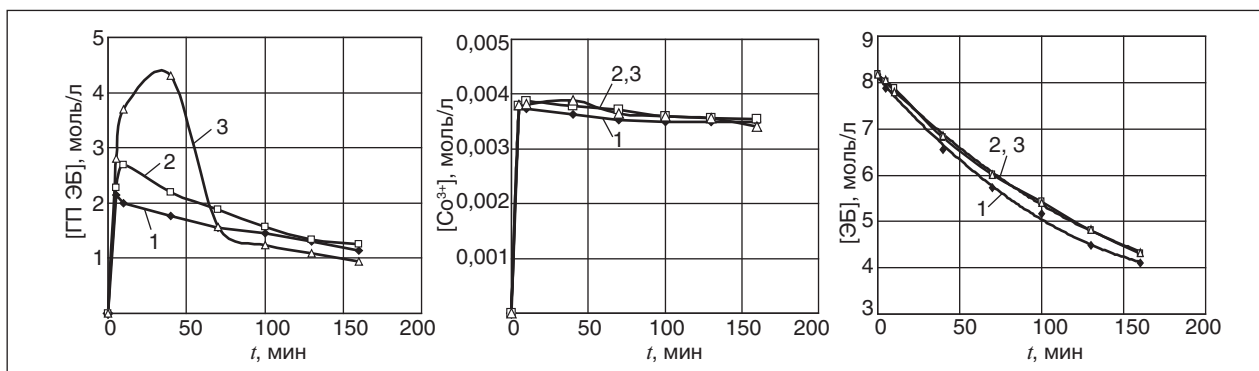


Рис. 7. Кинетические кривые изменения концентрации Co^{3+} , ГП ЭБ и ЭБ при добавлении МФК, моль/л: 1 — без МФК; 2 — 0,02; 3 — 0,04

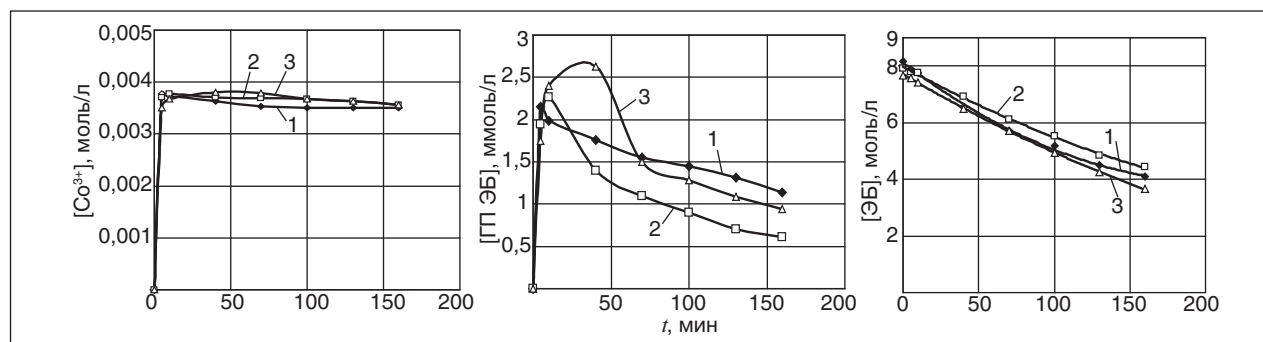


Рис. 8. Кинетические кривые изменения концентрации Co^{3+} , ГП ЭБ и ЭБ при добавлении АФ, моль/л: 1 — без АФ; 2 — 0,251; 3 — 0,502

понентными катализаторами, развитой процесс окисления можно описать схемой:

1) $\text{ROO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\bullet$ — продолжение цепи

2) $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\bullet$

3) $\text{ROO}^\bullet + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 + \text{HL} \rightarrow \text{ROOH} + \text{Co}^{+3}\text{LSt}_2$

4) $\text{ROO}^\bullet + \text{Mn}^{+2}\text{St}_2 + \text{HL} \rightarrow \text{ROOH} + \text{Mn}^{+3}\text{LSt}_2$

5) $\text{ROOH} + \text{Co}^{+3}\text{LSt}_2 \rightarrow \text{ROCo}^{+3}\text{St}_2 + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$

6) $\text{ROOH} + \text{Mn}^{+3}\text{LSt}_2 \rightarrow \text{R'OMn}^{+3}\text{St}_2 + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$

7) $\text{ROOH} + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 + 2\text{HL} \rightarrow [\text{ROH} \dots \text{Co}^{+3}]\text{St}_2 + 2\text{L}^- + \text{H}_2\text{O} \uparrow$

8) $\text{ROOH} + \text{Mn}^{+2}\text{St}_2 + 2\text{HL} \rightarrow \text{ROMn}^{+3}\text{St}_2 + 2\text{L}^- + \text{H}_2\text{O} \uparrow$

9) $\text{ROCo}^{+3} + \text{HL} \rightarrow \text{ROH} + \text{Co}^{+3}\text{L}$

10) $\text{ROMn}^{+3} + \text{HL} \rightarrow \text{ROH} + \text{Mn}^{+3}\text{L}$

11) $\text{RO'Mn}^{+3} + \text{HL} \rightarrow \text{R'O} + \text{ROH}$

12) $\text{RO'Co}^{+3} + \text{ROH} \leftrightarrow [\text{ROH} \dots \text{Co}^{+3}] + \text{R'O}$

13) $\text{RO'Mn}^{+3} + \text{ROH} \leftrightarrow [\text{ROH} \dots \text{Mn}^{+3}] + \text{R'O}$

14) $[\text{ROH} \dots \text{Co}^{+3}] \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{Co}^{+2} + \text{H}^+$ — иницирование цепи

15) $\text{R'OMn}^{+3} \rightarrow \text{R'O}^\bullet + \text{Mn}^{2+}$ — иницирование цепи

16) $\text{RO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}^\bullet$

17) $\text{R'O}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{R'O} + \text{R}^\bullet$

18) $\text{R'O}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{R'OOO}^\bullet$

19) $\text{R'OOO}^\bullet + \text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{R'COOH} + \text{CH}_2\text{O}$

20) $\text{ROO}^\bullet + \text{ROO}^\bullet \rightarrow \text{R'O} + \text{ROH} + \text{O}_2 \uparrow$ — обрыв цепи

21) $\text{ROO}^\bullet + \text{ROH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{RO}^\bullet$

где в схеме: RH — ЭБ, R'O — АФ, ROH — МФК, R'COOH — БК

В работе по окислению ЭБ в присутствии марганцевого [1] и кобальтового [4] катализатора были получены следующие уравнения:

$$-\frac{d[\text{RH}]}{d\tau} = k_1[\text{RH}] \sqrt{\frac{k_9[\text{Mn}^{+3}][\text{R'O}]}{k_{11}\{[\text{R'O}] + k_8[\text{ROH}]\}}},$$

$$-\frac{d[\text{RH}]}{d\tau} = k_1[\text{RH}] \sqrt{\frac{k_9[\text{Co}^{+3}][\text{ROH}]}{k_{11}\{k_8[\text{R'O}] + [\text{ROH}]\}}}.$$

Принимая во внимание особенности окисления в присутствии смешанного катализатора (присутствуют сразу два центра иницирования, существует взаимодействие между Mn^{3+} и АФ с образованием БК), была представлена объединённая схема, что отразилось на уравнениях, представленных выше. В результате получена система уравнений (1). Параметры уравнения подбирали путём численного интегрирования на ЭВМ с последующей минимизацией остаточной суммы квадратов расчётных и экспериментальных значений концентраций реагентов. Влияние БК принято аналогичным изученному ранее в [2].

Реакции с 3 по 11 описывают процесс очень быстрого распада ГП ЭБ на АФ и МФК по молекулярному пути. Принимая, что распад гидропероксида ROOH происходит на спирт (МФК) и кетон (АФ) с селективностью 50%, а также что $r_1 \gg r_{20}$, $r_1 \gg r_{16,17}$ и в радикально-цепных процессах с большой длиной цепи сумма скоростей иницирования $r_{14} + r_{15}$ равна скорости обрыва цепи r_{20} , получим систему уравнений, применяя метод квазистационарных концентраций по гидропероксиду:

$$d[\text{ROOH}]/d\tau = 0,$$

$$-\frac{d[\text{RH}]}{d\tau} = k_1[\text{RH}][\text{ROO}^\bullet]$$

$$\frac{d[\text{ROH}]}{d\tau} = -\frac{d[\text{RH}]}{2d\tau} - k_{21}[\text{ROO}^\bullet][\text{ROH}],$$

$$\frac{d[\text{R'O}]}{d\tau} = -\frac{d[\text{RH}]}{2d\tau} + k_{21}[\text{ROO}^\bullet][\text{ROH}] -$$

$$-k_{19}[\text{Mn}^{3+}] \frac{K_{18}[\text{R'O}]/[\text{RCOOH}]}{1 + K_{18}[\text{R'O}]/[\text{RCOOH}]},$$

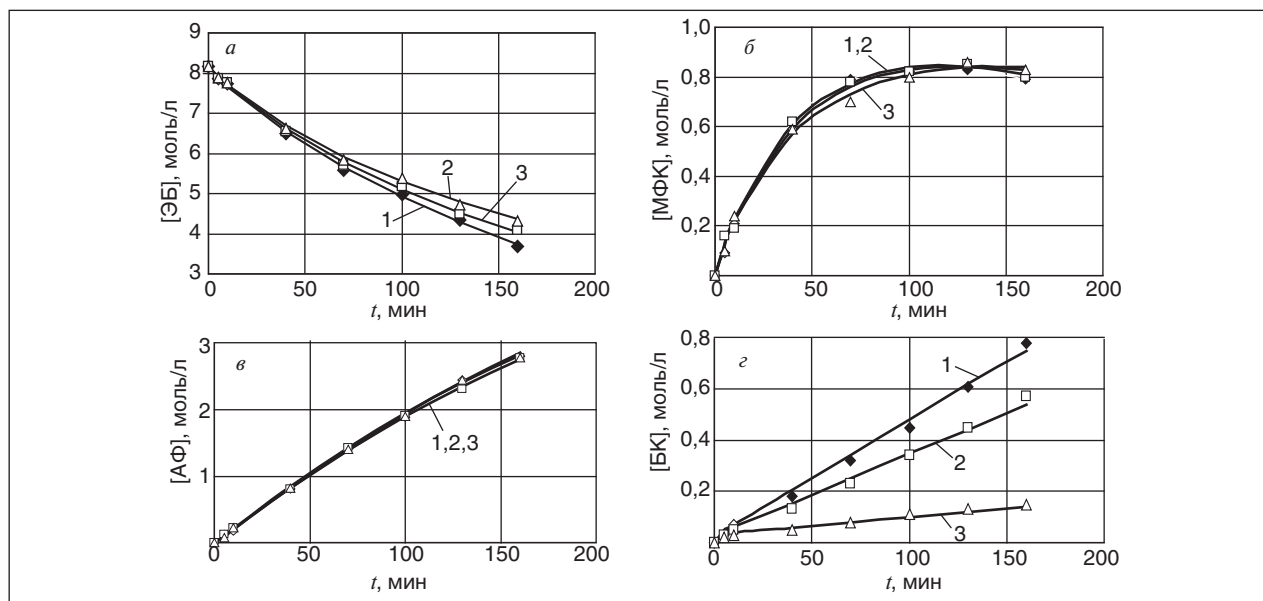


Рис. 9. Кинетические кривые изменения концентрации: ЭБ (а), МФК (б), АФ (в) и БК (з) в экспериментах с варьированием концентрации MnSt_2 , %: 1 — 9,15; 2 — 4,8; 3 — 1

$$\frac{d[\text{RCOOH}]}{d\tau} = k_{19}[\text{Mn}^{3+}] \frac{K_{18}[\text{R}'\text{O}]/[\text{RCOOH}]}{1 + K_{18}[\text{R}'\text{O}]/[\text{RCOOH}]},$$

$$[\text{ROO}^*] = \sqrt{\frac{k_{14}[\text{Co}^{3+}][\text{ROH}]}{k_{20}([\text{ROH}] + K_{12}[\text{R}'\text{O}])} + \frac{k_{15}[\text{Mn}^{3+}][\text{R}'\text{O}]}{k_{20}([\text{R}'\text{O}] + K_{13}[\text{ROH}])}},$$

где $k_1 = 20500 \pm 3000$ моль/л; $k_{12} = (2,2 \pm 0,7)k_1$ моль/л; $k_{15} = 0,3$ мин⁻¹; $k_{20} = 1,2 \cdot 10^9$ моль/л·мин; $K_{13} = 14$; $K_{12} = 17,14$; $k_{19} = 10,5 \pm 2$ мин⁻¹; $K_{18} = 2,9$.

Сравнение результатов расчёта и эксперимента (рис. 9, 10) показывает, что расчётные данные удовлетворительно совпадают с имеющимися экспериментальными, что говорит об адекватности полученной математической модели, а полученные в результате значения констант (k_{19} , K_{18} и k_{12}) практически совпадают с имеющимися литературными данными [2, 3].

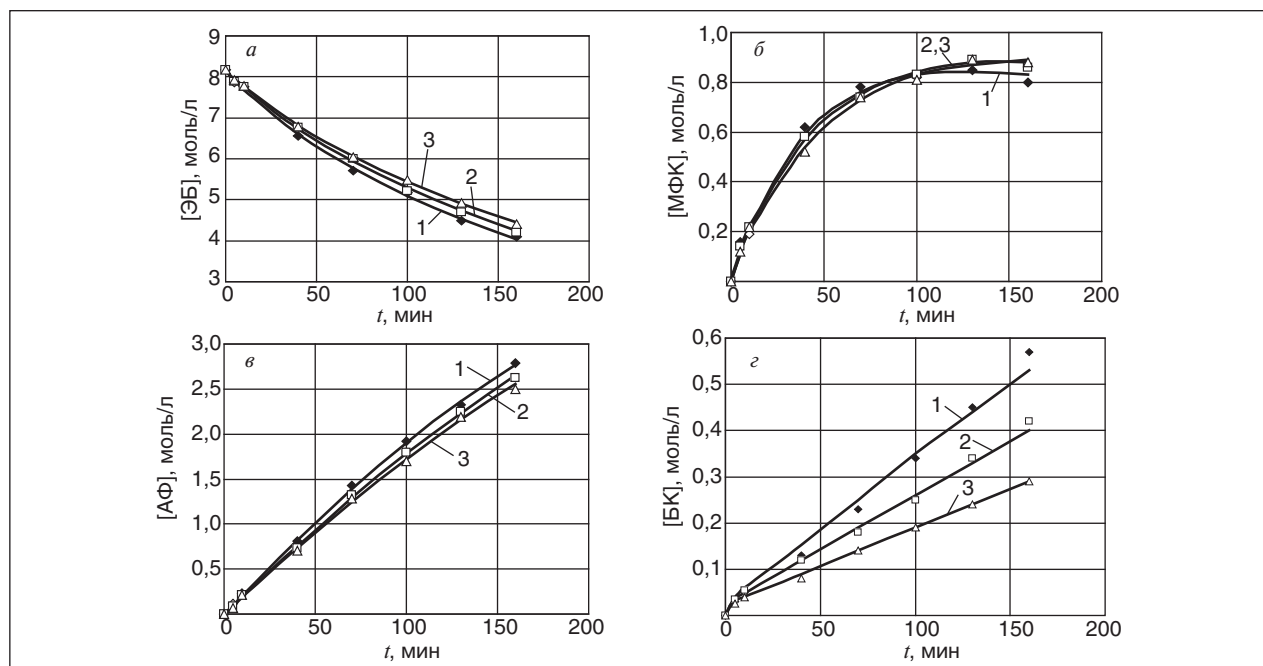


Рис. 10. Кинетические кривые изменения концентрации: ЭБ (а), МФК (б), АФ (в) и БК (з) в экспериментах с варьированием концентрации CoSt_2 , моль/л: 1 — 0,0052; 2 — 0,003905; 3 — 0,002604

Результаты проделанной работы позволяют утверждать, что роль взаимодействия ГП ЭБ и катализатора сводится к наработке каталитически активных трехвалентных форм, что согласуется с данными работы по окислению ЭБ в присутствии марганцевого катализатора [1]. Образовавшиеся Co^{3+} и Mn^{3+} участвуют в реакциях инициирования

с МФК и АФ соответственно со скоростями, отвечающими скоростям инициирования окисления ЭБ в присутствии индивидуальных солей металлов. Этот факт говорит об аддитивности действия активных форм катализатора аналогично окислению ароматических углеводородов в протонных кислотах [5].

Литература

1. Круковская Н. В. Окисление этилбензола в присутствии марганцевого катализатора. Дисс. на соиск. уч. степ. канд-та хим. наук. — М., 1997.
2. Милько С. Б. Жидкофазное окисление ацетофенона до бензойной кислоты. — М., 1986.
3. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. — М.: Наука, 1984.
4. Бухаркина Т. В., Вержичинская С. В., Макаров М. Е. и др. Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта // Технологии нефти и газа. — 2009. — №3. — С. 31–36.
5. Дигуров Н. Г., Батыгина Н. А., Бухаркина Т. В. Окисление ксилолов в растворе уксусной кислоты с кобальтбромидным катализатором // Нефтехимия. — 1985. — Т. 24. — №1.
6. Александров В. Н., Гитис С. С., Сосонкин И. М. и др. Проявление синергизма в реакции каталитического окисления п-ксилола // Кинетика и катализ. — 1974. — Т. 15. — С. 505–508.
7. Cobalt and Manganese Salts of p-Aminobenzoic Acid Supported on Silica Gel. A Versatile Catalyst for Oxidation by Molecular Oxygen // Monatshefte fuer Chemie. — 2003. — 134(3). — P 411–418.

T. V. Bukharkina, S. V. Verzhichinskaya, N. G. Digurov and M. E. Makarov

Liquid-phase Ethylbenzene Oxidation with Atmospheric Oxygen in Presence of Mixed Cobalt-manganese Catalyst

The work was aimed at ethylbenzene catalytic oxidation in presence of cobalt-manganese catalyst kinetics investigation. As a result, the number and a sequence of elemental stages of ethylbenzene oxidation in presence of mixed catalyst was set up. On the basis of intermediate stages scheme an adequate kinetic description and feed and oxidation products reaction rate constants were derived.

Key words: mixed cobalt-manganese catalyst, ethylbenzene, oxidation kinetics, oxidation mechanism, oxidation products composition.

Вниманию специалистов!

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

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

Регенерация нефтепродуктов из отработанных масел и растворов обезжиривания

Е. С. Климов, С. И. Варламова, М. В. Бузаева, И. С. Варламова
Ульяновский государственный технический университет

Разработаны процессы регенерации масел и нефтепродуктов из отработанных масел и растворов обезжиривания, позволяющие возвращать очищенные масла и растворы обезжиривания в технологический цикл. С помощью данной технологии, включающей установку ультрафильтрации, возможна регенерация отработанных масел с большим содержанием воды и взвеси с получением масел высокой степени очистки, а также очистка воды от нефтепродуктов и доочистка нефтесодержащих сточных вод. Для восстановления физико-химических свойств масел применяется разработанное средство «Доминанта». Указанные технологические процессы доступны для малых и средних предприятий.

Ключевые слова: регенерация масел и нефтепродуктов из отработанных масел и растворов обезжиривания, ультрафильтрация, очистка воды от нефтепродуктов.

Обычная регенерация масел представляет собой многоступенчатый процесс: осаждение механических примесей, атмосферная перегонка при температурах до 250°C, сернокислотная очистка с последующей нейтрализацией, слив и фильтрование для удаления кислого гудрона, вакуумная перегонка, отбеливание глиной и стабилизация.

Вязкость отработанных масел ограничивает применение ультрафильтрации для их очистки. В разработанных технологиях масло растворяют в органических растворителях и затем фильтруют под давлением через мембранные фильтры.

Центрифугирование и молекулярное испарение с вращающимися тарелками эффективно очищает масло, но из-за сложности аппаратного оформления и стоимости очистки практически не применяется [1, 2].

Приведенные технологии недоступны для малых и средних предприятий.

В тех случаях, когда регенерация отработанных масел экономически нецелесообразна или когда это связано с техническими трудностями, отработанные масла обычно сжигают.

Остро стоящей проблемой является образование в технологических системах больших количеств отработанных растворов обезжиривания, содержащих нефтепродукты. В производстве отработанные растворы часто сбрасываются, так как они являются дешевыми отходами. Однако такие сбросы являются одними из самых опасных, поскольку парализуют работу очистных установок. Содержащиеся в отработанных растворах эмульгированные, неэмульгированные и омыленные жиры и масла отравляют ионообменные смолы и мембраны в системах водоочистки,

пассивируют электроды в случае применения электрохимических методов очистки сточных вод.

Стандартный базовый состав обезжиривания состоит из довольно дорогих химических реагентов: натр едкий — 15–35, тринатрийфосфат — 15–35, сода кальцинированная — 15–35, синтамин — 5 (г/л). К нему часто добавляют триэтанолламин, моющие средства, пеногасители.

При достижении концентрации нефтепродуктов порядка 1,0 г/дм³ растворы плохо обезжиривают и заменяются новыми; в связи с этим на обезжиривание и промывку изделий требуется большое количество воды, требующей дальнейшей очистки.

Из применяемых способов разделения маслосодержащих растворов наиболее перспективными являются ультрафильтрация и электрофлотация.

Ключевым звеном технологических процессов является разработанный нами, не имеющий аналогов, модуль ультрафильтрации камерного типа для глубокой очистки масел и воды от нефтепродуктов [3, 4]. Возможности модуля приведены на рис. 1.

С использованием различных маршрутов движения материальных потоков схемы 1 нами разработаны технологические процессы регенерации масел и нефтепродуктов из отработанных масел и растворов обезжиривания, позволяющие концентрировать нефтепродукты и вернуть очищенные масла и растворы обезжиривания в технологический цикл. Разработанные технологические процессы доступны для малых и средних предприятий.

Технологическая схема процесса регенерации отработанных промышленных масел с вос-



Рис. 1. Структурная схема системы применения модуля ультрафильтрации

становлением их физико-химических свойств и степени чистоты приведена на рис. 2.

Для восстановления физико-химических свойств масел применяется разработанное нами техническое средство «Доминанта» [5]. Высокая степень очистки масел достигается ультрафильтрацией.

Отработанное масло из накопительной емкости 1 насосом 2 подается в реактор 3, в котором в масло вводится раствор реагентов облегчающих осаждение кислого гудрона.

После тщательного перемешивания обработанное масло направляется насосом 4 в

отстойник 5. В отстойнике масло собирается в верхней части.

Вода и взвешенные частицы, содержащиеся в отработанном масле, оседают в нижней части.

Очищенное масло из отстойника 5 направляется на фильтр 6 механической очистки (от остатков взвешенных примесей) и далее поступает в бак 7 для сбора регенерированного масла. Степень регенерации масла составляет 70–80%.

Взвесь и вода из отстойника 5 подается на рамный пресс-фильтр 8, где происходит отделение нефтешлама от водного фильтра.

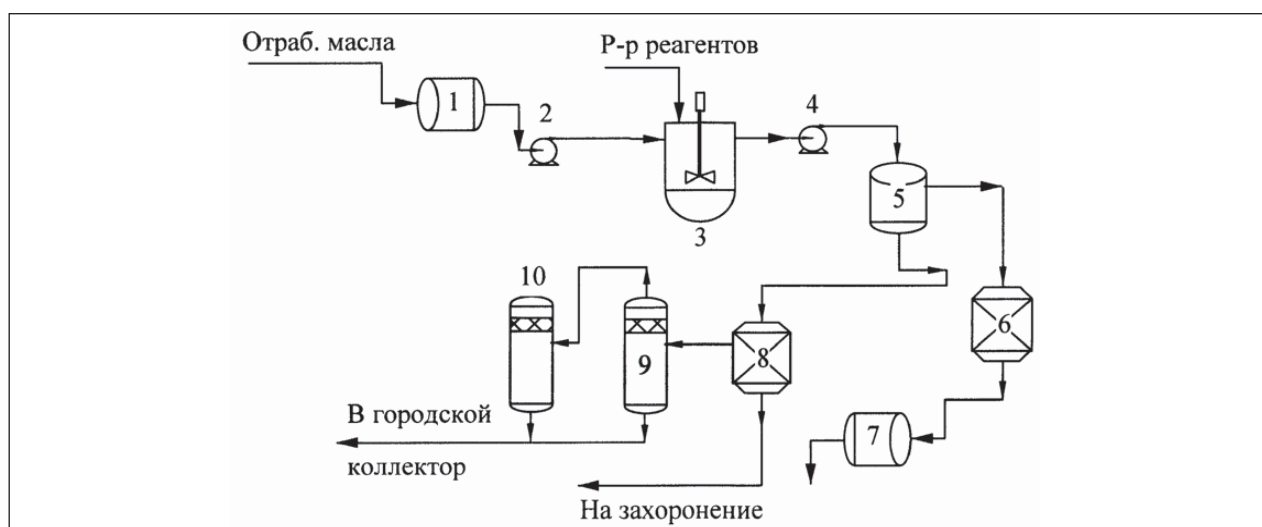


Рис. 2. Функциональная схема регенерации отработанных масел

Фильтрат, содержащий нефтепродукты, после пресс-фильтра 8 направляется на установку ультрафильтрации камерного типа 9 и 10. После первой ступени ультрафильтрации содержание нефтепродуктов в фильтрате составляет 40–50 мг/дм³. После второй ступени степень очистки достигает 0,8–0,9 мг/дм³.

Вода с содержанием нефтепродуктов ниже ПДК может использоваться для технических нужд или сбрасываться в горколлектор.

Обезвоженный нефтешлам, полученный на рамном пресс-фильтре 8, загружается в полипропиленовые мешки и вывозится на захоронение. Транспортировка и захоронение в мешках позволяют исключить загрязнение почвы и атмосферы нефтешламом.

Данная технология позволяет регенерировать отработанные масла со значительным содержанием воды и взвеси, в то время как другие технологические решения не позволяют регенерировать масла из подобных смесей. Из отработанных масел с водой и взвесью удаляются отработанные присадки и смолистые соединения. При регенерации в масле обеззараживается и удаляется микрофлора.

Регенерированное масло может использоваться повторно после введения в него необходимых присадок. Без введения присадок масло может использоваться для размягчения битума и аналогичных продуктов.

С использованием установки ультрафильтрации нами разработана технология регенерации нефтепродуктов и очистки воды из отработанных растворов обезжиривания (рис. 3).

Отработанные растворы обезжиривания из рабочих ванн доставляются на участок обезвреживания и сливаются в накопительную емкость 1. В этой емкости происходит отстаивание механической взвеси (измельченная стружка, ржавчина, другие нерастворимые в воде примеси).

Осевшая взвесь направляется на рамный пресс-фильтр 2 для обезвоживания и далее на утилизацию или захоронение. Отработанный раствор из емкости 1 насосом 3 подается на сетчатый фильтр 4. После механической очистки раствор, содержащий нефтепродукты, направляется на установку ультрафильтрации камерного типа 5, где из него извлекаются нефтепродукты.

Очищенный раствор содержит 20–40 мг/дм³ нефтепродуктов и может быть повторно использован в технологических операциях обезжиривания.

Нефтепродукты, извлеченные из отработанных растворов (концентрат, содержащий до

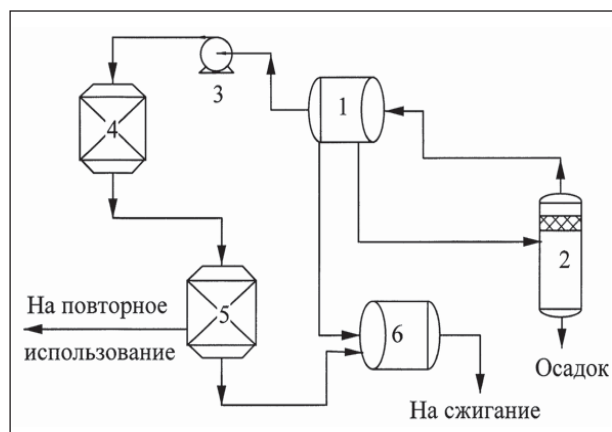


Рис. 3. Технологическая схема регенерации отработанных растворов

50% нефтепродуктов) направляются на участок регенерации отработанных масел или сжигаются в котельной совместно с мазутом.

При сбросе очищенной воды в горколлектор содержание нефтепродуктов в ней должно быть ниже ПДК.

С этой целью между насосом 3 и установкой ультрафильтрации 5 дополнительно устанавливается напорная емкость и флотатор со скребковым механизмом. Во флотаторе извлекается основная масса нефтепродуктов в виде концентрата, содержание нефтепродуктов в котором составляет около 50%.

Осветленная во флотаторе вода подается на установку ультрафильтрации 5. Из этой установки очищенная вода может быть сброшена в горколлектор или использоваться повторно на технические нужды предприятия. Концентрат из установки 5 возвращается во флотатор.

Производительность установки — 10000 м³/год и более.

Представленные ресурсосберегающие технологические процессы позволяют практически полностью регенерировать масла, утилизировать нефтепродукты из отработанных растворов обезжиривания и смазочно-охлаждающих жидкостей, очищать воду от нефтепродуктов до содержания 0,8–0,9 мг/дм³ и вторично ее использовать, практически исключить образование нефтесодержащего осадка, производить доочистку нефтесодержащих сточных вод до нормативов, и значительно уменьшить ущерб, наносимый окружающей среде отходами нефтепродуктов.

Результаты работы применены на ОАО «Волжские моторы» при организации участков утилизации и обезвреживания отработанных промышленных масел и СОЖ и внедрены в производство.

Литература

1. Булыжев Е. М., Худобин Л. В. Ресурсосберегающее применение смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке. — М.: Машиностроение, 2004. — 352 с.
2. Варламова С. И., Климов Е. С. Экологическая безопасность предприятий машиностроения (Обзор современного состояния проблемы) // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Сер. Технические науки. — 2005. — Приложение № 2. — С. 163–168.
3. Патент №2271384 Россия. Способ регенерации отработанного индустриального масла.
4. Климов Е. С., Варламова С. И. Обезвреживание отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей // Технологии нефти и газа. — 2006. — №1. — С. 73–75.
5. Варламова С. И. Научные основы организации технологических процессов для комплексного решения приоритетных ресурсосберегающих и экологических проблем машиностроительных производств: Дисс. докт. техн. наук. Казань, 2006. — 304 с.

E. S. Klimov, S. I. Varlamova, M. V. Buzaeva and I. S. Varlamova
Oil Products Regeneration from Exhaust Oils and Defatting Fluids

The processes for oils and oil products regeneration from exhaust oils and defatting fluids, which enable to return purified oils and defatting fluids to a technological cycle. With the mean of this technology, including ultrafiltration unit, regeneration of exhaust oils with high water content and water purification from oil products and oily water effluents post-treatment are possible. For oils physicochemical properties recovery the developed reagent «Dominanta» is used. The concerned processes are available for small and medium-sized enterprises.

Key words: *regeneration of oils and oil products from exhaust oils and defatting fluids, ultrafiltration, water purification from oil products.*

Вниманию специалистов!

Р. Р. Алиев

КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Вышла в свет монография «Катализаторы и процессы переработки нефти». Автор монографии - доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией ВНИИ НП Р. Р. Алиев подробно рассматривает современные каталитические процессы нефтепереработки и анализирует катализаторы для этих процессов. При написании книги автором использован собственный опыт разработки и внедрения в промышленность более 20 катализаторов. Автор обобщил обширный материал по катализаторам и технологическим схемам основных процессов нефтепереработки.

Приводятся краткие характеристики основных каталитических процессов нефтепереработки и основные физико-химические свойства отечественных и зарубежных катализаторов. Показана эволюция процесса каталитического крекинга. Описана технология синтеза катализаторов крекинга и специальных промоторов. Обсуждаются проблемы гидроочистки нефтяных фракций, особенности технологии получения малосернистых дизельных топлив в связи с переходом на выпуск экологически чистых топлив.

Описаны отечественные и зарубежные процессы изомеризации бензиновых фракций. Рассмотрены технологические схемы риформинга бензиновых фракций и приведены особенности эксплуатации платиновых катализаторов.

Особое внимание уделено процессу гидрокрекинга. Приводятся различные варианты этого процесса для получения среднестиллятных моторных топлив.

Специальные разделы книги посвящены технологиям синтеза, активации и регенерации катализаторов нефтепереработки. Рассмотрены способы сульфидирования катализаторов.

Книга представляет интерес для специалистов, связанных с переработкой нефти, а также может быть полезна аспирантам и студентам вузов нефтегазового профиля.

Метод видеотепловизионной генерализации и его геотехногенное значение

Р. Д. Мухамедяров
ЗАО «Институт аэрокосмического
приборостроения», г. Казань

Описан метод обработки тепловизионной информации космо- и аэросъемок в ИК тепловом диапазоне. Видеотепловизионная съемка входит в состав методов терморазведки, объединяющей физические методы исследования естественного теплового поля Земли. Сущность данного метода заключается в том, что тепловое излучение несет память о своем происхождении; в тепловой энергии, излучаемой любым объектом, заключена информация о глубинных процессах, происходящих внутри объекта.

Ключевые слова: радиометры-тепловизоры, метод обработки тепловизионной информации в ИК тепловом диапазоне, видеотепловизионная съемка, терморазведка.

Многолетний опыт конструирования и использования радиометров-тепловизоров позволил «Институту аэрокосмического приборостроения» разработать уникальный, не имеющий аналогов в мире, метод обработки тепловизионной информации космо- и аэросъемок в ИК тепловом диапазоне, позднее получивший название МВТГМ (метод видеотепловизионной генерализации Мухамедярова).

Видеотепловизионная съемка входит в состав методов терморазведки, объединяющей физические методы исследования естественного теплового поля Земли. МВТГМ является геофизическим методом и по своей сути существенно отличается от традиционных аэрокосмических методов, очень широко применяющихся в геологоразведке в течение многих десятилетий.

Суть технологии МВТГМ является прикладным следствием следующей леммы-гипотезы, выдвинутой Р. Д. Мухамедяровым два десятилетия назад: тепловое излучение несет память о своем происхождении; в тепловой энергии, излучаемой любым объектом, заключена информация о глубинных процессах, происходящих внутри объекта [1–4].

Энергетическая система Земля-Космос неравновесна. У поверхности Земли доля солнечной энергии составляет 99,98%, глубинной — 0,02%. В традиционных моделях принимается, что ниже нейтрального слоя мощностью всего лишь в первые десятки метров температурный режим уже полностью определяется восходящим эндогенным потоком. Это казалось бы очевидное утверждение неверно в геологическом масштабе времени. Обмен энергией с Космосом затрагивает гораздо более глубокие слои и определяется структурой геологической среды, ее динамикой

и термическими свойствами горных пород. Именно поэтому вычисленные путем послойной генерализации объемные модели поля теплового излучения в недрах получаются жестко согласованными с многозональным изображением поверхности Земли, удовлетворяют представлениям о диссипативных структурах в неравновесных открытых энергетических системах, хорошо увязываются с моделями, полученными другими геофизическими и геологическими методами.

К поверхности эндогенное тепло передается через горные породы посредством кондуктивной теплопроводности, конвекцией флюидами и излучением.

Кондуктивная теплопроводность определяется в минералах, обладающих электронной проводимостью (золото, железная руда, полиметаллы и др.), посредством диффузии свободных электронов, а в минералах, не обладающих электронной проводимостью, — колебаниями атомов кристаллической решетки.

Конвективная теплопроводность определяется в переносе тепловой энергии упругими колебаниями. Колебания передаются смежным молекулам, и энергия теплового движения передается от одного слоя к другому постепенно, что характеризует малую величину коэффициента теплопроводности флюидов.

Механизм излучения в полупрозрачных средах рассматривается в отдельной статье Р. Д. Мухамедярова.

Тепловое излучение, пройдя внутренние части нашей планеты по лемме Р. Д. Мухамедярова, запоминает информацию о блоково-разломной структуре горных пород, как будет показано далее. Посредством технологии МВТГМ можно будет расшифровать положение блоков через

Уровни геотермического зондирования аэрокосмических видеотепловизионных съемок

Уровень генерализации	Пространственное разрешение	Глубина проникновения (км) и масштаб по глубине	Масштаб по горизонтали
Космический			
Глобальный	800–6400 м	9-710 М 1:100000 М 1:500000	М 1:500000 М 1:2000000
Континентальный	90–1000 км	9-110 М 1:50000 М 1:250000	М 1:100000 М 1:1000000
Региональный	15–90 м	1-9 М 1:20000 М 1:100000	М 1:50000 М 1:200000
Локальный	15–60 м	0,4-6 М 1:10000 М 1:50000	М 1:20000 М 1:100000
Сверхлокальный	2–60 м	0,4-3 М 1:5000 М 1:40000	М 1:8000 М 1:60000
2. Авиационный (дирижабли, самолеты, вертолеты)			
Обзорный	2–20 м	0,2-2 М 1:1000 М 1:10000	М 1:4000 М 1:40000
Детальный	0,2–2 м	0,02-0,2 М 1:100 М 1:1000	М 1:400 М 1:400
Сверхдетальный	0,02–0,5 м	0,002-0,1 М 1:10 М 1:50	М 1:20 М 1:100

кондуктивно-контактную теплопроводность, а расположение зон разломов — зон проницаемости через конвективно-молекулярную теплопроводность.

Теплопроводность возрастает с увеличением плотности горных пород и зависит от степени газо-, водо- и нефтенасыщения, и эту структуру изменения с глубиной проникновения h_N можно отследить и показать.

В связи с тем, что видеотепловизоры, создаваемые в нашем институте и за рубежом, имеют различные пространственные, спектральные и радиометрические разрешения и устанавливаются на различные носители (спутники, самолеты, дирижабли), при последовательном увеличении высот носителей происходит естественная генерализация.

Объединение свойств естественной генерализации и МВТГМ позволяет расширить сферу предлагаемых услуг на два порядка и охватить весь спектр геолого-разведочных и геотехногенных задач во всех материках и регионах земного шара (таблица).

Алгоритмы МВТГМ нацелены на выявление и картографирование следующих новых нефтегазопроисловых факторов:

- генерализация ИК теплового поля — на селективное отображение блоково-

морфоструктурного строения (геодинамических блоков и граничных разрывов) по структурным этажам;

- эквипотенциальная термометрия — на выявление внутренних термодинамических неоднородностей блоковых морфоструктур;

- линеаризация (синтезирование трех-пяти ИК зон, улучшение пространственного разрешения и последующая эквипотенциальная термометрия) — на выделение зон сжатия, растяжения, разупрочнения и разуплотнения горных пород с лучшими коллекторскими свойствами, в состав которых входят и зоны флюидоперетоков и флюидонакопления структурного и неструктурного типов [3].

Опытными работами Института аэрокосмического приборостроения с применением методов видеотепловизионной генерализации Мухамедярова (МВТГМ) доказано, что дальний ИК-диапазон (7,5–13,5 мкм) позволяет зондировать глубинную структуру термодинамического поля; в результате практически реализуется геофизический эффект дистанционного зондирования. Конечными результатами обработки ИК-тепловых видеосцен являются:

- новые информационные показатели: прогнозные оценки, новые закономерности;

- геотермические аномалии: относительно «холодные» и «теплые» — оконтуренные как в плане, так и в разрезе;

- геодинамические аномалии: зоны сжатия и растяжения, влияющие на фильтрационные параметры — оконтуренные как в плане, так и в разрезе;

- аномалии водонасыщенности горных массивов;

- флюидопроницаемые зоны, флюидизированные разломы, «трубы», зоны водообмена, места нагрузки подземных вод, зоны дезинтеграции пород и малоамплитудных разрывов;

- направленность конвективных теплопоток — нисходящая, восходящая;

- структуры не только открытые, но и глубинные — это в основном блоковые и линейные морфоструктуры, картирование микроамплитудных блоковоразрывных структур, новейших деформаций большого радиуса кривизны, местных деформаций, разрывов, флексур, определяющих условия миграции и аккумуляции флюидов в продуктивных осадочных комплексах; детализация морфологии поднятий по перспективным горизонтам осадочного чехла; неотектоническая активность структур;

- гидродинамические связи блоков;

- горные массивы, различающиеся по теплопроводности, теплоемкости и тепловой инерции;

- изменчивость фильтрационно-коллекторских свойств горизонтов;

- нефтегазоперспективные термодинамические ситуации на поисковых площадях; составление многоуровневых срезов термодинамического поля плитного комплекса в помощь построению трехмерных геомиграционных моделей флюидных бассейнов и месторождений (флюидо-геодинамическая 3D модель); проектирование сейсморазведки, опорно-параметрического и поискового бурения на базе предварительных флюидогеодинамических моделей; обоснование заложения скважин на месторождениях;

- инженерно-геологические неоднородности;

- тепловой режим нефтепромыслового и промышленного оборудования; обнаружение утечек в нефте- и газопроводах, теплотрассах, водоводах; контроль за недропользованием.

На рис. 1 представлены исходное тепловое изображение г. Перми и его окрестностей, Верхнекамской гидростанции, река Кама с притоками р. Чусовая и р. Сытва, полученные с ЕТМ+ (США).

На рис. 2 представлено то же тепловое изображение, обработанное по технологии МВТГМ:

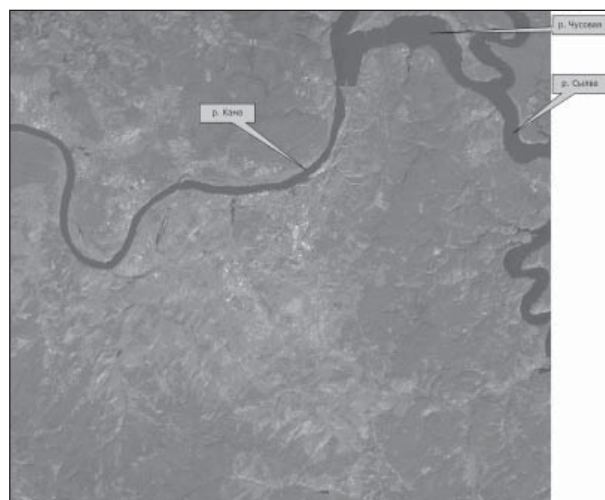


Рис. 1. Исходное космическое изображение г. Перми

алгоритм GS , что соответствует слою $N = 53$ и глубине проникновения $h = 1,6$ км. Обнаруженная разломная зона — зона проницаемости повторяет русло р. Камы, но находится восточнее и южнее на расстоянии 12–16 км от основной р. Камы и далее на юге от р. Камы на расстоянии 22–26 км образует новую зону проницаемости — зону подземной «реки». Эта зона имеет множество ответвлений, в частности, в районе Пермского нефтеперерабатывающего завода, где на расстоянии 2 км семь подземных потоков на глубинах от 11 до 14 м вытекают с территории завода в реку Пыж [3]. Три из них загрязнены нефтепродуктами.

Знание точного расположения подземных потоков в районах больших городских конгломераций дает две возможности:

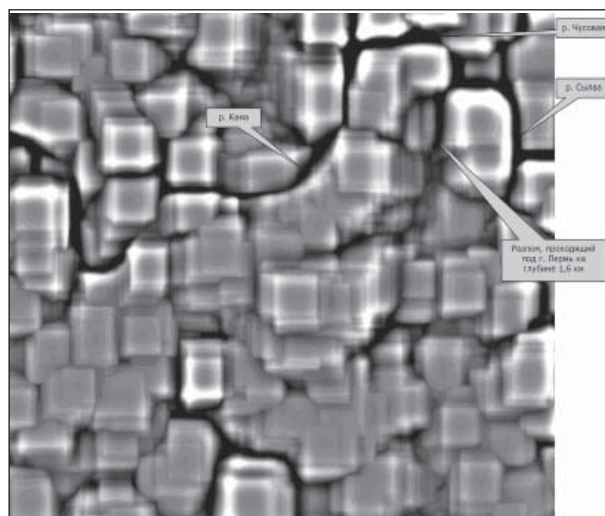


Рис. 2. Видеотепловизионное изображение г. Перми, обработанное по технологии МВТГМ. Эффективная глубина проникновения 1,6 км

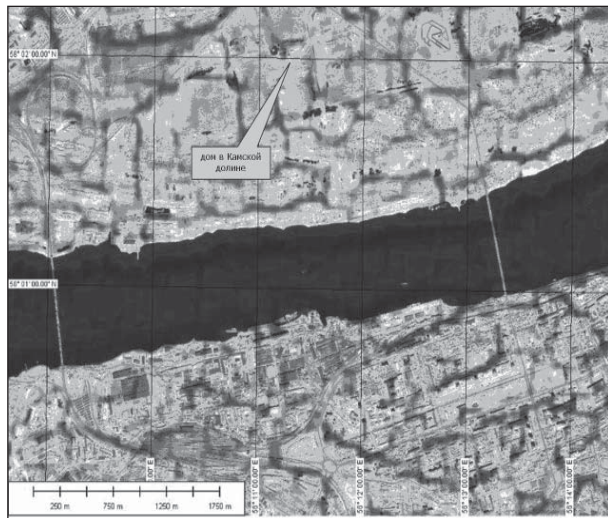


Рис. 3. Видеотепловизионное изображение центральной части г. Пермь, обработанное методом МВТГМ. Эффективная глубина проникновения 50 м

- не строить крупные промышленные объекты в зоне расположения подземной реки или в зоне разгрузки;
- получить качественно хорошую «живую» воду, близкую родниковой, если строить артезианские колодцы в зоне разгрузки этих подземных рек.

На рис. 3 представлено видеотепловизионное изображение центральной части г. Перми на глубине 50 м, обработанное по технологии

МВТГМ (алгоритм *GS*), с наложенным на него панхроматическим снимком «Биг Берда» (нулевой слой), что позволяет сразу увидеть, как разломные зоны — темные жирные линии — проходят через административные и жилые дома, через шоссе и железные дороги, через всю инженерную инфраструктуру города.

Выделение перспективных на углеводородное сырье зон и участков на локальном и региональном уровнях продемонстрировано нами в публикациях 2007–2008 гг. [5–7].

Были построены модели регионального теплового поля Земли, ее первой производной и модели 2,5D блоково-разрывных структур в теневом отображении вдоль профиля Токмовского свода, протяженностью 113 км с юга на север в пересечении Толвинского и Сергачского валов, в северной его части выделяется осевая зона Лысковского вала Нижегородской вершины.

Блоково-разделяющий прогиб двух вершин отображается в тепловом поле вполне отчетливо и однозначно, его борта сформированы разрывными нарушениями, а прослеживаемость отражающих площадок выявляется отчетливо.

Поднятия выделяется с 73 км и отображается на геотермическом профиле в виде обширной плосковершинной структуры. Находящийся здесь разлом имеет северное направление погружения от осадочного чехла до 20 км.

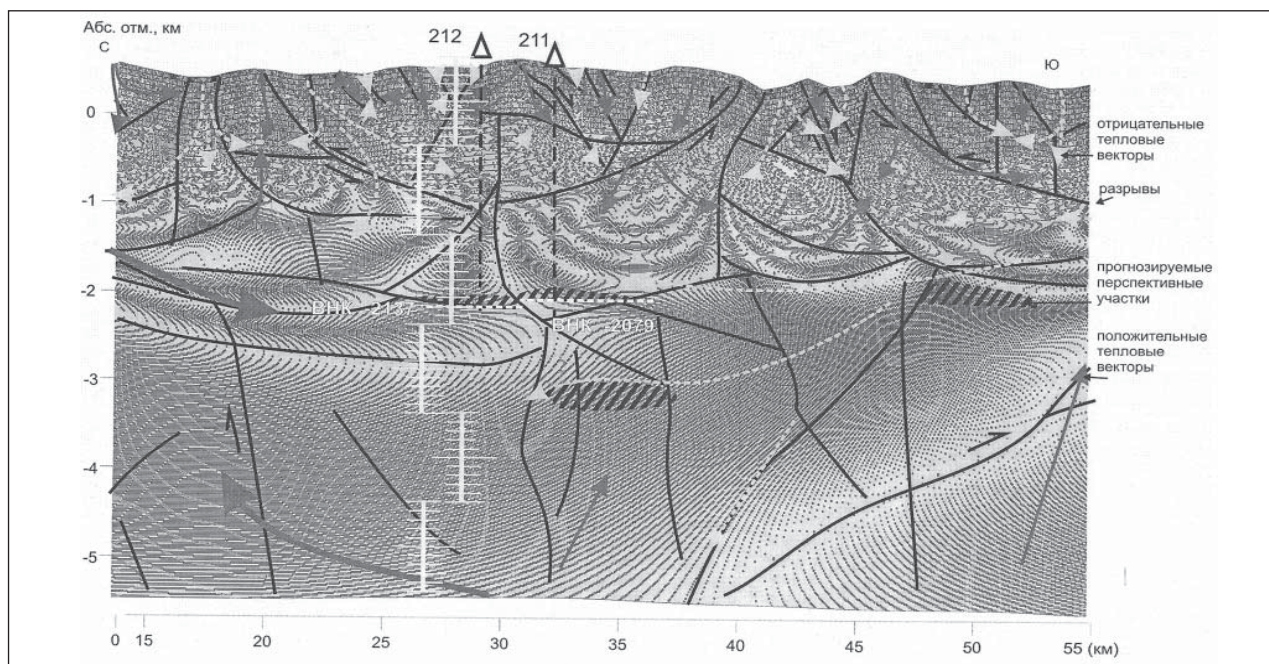


Рис. 4. Вертикальный разрез поля теплового излучения. Вторая производная. Куюмбинское месторождение нефти

В осадочном чехле наиболее интересный геологический результат состоит в выделении мощных низкотемпературных аномалий и их градиентных зон. Эти отложения перспективны с позиции нефтегазопроисловых работ, так как залегают относительно неглубоко, локализация углеводородов наиболее вероятно связана со структурным типом ловушек, то геотермические седловины и низкотемпературные карнизы являются перспективными объектами поисковых геофизических работ.

Как пример выделения участков с благоприятными для накопления углеводородов условиями здесь приводится на рис. 4 вертикальный разрез второй производной поля теплового излучения, через Курумбинское месторождение нефти в Восточной Сибири. Залежи в пересечениях скважинами 212 и 211 дали суточный дебит нефти от 100 до 300 м³/сут.

Не заменяя традиционные геофизические методы и контактную геотермию, видеотепловизионная генерализация показывает геологическую среду в новом ракурсе и выявляет некоторые ранее неизвестные ее особенности. По соотношению цены и пригодных для геоло-

гического осмысления данных метод не имеет себе равных.

На стадии региональных тектонических и минералогических исследований он должен предварять или сопровождать геофизические исследования по геотраверсам и входить в комплекс интерпретационных работ при переосмыслении старых геолого-геофизических данных.

На стадии средне- и крупномасштабных работ он должен предварять дорогостоящие полевые работы. Объектами изучения и поисков могут быть углеводородное сырье, пресные и минеральные воды, инфильтрационные месторождения урана, структуры, контролируемые месторождения алмазов, каменных солей, руд и других полезных ископаемых, места для создания подземных хранилищ газа в Российской Федерации, странах СНГ и дальнем зарубежье.

На стадии локальных инженерно-геологических исследований метод необходим как одна из составляющих научной основы для планирования и мониторинга мероприятий по использованию геологической среды для производственных нужд.

Литература

1. Мухамедьяров Р. Д., Тимофеев В. Н. О поляризационных характеристиках собственного излучения морской поверхности // Изв. АН СССР, сер. Физика атмосферы и океана. — 1981. — Т. 17. — № 11. — С. 1178–1183.
2. Мухамедьяров Р. Д. Теория и разработка оптико-электронных систем с симметричным входом. Докторская диссертация, 1991.
3. Патент РФ № 2086935. Способ измерения температуры.
4. Мухамедьяров Р. Д. Метод видеотепловизионной генерализации и полупрозрачность глубинных структур Земли // Доклад на Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в геологии и разработке углеводородов», 9–11 сентября 2009 г., Казань.
5. Туманов В. Р., Мухамедьяров Р. Д. Метод видеотепловизионной генерализации – одно из перспективных направлений исследований геологии углеводородов. — В кн. «Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов». — Казань: Фэн, 2007. — С. 580–585.
6. Туманов В. Р., Мухамедьяров Р. Р. Метод видеотепловизионной генерализации в геологоразведке. — В кн. «Тепловое поле Земли и методы его изучения. — М.: РИО РГГРУ, 2008. — С. 250–256.
7. Мухамедьяров Р. Д. Метод видеотепловизионной генерализации аэрокосмических съемок для решения фундаментальной геофизической задачи построения геоструктуры Земли в глубины от десятков метров до 120 км // Перспективные направления и механизмы региональной интеграции стран ЕвразЭС. Сборник докладов, 15–16 мая 2008 г., г. Москва. — С. 27–33.

R. D. Mukhamedyarov

Video-Thermal-Imagery Generalization Method and its Geo-industrial Significance

The method of space and aerial survey in infra-red range thermal-imagery data processing is described. Video-thermal-imagery survey is a part of geothermal study, which combines physical methods of Earth natural thermal field investigation. The essence of the method concerned is what thermal radiation has a memory of its foundation; the thermal energy, radiated from any subject, has information about deep processes, which take place inside the subject.

Key words: radiometers and thermal imaging devices, method thermal-imagery data in infra-red range processing, video-thermal-imagery survey, geothermal study.

Определение гравитационного влияния от изменения масс в пластах, возникающих при эксплуатации подземных хранилищ газа

С. А. Серкеров, И. И. Полин, А. В. Сорокин
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,
ЗАО «Гравиразведка», г. Москва

В работе рассмотрена методика определения значений гравитационного поля, связанного с изменением плотности пластовой воды и водонасыщенных глинистых пород в горизонтах подземного хранения газа, под влиянием изменения давления в процессе эксплуатации ПХГ, а также значений гравитационного поля, вызванных изменением массы газа при закачке и отборе из пластов его хранения.

На примере Щелковского подземного хранилища газа по реальным данным закачки и отбора газа за сезон 1996–1997 гг. определены изменения силы тяжести, связанные с изменениями массы газа в процессе эксплуатации ПХГ. Показано, что эти изменения могут достигать величины 0,07 мГал.

Ключевые слова: подземное хранение газа, мониторинг эксплуатации ПХГ и нефтегазовых месторождений, гравитационное поле, гравиметрический метод, геофизический контроль

В последние годы значительно возросла точность гравиметрической аппаратуры. В связи с этим стало возможным получать более надежные и достоверные сведения при гравиметрическом контроле за разработкой месторождений нефти и газа и контроле за эксплуатацией подземных хранилищ газа (ПХГ). Поэтому гравиметрический метод при мониторинге стал в настоящее время одним из основных методов геофизического контроля. Это связано еще и с тем, что он является одним из самых малозатратных и мобильных. Только он дает непрерывные данные наблюдений на дневной поверхности, в том числе в точках, совмещенных с эксплуатационными скважинами, и в межскважинном пространстве.

Повторные гравиметрические измерения на эксплуатируемых нефтегазовых месторождениях начали проводить еще с 1959 г, но только в последние годы разработаны наиболее полная методика проведения этих работ и технологии обработки, анализа и интерпретации получаемых результатов. Это также способствует широкому применению гравиметрического метода контроля при разработке нефтегазовых месторождений и эксплуатации ПХГ.

В данной работе рассматриваются вопросы определения гравитационных влияний, связанных с изменениями массы газа, а также с изменением плотности пластовой воды и водонасыщенных глинистых пород, вызываемых изменениями давления при закачке или отборе природного газа из ПХГ.

При эксплуатации ПХГ в процессе закачки или отбора газа меняется давление в пластах,

вследствие чего происходит сжатие или расширение пластовых флюидов. Плотность капельной жидкости (нефти, воды) в пластах меняется по закону [1, 2]:

$$\rho = \rho_0 \exp[(\beta_{\text{ж}}(P - P_0))], \quad (1)$$

где P и P_0 — текущее и начальное значения давления в пласте; $\beta_{\text{ж}}$ — коэффициент объемного сжатия; ρ_0 — начальное значение плотности жидкости.

При малых значениях перепада давления показатель степени в формуле (1) является малой величиной. Поэтому, разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами ряда, получим линейную зависимость плотности от давления

$$\rho = \rho_0 (1 + \beta_{\text{ж}} \Delta P), \quad (2)$$

где $\Delta P = (P - P_0)$ — перепад давления.

Изменение плотности флюида под воздействием изменения давления для равенств (1) и (2) можно определить из следующих выражений:

$$\Delta \rho = \rho - \rho_0 = \rho_0 [\exp(\beta_{\text{ж}} \Delta P) - 1], \quad (3)$$

$$\Delta \rho = \rho_0 \beta_{\text{ж}} \Delta P. \quad (4)$$

Анализ выражений (3) и (4) показывает, что результаты расчетов по ним почти совпадают друг с другом при значениях давления до 40–50 МПа. Поэтому на практике можно пользоваться более простым равенством (4).

Изменение поля силы тяжести, связанное с изменением плотности пластовой воды, можно аппроксимировать влиянием бесконечной горизонтальной материальной полосы [3, 4]:

$$V_z(x) = 2G\mu \left(\arctg \frac{x+L}{h} - \arctg \frac{x-l}{h} \right), \quad (5)$$

где G — гравитационная постоянная; L — половина ширины полосы; h — глубина ее залегания и μ — поверхностная плотность:

$$\mu = \Delta\rho\Delta h, \quad (6)$$

где $\Delta\rho$ — величина изменения плотности воды в пласте; Δh — суммарная мощность водоносных слоев пласта в интервале изменения давления.

Максимальное значение аномалии получим из равенства (5), используя выражения (4) и (6):

$$V_z(0) = 4G\rho_0\beta_{*}\Delta h\Delta P\arctg \frac{L}{h}V_z(0). \quad (7)$$

Коэффициент объемного сжатия пластовых вод составляет [1]

$$\beta_0 = (2,7 \dots 5) \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}.$$

Принимая для воды $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$ и $\beta_{*} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$, найдем

$$V_z(0) = 10,67 \cdot 10^{-6} \Delta h \Delta P \arctg \frac{L}{h}. \quad (8)$$

Здесь, чтобы получить V_z в миллигалах, нужно брать Δh в метрах, а ΔP — в мегапаскалях.

Выражение (7) определяет максимальное значение гравитационной аномалии, вызванной изменением плотности воды в пласте, в зависимости от изменения давления на величину ΔP .

Если суммарная мощность водоносных пластов составляет 100 м, а перепад давления $\Delta P = 3 \text{ МПа}$, то из равенства (8) получим

$$V_z(0) = 3,2 \arctg \frac{L}{h}, \text{ мкГал}. \quad (9)$$

Оценим зависимость этого выражения от глубины залегания, принимая, что половина ширины пласта $L = 2 \text{ км}$. Полученные значения приведены в табл. 1.

Отсюда видно, что при выбранных параметрах изменение гравитационного поля может достигать значения 5,02 мкГал, которое можно измерить и учесть.

Табл. 1. Гравитационное поле, связанное с изменением плотности пластовой воды

h , км	$V_z(0)$, мкГал
0	5,02
0,1	4,87
0,5	4,23
1	3,55
2	2,50
3	1,89
5	1,22

На рисунке проиллюстрированы максимальные значения вариации силы тяжести, полученные из выражения (9) при $L = 2 \text{ км}$ в зависимости от h (рисунок, а), и при $h = 1 \text{ км}$ в зависимости от значений L (рисунок, б).

Из рисунка видно, что при увеличении h значения поля уменьшаются, начиная со значения 5,02. На бесконечности получим ноль. При увеличении L значения поля увеличиваются, начиная с нуля. На бесконечности кривая стремится к значению 5,02. Максимальная степень увеличения наблюдается при значениях L меньше 1,5; при больших значениях L кривая увеличивается медленнее и влияние изменения ширины полосы сказывается не так сильно.

При снижении пластового давления плотность флюида уменьшается из-за увеличения его объема, поэтому получаемые значения гравитационного поля являются отрицательными. При закачке газа давление в пласте увеличивается, плотность воды также увеличивается, и поэтому получаемые значения гравитационного поля будут положительными. Отсюда следует, что вариации поля силы тяжести, связанные с изменением плотности пластовой воды при закачке и отборе газа из ПХГ будут иметь колебательный характер. Максимальное значение гравитационного поля при этом может достигать 5 мкГал. Если давление изменится на 6 МПа, то приведенные в таблице значения силы тяжести также увеличатся в 2 раза, и его максимальное значение достигнет 10 мкГал.

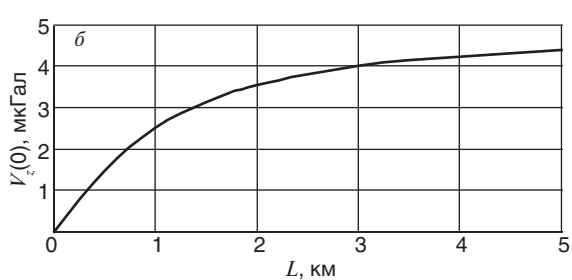
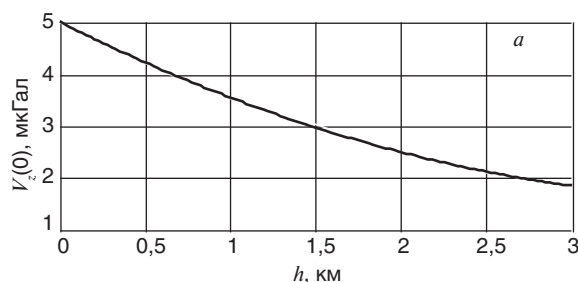


График изменения гравитационного поля в зависимости от изменения h (а) и L (б)

Изменение гравитационного поля, связанное с изменением плотности водонасыщенных глинистых пород

Рассмотрим изменение плотности водонасыщенных осадочных пород из-за уменьшения их пористости при снижении пластового давления. Предположим, что в зависимости от изменения давления пористость породы меняется по линейному закону [1–3]:

$$m = m_0 + \beta_c (P - P_0), \quad (10)$$

где m_0 — коэффициент пористости, соответствующий давлению P_0 ; β_c — коэффициент объемной упругости пласта (наиболее вероятные значения β_c составляют $(0,3-2) \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$).

Изменение коэффициента пористости при изменении давления от величины P_0 до P составит

$$\Delta m = m - m_0 = \beta_c (P - P_0). \quad (11)$$

От изменения пористости перейдем к изменению плотности. Плотность водонасыщенных пород определяется формулой

$$\sigma_n = (1 - m)\sigma + m\rho_v = \sigma - m(\sigma - \rho_v),$$

где σ — плотность твердой фазы породы, а ρ_v — плотность пластовой воды.

Отсюда изменение плотности породы из-за наличия в ней насыщенных водой пор можно определить из выражения

$$\Delta\sigma = \sigma_n - \sigma = -m(\sigma - \rho_v). \quad (12)$$

Изменению коэффициента пористости на величину Δm будет соответствовать изменение плотности

$$\delta\Delta\sigma = -(\sigma - \rho_v)\Delta m. \quad (13)$$

Знак минус в этой формуле указывает на то, что с увеличением пористости увеличивается доля жидкой фазы в пласте, что приводит к уменьшению плотности. Подставляя сюда Δm из равенства (11), получим

$$\delta\Delta\sigma = (\sigma - \rho_v)\beta_c\Delta P, \quad (14)$$

где $\Delta P = P - P_0$.

Эта формула выражает изменение плотности, вызванное изменением пористости вследствие изменения пластового давления.

Оценим гравитационное влияние, связанное с изменением пористости пород в пластах вследствие изменения давления. Такую оценку можно произвести также по формуле (5) с учетом выражения (14). При этом поверхностная плотность

$$\mu = \delta\Delta\sigma \cdot \Delta h = (\sigma - \rho_v)\Delta h\Delta P. \quad (15)$$

С учетом (15) при $x = 0$ получим

$$V_z(0) = 4G(\sigma - \rho_v)\beta_c\Delta h \cdot \Delta P \arctg \frac{L}{h}. \quad (16)$$

При $\sigma = 2,3 \text{ г/см}^3$, $\rho_v = 1 \text{ г/см}^3$ и $\beta_c = 1 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$

$$V_z(0) = 3,47 \cdot 10^{-6} \Delta h \Delta P \cdot \arctg \frac{L}{h}. \quad (17)$$

Здесь, если Δh берем в метрах, а изменение давления ΔP — в мегапаскалях, то результат получим в миллигалах. При общей суммарной мощности водонасыщенных пород $\Delta h = 100 \text{ м}$ и $\Delta P = 42 \text{ МПа}$ имеем

$$V_z(0) = 1,04 \cdot \arctg \frac{L}{h} \text{ мкГал}. \quad (18)$$

Полученные по этой формуле значения гравитационного поля при $L = 2 \text{ км}$ приведены в табл. 2.

Таким образом, максимальный гравитационный эффект, связанный, изменением плотности глинистых пород, может достигать вполне ощутимых величин — 0,02 мГал. При снижении пластового давления происходит уменьшение пористости водонасыщенных глинистых пород из-за уменьшения их порового пространства, что приводит к увеличению их плотности и, следовательно, к уплотнению. Поэтому получаемый эффект будет положительным.

Так как изменение давления при закачке и отборе газа происходит с разными знаками, то общая картина изменения гравитационного поля будет иметь колебательный характер.

В рассмотренном выше примере в качестве мощности глинистых пород взята величина $\Delta h = 100 \text{ м}$. На практике эта величина может быть в несколько раз больше. Во столько же раз увеличится и гравитационное влияние, связанное с уплотнением глинистых пород.

Рассмотренные гравитационные эффекты, связанные с изменением плотности водонасыщенных глинистых пород и изменением плотности пластового флюида, происходят одновременно, но с разными знаками. Поэтому они частично компенсируют друг друга. При этом влияние изменения плотности глинистых пород значительно меньше, чем эффект, связанный с изменением плотности пластовой воды. В суммарном грави-

Табл. 2. Гравитационное поле, связанное с изменением плотности глинистых пород

h , км	$V_z(0)$, мкГал
0	1,63
0,1	1,58
0,5	1,37
1	1,15
2	0,81
3	0,64
5	0,40

тационном поле преобладает влияние изменения плотности пластовой воды.

Оценка гравитационного влияния изменений массы газа

В подземных хранилищах при закачке и отборе меняется масса газа в пластах, что приводит к изменению гравитационного поля на дневной поверхности.

Гравитационное влияние массы газа в пластах ПХГ можно оценить различными способами с применением различных модельных источников, аппроксимирующих полость хранения газа. Форма источников имеет важнейшее значение, и ее нужно специально подбирать для достижения необходимой точности. Особенно это важно при неглубоком залегании исследуемых объектов. При малых размерах полости нахождения газа и при относительно больших глубинах форма источников поля будет сказываться не очень сильно.

Трехмерные валообразные поднятия платформенного типа можно аппроксимировать усеченным вертикальным круговым цилиндром небольшой мощности или горизонтальным материальным диском. К таким моделям можно отнести и Щелковское поднятие. Основными горизонтами, в которых хранят газ Щелковского ПХГ, являются нижнещигровский горизонт на глубине 870 м и ряжский горизонт на глубине 1156–1200 м. Нижнещигровский горизонт содержит несколько пачек глинистых прослоек. Верхний объект для хранения газа имеет мощность 10–15 м, среднее значение открытой пористости составляет 0,28, а средний радиус газовой контактной зоны можно принять равным 1,2 км.

Оценим гравитационное влияние, связанное с изменением массы газа в пластах Щелковского ПХГ. При этом газовую полость верхнего горизонта хранения аппроксимируем двумя различными модельными источниками. Первый — вертикальный круговой цилиндр с глубиной залегания верхней и нижней границы $h_1 = 0,87$ км и $h_2 = 0,885$ км, соответственно; вертикальная мощность $\Delta h = h_2 - h_1 = 15$ м, радиусы оснований $r = 1,2$ км. Второй — горизонтальный материальный диск радиусом $r = 1,2$ км, залегающий на глубине $h = (h_1 + h_2)/2 = 0,877$ км.

Значения силы притяжения, вызванные влиянием массы газа в точке над центром указанных модельных тел, можно определить по следующим формулам [3, 4].

Для вертикального кругового цилиндра радиуса r

$$V_z(0) = 2\pi G \sigma \left(h_2 - h_1 - \sqrt{h_2^2 + r^2} + \sqrt{h_1^2 + r^2} \right), \quad (19)$$

где σ — плотность газа в пласте.

Для горизонтального материального кругового диска

$$V_z(0) = 2\pi G \mu \left(1 - \frac{h}{\sqrt{r^2 + h^2}} \right), \quad (20)$$

где $\mu = \sigma \Delta h$ — поверхностная плотность диска.

Обозначим массу газа, закачиваемого в пласт или отбираемого из него, через M (тыс. т). Тогда по приведенным выше параметрам получим следующие выражения для определения максимальных значений силы притяжения в зависимости от изменений массы газа.

Для вертикального кругового цилиндра

$$V_z(0) = \frac{M}{263,5}, \quad (21)$$

где учтено, что плотность газа

$$\sigma = \frac{M}{V} = \frac{M}{\pi r^2 \Delta h}. \quad (22)$$

Для горизонтального материального диска при

$$\mu = \sigma \Delta h \text{ и } \sigma = \frac{M}{V} = \frac{M}{\pi r^2 \Delta h}$$

получим

$$V_z(0) = \frac{M}{263,5}, \quad (23)$$

В формулах (21) и (22), если M берется в тыс. т, значение $V_z(0)$ получается в микрогалах. В пределах погрешности результаты вычислений по этим формулам полностью идентичны друг другу, поэтому можно пользоваться более простой формулой (20). Подставляя значения постоянных, ее можно переписать в следующем виде:

$$V_z(0) = \frac{M}{108} \left(\frac{h}{\sqrt{h^2 + 1,44}} \right). \quad (24)$$

Ниже в табл. 3 приведены значения гравитационного поля, полученные по формуле (24), для различных глубин залегания h .

В сезоне 1996–1997 гг. реальные значения массы газа, закачанного в нижнещигровский горизонт Щелковского ПХГ, составляли 1700–2300 тыс. т [2].

Из данных табл. 3 видно, что при значениях $h = (0,8...1)$ км, которые соответствуют реальным условиям Щелковского ПХГ, гравитационный эффект от изменения массы газа при $M = 1700...2300$ тыс. т. может составлять от 6–7 до 8–9 мкГал.

Нижний объект хранения газа Щелковского ПХГ — ряжский горизонт — находится на глубине 1156–1200 м. Примем для него $h = 1170$ м,

Табл. 3. Гравитационное влияние материального горизонтального диска при $r = 1,2$ км

№ п/п	Масса газа M , тыс.т	Значения силы тяжести $V_z(0)$ (мкГал)				
		$h = 0,5$ км	$h = 0,8$ км	$h = 1$ км	$h = 1,5$ км	$h = 2$ км
1	1400	7,97	5,77	4,66	2,84	185
2	1500	8,54	6,18	5,00	3,04	1,98
3	1600	9,11	6,59	5,33	3,25	2,11
4	1700	9,68	7,00	5,66	3,45	2,24
5	1800	10,25	7,42	6,00	3,65	2,86
6	1900	10,82	7,83	6,33	3,86	2,38
7	2000	11,39	8,24	6,66	4,06	2,64
8	2100	11,96	8,65	7,00	4,26	2,77
9	2200	12,53	9,06	7,33	4,47	2,90
10	2300	13,10	9,48	7,66	4,67	3,04
11	2400	13,66	9,98	8,60	4,87	3,17
12	2500	14,24	10,30	8,93	5,08	3,30

$r = 1,2$ км, $\Delta h = 13$ м. Если M брать в тыс. т, то по формуле (20) получим

$$V_z(0) = \frac{M}{358} \text{ мкГал}, \quad (25)$$

При $M = 1500$ тыс. т и 2000 тыс. т из равенства (25) получим, соответственно, значения $4,2$ и $5,6$ мкГал. Прибавляя эти значения к тем, что мы получили из выражения (23) для нижнецигровского горизонта при тех же значениях M , найдем суммарное гравитационное влияние, вызванное массой газа, закачанного или отобранного одновременно из нижнецигровского и ряжского горизонтов ПХГ, — $9,9$ и $13,2$ мкГал, соответственно. Эти значения являются вполне заметными для современной гравиметрической аппаратуры. Следует также отметить, что при закачке гравитационный эффект является положительным, а при заборе газа — отрицательным.

Оценим предельные значения изменений суммарной массы газа, которые могут быть зафиксированы современной высокоточной гравиметрической аппаратурой, точность которой примем равной 1 мкГал. Для этого воспользуемся равенствами (23) и (25). Изменение поля силы тяжести в 1 микрогал произойдет, если масса газа в нижнецигровском горизонте изменится на 263 тыс. т или в ряжском горизонте — на 358 тыс. т. Суммарный гравитационный эффект массы газа в обоих горизонтах (M_1 и M_2) будет равен 1 микрогалу, если

$$1,36M_1 + M_2 = 358 \text{ тыс. т.} \quad (26)$$

Например, если $M_1 = 150$ тыс. т, то $M_2 = 154$ тыс. т.

Из равенств (21), (23) и (25) видно, что максимальные значения силы притяжения прямо пропорциональны массе газа. Но на практике из-за влияния процессов фильтрации в пластах мак-

симальные значения силы тяжести при закачке будут наблюдаться с некоторым запаздыванием во времени от соответствующих им изменений массы газа. Поэтому при установлении связей между значениями силы тяжести и массой газа необходимо учитывать это запаздывание.

Причиной запаздывания изменений силы тяжести во времени является неравномерное распределение движущегося в пластах газа относительно центра полости хранения в первые моменты закачки или отбора. Это связано с тем, что при фильтрации газ двигается в пластах по отдельным каналам неравномерно. Для равномерного его распределения вокруг центра полости нужно некоторое время.

Зависимость между значениями силы тяжести и массой газа можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{A} \int_{t_0}^t q(t) dt = V_z(t - t_3), \quad (27)$$

$$Q(t) = \int_{t_0}^t q(t) dt,$$

где t_0 — время начала закачки или отбора газа; t — текущее время наблюдений; t_3 — время запаздывания экстремума изменений силы тяжести относительно изменений массы газа; $q(t)$ — массовый расход газа в момент времени t ; $Q(t)$ — масса газа, закачанного или отобранного из пласта за промежуток времени от t_0 до t_3 ; A — число, зависящее от глубины залегания и формы полости хранения газа; например, в формулах (21), (23) и (25) A равно, соответственно, $263,5$, $263,2$ и 358 .

Данные табл. 3 относятся к закачке или отбору газа за короткие промежутки времени:

$$\Delta t_i = t_{i+1} - t_i,$$

где i — номер строки в табл. 3.

Полное время закачки газа, соответствующее одному сезону закачки в нижнещигровский горизонт, определяется строками с номерами от 4 до 10 включительно. Поэтому

$$t - t_0 = \sum_{i=4}^{10} \Delta t_i.$$

За это время масса закачанного газа

$$M = Q(t) = \sum_{i=4}^{10} M_i = 14000 \text{ тыс т.}$$

Если такая масса газа закачана в нижнещигровский горизонт Щелковского ПХГ на глубину $h = 0,87$ км, то по формуле (24) изменение силы тяжести за сезон составит

$$V_z(0) = \frac{M}{261,5} = \frac{14000}{261,5} = 53,5 \text{ мкГал.} \quad (28)$$

Если считать, что за это время в нижележащий ряжский горизонт закачано в 2 раза меньше газа, то по формуле (25) получим

$$V_z(0) = \frac{7000}{358} = 19,6 \text{ мкГал.} \quad (29)$$

Полное изменение силы тяжести при закачке составит 73,1 мГал. При полной откачке газа из обоих горизонтов сила тяжести должна уменьшиться на столько же. Но, как правило, полной откачки газа из ПХГ не происходит. Некоторая его часть всегда остается в рабочем пласте (буферный газ) или теряется, перетекая в другие нерабочие горизонты. Поэтому сила тяжести уменьшится не на 73,1 мГал, а несколько меньше.

Коэффициент $M/108$ в формуле (24) получен при условии конденсации газа на поверхности диска с площадью πr^2 , где $r = 1,2$ км — радиус

диска. На самом деле, площадь, ограниченная контуром ГВК Щелковского ПХГ, имеет продолговатую форму. Ее средние размеры: вкрест простирания структуры $2l = 2,4$ км; по простиранию — $2b = 5,2$ км. Поэтому площадь конденсации массы газа может равняться площади прямоугольника

$$(2l)(2b) = 4lb = 12,48 \text{ км}^2.$$

С учетом этого коэффициент перед скобкой в формуле (24) станет равным $M/298$. Это приведет к уменьшению расчетных значений вариаций силы тяжести в 2,76 раз. Соответственно, числа в знаменателях выражений (28) и (29) станут равными 722 и 988. Тогда полное изменение силы тяжести за сезон закачки газа в нижнещигровский и ряжский горизонты Щелковского ПХГ составит

$$V_z(0) = \frac{14000}{722} + \frac{7000}{358} = 19,39 + 7,08 = 26,48 \text{ мкГал,}$$

что также является достаточно ощутимой величиной.

Полученные в данной работе результаты можно будет использовать при решении различных задач — в первую очередь при мониторинге процесса эксплуатации ПХГ с целью определения положения границы ГВК и направлений утечки газа. Их можно также использовать при мониторинге эксплуатации нефтегазовых месторождений, в частности с целью контроля обводнения скважин, а также для определения зон возможных проседаний слоев геологического разреза и при решении некоторых других задач.

Литература

1. Басниев К. С., Дмитриев Н. М., Розенберг Г. Д. Нефтегазовая гидромеханика. — М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005. — 554 с.
2. Лурье М. В. Механика подземного хранения газа в водоносных пластах. — М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2001. — 350 с.
3. Серкерев С. А. Гравиразведка и магниторазведка в нефтегазовом деле. — М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2001. — 512 с.
4. Серкерев С. А. Гравиразведка и магниторазведка. — М.: Недра, 1999. — 437 с.

S. A. Serkerov, I. I. Polyn and A. V. Sorokin

Determination of Gravitational Influence of Mass Variation in Formations while Underground Gas Storage Exploitation

The work deals with the method for determination of gravitational influence, connected with formation water and water-saturated argillaceous rock density variation in underground gas storage (UGS) rocks under the influence of pressure variation at UGS exploitation and also the value of gravity field determination, connected with gas mass variation at injection and withdrawal from storage rock.

As an example, using real data of gas injection and withdrawal at the period from 1996 to 1997 year of Scholcovo UGS the variations of gravity force, connected with gas mass change at UGS exploitation, were determined. It was presented, that the variations concerned can amount up to 0,07 μgal .

Key words: *underground gas storage, underground gas storage exploitation monitoring, oil and gas fields monitoring, gravity force, gravity method, geophysical control.*

Полисахаридная жидкость глушения и промывки скважин

М. А. Силин, Л. А. Магадова, С. А. Низова,
В. Н. Мариненко, Д. Ю. Мельник
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Для щадящего глушения скважин разработана полисахаридная жидкость глушения. Она представляет собой полисахаридный водный гель на основе комплекса гелирующего «Химеко-В». Гель термостабилен до температуры пласта 95°C, имеет низкую вязкость, что важно для бесперебойной работы ЭЦН, отличается малой фильтрацией, фильтрат обладает низким межфазным натяжением, что способствует притоку нефти в скважину. В качестве водной основы для ПСЖГ используются растворы солей одновалентных катионов: хлорида калия или натрия плотностью до 1180 кг/м³. Разработан состав полисахаридной жидкости глушения и промывки скважин, обладающий эффективной отмывающей способностью от асфальто-смоло-парафиновых отложений.

Ключевые слова: коллекторские свойства призабойной зоны пласта, кольтматация зоны фильтрации скважины, глушение скважины, асфальто-смоло-парафиновые отложения, промывка скважин, полисахаридная жидкость глушения и промывки скважин, моющее поверхностно-активное вещество

Эффективность эксплуатации добывающих скважин зависит от применяемых составов жидкостей глушения. Как известно, жидкости глушения делятся на два класса: составы на водной основе и составы на углеводородной основе. К первым относятся растворы минеральных солей, прямые эмульсии, глинистые растворы, растворы на полимерной основе, системы с конденсированной твердой фазой (гидрогели), и пены, ко вторым — гидрофобные эмульсии, известково-битумные растворы, загущенная нефть.

Поскольку в настоящее время большинство месторождений отечественной нефтегазовой отрасли находится в поздней стадии разработки, проблема глушения скважин становится особенно актуальной. Так, при глушении скважин водно-солевыми растворами коэффициент продуктивности снижается на 10–20%, а выход скважины на режим может затянуться на месяц и более. Применение растворов на углеводородной основе требует высокой культуры производства от исполнителя работ, особенно в вопросах обеспечения экологических норм.

С целью ускорения освоения скважины после ремонта, дополнительного отбора нефти и снижения обводненности скважинной продукции необходим научно обоснованный выбор жидкости глушения. В настоящее время к жидкостям глушения предъявляются следующие требования:

- плотность раствора должна обеспечивать создание противодавления на продуктивный пласт, но не превышать расчетного значения;

- жидкость для глушения скважин должна быть химически инертна к горным породам, составляющим коллектор, совместима с пластовыми флюидами, должна исключать необратимую кольтматацию пор пласта твердыми частицами;

- фильтрат жидкости глушения должен обладать ингибирующим действием на глинистые частицы, предотвращая их набухание при любом значении pH пластовой воды;

- жидкость глушения не должна образовывать водных барьеров и должна способствовать гидрофобизации поверхности коллектора и снижению капиллярных давлений в порах пласта за счет уменьшения межфазного натяжения на границе раздела фаз «жидкость глушения — пластовый флюид»;

- жидкость глушения не должна образовывать стойких водонефтяных эмульсий первого и второго рода.

Известен удачный опыт применения полисахаридной жидкости глушения (ПСЖГ) в скважинах с пластовыми температурами до 95°C и проницаемостью до 500 мД, а также в условиях аномально низкого пластового давления (перепад давления до 8,0 МПа)*.

ПСЖГ представляет собой полисахаридный водный гель на основе комплекса гелирующего «Химеко-В». Гель термостабилен до температуры пласта 95°C, имеет низкую вязкость, что важно для бесперебойной работы ЭЦН, отличается малой фильтрацией, фильтрат обладает низким

* Курятников Е., Савастеев В., Рахимов Н. и др. Опыт применения комплекса «Химеко-В» в технологиях ГРП и глушения скважин // Технологии ТЭК. — 2004. — №2. — С. 2–3.

Табл. 1. Показатели свойств ПСЖГ и приборы для их измерения

Показатели свойств	Пределы изменения	Приборы
Плотность, кг/м ³	1000–1180	ВПР-1
Вязкость условная при истечении 100 мл из 200 мл, с	5–30	ВБР-1
Показатель фильтрации, 20°C, мл/30 мин	0–0,5	ВМ-6

межфазным натяжением, что способствует притоку нефти в скважину.

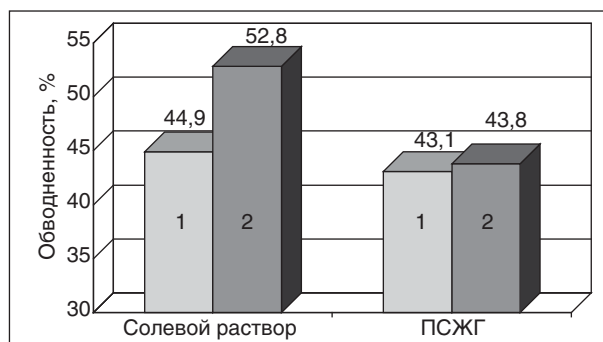
Пределы возможного изменения показателей свойств жидкости глушения ПСЖГ приведены в табл. 1.

В качестве водной основы для ПСЖГ используются растворы солей одновалентных катионов: хлорида калия или натрия плотностью до 1180 кг/м³.

Результаты работ по глушению, проведенных на месторождениях ООО «РН-Пурнефтегаз», показали высокую эффективность применения ПСЖГ в добывающих скважинах, вскрывающих водочувствительные пласты с температурой до 95°C (табл. 2, рисунок).

Однако использование жидкостей глушения, не оказывающих отрицательного влияния на коллекторские свойства призабойной зоны пласта в период проведения подземных ремонтов, ещё не означает, что при эксплуатации продуктивных пластов будут обеспечены стабильные темпы добычи нефти.

Одной из главных причин постоянного снижения производительности скважин в период их эксплуатации является естественная коагуляция зоны фильтрации скважины адсорбционными отложениями, состоящими из мелкодисперсных частиц асфальтенов, смолистых веществ, кристаллов парафина (АСПО) и других поверхностно-активных органических соединений нефти. Кроме того, существенное



Изменение обводненности скважинной продукции в ООО «РН-Пурнефтегаз» после глушения водно-солевым раствором и ПСЖГ в 2003 г.: 1 — до ремонта; 2 — после ремонта

негативное влияние на производительность скважин оказывает отложение АСПО на поверхности подземного нефтедобывающего оборудования.

Проблема борьбы с АСПО в нефтяной промышленности наиболее успешно решается с применением растворителей. Существенным недостатком всех традиционных углеводородных растворителей является отсутствие способности удерживать диспергированные частицы АСПО в своем объеме. Очевидно, что при статическом процессе обработки скважины жидкость промывки должна обладать структурными, тиксотропными свойствами.

С целью поддержания постоянных темпов добычи нефти и газа в процессе эксплуатации скважин необходимо применять технологические жидкости, позволяющие решать несколько задач одновременно. Так, если при глушении скважины, на которой проводится ремонт, применять жидкость, обладающую одновременно свойствами задавочной жидкости (с регулируемой плотностью, вязкостью, статическим напряжением сдвига) и способностью растворять парафинистые и асфальтосмолистые отложения, то операцию обработки призабойной зоны можно совместить с подземным ремонтом.

Табл. 2. Результаты глушения ПСЖГ в ООО «РН-Пурнефтегаз» в 2003 г.

Месяц	Количество ремонтов	Объем ПСЖГ, м ³	До ремонта			После ремонта			Дополнительно добыто		ВНР, сред. кол-во дней
			$Q_{ж'}$, м ³ /сут	$Q_{н'}$, т/сут	Ср.% вод на 1 скв.	$Q_{ж'}$, м ³ /сут	$Q_{н'}$, т/сут	Ср.% вод на 1 скв.	$Q_{ж'}$, м ³ /сут	$Q_{н'}$, т/сут	
Июнь	4	26	86	48	44	97	53	45	11	5	2,3
Июль	37	206	899	396	56	1016	488	52	117	92	3,4
Август	32	201	1024	737	28	1157	787	32	133	50	1,3
Сентябрь	61	354	2135	1213	43	2413	1357	44	278	144	2,8
Октябрь	25	213	975	543	44	1102	590	46	127	47	2,1
Итого	159	1000	5119	2937		5784	3275		665	338	
Среднее на 1 скв.		5,0	32,2	18,5	43,1	36,4	20,6	43,8	4,2	2,1	2,2

Табл. 3. Физико-химические свойства ПСЖГП в сравнении с ПСЖГ

Состав	Объем фильтрата при 80°C, мл/30 мин	Стабильность при 80°C в течение 10 сут	Отмывающая способность, %
ПСЖГ	12	Разрушения нет	0
ПСЖГП	10	Разрушения нет	99,5

Сотрудниками Института промышленной химии (ИПХ) при РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина на основе ПСЖГ разработан состав полисахаридной жидкости глушения и промывки скважин (ПСЖГП), обладающий эффективной отмывающей способностью от АСПО.

Эффективная моющая способность ПСЖГП обуславливается дополнительным введением в состав ПСЖГ (полисахаридного геля) растворителя, представляющего собой смесь ароматических углеводородов, в основном моно-, ди-, полиэтилбензолов и стирола, а также моющего ПАВ. Добавление этих реагентов приводит к образованию эмульсионного состава, обладающего эффективным моющим действием. Процент отмыва АСПО достигает 99,5%.

В табл. 3 приведены физико-химические свойства ПСЖГП в сравнении с ПСЖГ.

Важно отметить, что физико-химические свойства ПСЖГП: плотность, вязкость и фильтратоотдача — соответствуют свойствам ПСЖГ, приведенным в табл. 1.

ПСЖГП можно готовить как на централизованном солерастворном узле, так и непосредственно перед закачкой в скважину на кустовой площадке.

Для приготовления полисахаридной жидкости для глушения и промывки скважин в полевых условиях используется следующее нефтепромысловое оборудование:

- цементировочный агрегат ЦА-320 (1 шт.)^{*};
- ППУ;
- автоцистерна на 6–8 м³ (1 шт.)^{*};
- эжектор для введения реагентов.

В автоцистерну заливается пресная или минерализованная вода, необходимой плотности, раствор при помощи ППУ подогревается до 18–30°C, затем в него при перемешивании с помощью ЦА-320 вводится расчетное количество моющего ПАВ. Далее в полученный раствор при постоянном перемешивании вводится растворитель (делается 1 цикл перемешивания). В приготовленный раствор равномерно через

эжектор вводится полисахаридный загуститель, после чего состав перемешивается в течение 30 мин. Затем в полученный состав за 1 цикл перемешивания равномерно вводится сшивающий агент. В результате получается подшитый полисахаридный водный гель — полимерсодержащий эмульсионный раствор низкой вязкости.

Возможно применять несколько вариантов глушения:

- с полной заменой скважинной жидкости на ПСЖГП;
- с заменой скважинной жидкости на ПСЖГП на 200–300 метров выше интервала перфорации, а выше — на пластовую или минерализованную воду.

При полной замене жидкости на ПСЖГП технология глушения аналогична технологии с использованием водных систем и отличается тем, что не возникает поглощений продуктивным пластом. Поэтому расход ПСЖГП не превышает объема ствола скважины.

При комбинированной замене скважинной жидкости расход ПСЖГП в 3–4 раза меньше, чем при полной замене. Объем ПСЖГП определяется расчетным путем с учетом объема зумпфа и оставлением стакана, перекрывающего интервал перфорации на 100–200 м. Следом за ПСЖГП закачивается основная жидкость глушения — пластовая или минерализованная вода. Необходимое условие данной технологии — плотность основной жидкости глушения должна быть ниже на 20–50 кг/м³ плотности ПСЖГП.

В 2006 г. эффективность разработанного состава (ПСЖГП) была подтверждена при глушении и промывке добывающей нефтяной скважины №31 Бобровского месторождения (ОАО «Оренбургнефть») и добывающей газовой скважины №212 с аномально-низким пластовым давлением Оренбургского газоконденсатного месторождения (ООО «Оренбурггазпром») при пластовой температуре 20–30°C. В процессе освоения скважин были извлечены загрязнения в объеме 3–4 м³. Осложнений при вызове притока не наблюдалось.

^{*} Цементировочный агрегат и автоцистерну может заменить кислотник (агрегат СИН-32).

M. A. Silin, L. A. Magadova, S. A. Nizova, V. N. Marinenko, D. Yu. Melnik
A Polysaccharidic Fluid for Well Killing Operation and Cleanout

A polysaccharidic fluid for non-damaging well killing operation was developed. The fluid involved is a polysaccharidic aquagel on the basis of gelling complex «Chimeco-B». The gel is heat-stable up to 95°C formation temperature, has low viscosity, which is important for electrically driven centrifugal pump continuous operation. The gel also has a low filter loss, and the filtrate has a low surface tension, which promote oil inflow in a well. As a water base of polysaccharidic fluid for non-damaging well killing operation monovalent cation salt solutions: potassium or sodium chlorides with density up to 1180 kg/m³ are used. The composition of polysaccharidic fluid for non-damaging well killing operation with effective cleanout ability for asphalt, resin, and paraffin deposits was developed.

Key words: reservoir properties of bottomhole formation zone, well filtration zone mudding, well killing operation, asphalt, resin, and paraffin deposits, well cleanout, a polysaccharidic fluid for non-damaging well killing operation, detergents.

Вниманию авторов!

Требования к оформлению и представлению материалов для публикации

1. К статье должны быть приложены реферат (не более 10 строк) и список ключевых слов на русском и английском языках.

2. Объем статьи не должен превышать 15 страниц, включая таблицы, список литературы и подписанные рисунки.

3. Материалы для публикации должны быть представлены в двух видах: текст, набранный в программе Microsoft Word на листах формата A4, распечатанный на принтере; дискета или компакт-диск с тем же текстом (файлы формата DOC или RTF), можно также прислать статью по электронной почте. Рисунки представляются в формате EPS или TIFF (300 dpi, CMYK или grayscale), за исключением рисунков, сделанных в программах Microsoft Office (Excel, Visio, PowerPoint и т. д.), которые представляются в оригинале.

4. Текст статьи должен быть распечатан в двух экземплярах через два интервала на белой бумаге формата A4. Слева необходимо оставлять поля шириной 4–5 см. Страницы должны быть пронумерованы.

5. Графическая информация представляется в черно-белом виде (за исключением фотографий). Дублирование данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо.

6. Графический материал должен быть выполнен четко, в формате, обеспечивающем ясность всех деталей. Обозначение осей координат, цифры и буквы должны быть ясными и четкими. Необходимо обеспечить полное соответствие текста, подписей к рисункам и надписей на них.

7. Простые формулы следует набирать как обычный текст, более сложные — с использованием редактора формул программы MS Word. Нумеровать нужно формулы, на которые имеются ссылки в тексте. В то же время нежелательно набирать формулы или величины, располагающиеся среди текста, с помощью редактора формул.

8. При выборе единиц измерения необходимо придерживаться Международной системы единиц СИ.

9. Список литературы приводится в конце рукописи на отдельном листе, в тексте указываются только номера ссылок в квадратных скобках, например [2]. Оформление библиографии должно соответствовать ГОСТ 7.1–76.

10. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнена работа. Статья должна быть подписана всеми авторами.

11. К статье должны быть приложены следующие сведения: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы, а также полный почтовый адрес (с индексом), адрес e-mail и номера телефонов каждого автора, нужно указать также адрес для переписки и контактный телефон.

Исследование составов для селективной водоизоляции в газовых скважинах*

В. Н. Хлебников, В. А. Винокуров, Ю. Ф. Гущина, С. В. Антонов, А. С. Мишин
ООО «ЮРД-Центр», г. Москва
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Показано, что использование гидрофобизатора композиции «гидрофобизатор + легколетучий растворитель» для водоизоляции в ПЗП газовых скважин позволит уменьшить водонасыщенность пористых сред. Композиция проявляет селективность при закачивании и поступает в основном в водонасыщенные пористые среды.

Ключевые слова: водоизоляция, газовая скважина, призабойная зона, гидрофобизация.

Наличие жидкости (главным образом воды) в призабойной зоне пласта (ПЗП) и в стволе скважины приводит к негативным последствиям при добыче газа: снижает дебит, способствует разрушению продуктивного пласта, выносу песка и образованию песчаной пробки на забое, увеличивает потери давления при движении газа через слой воды в стволе скважины, снижает температуру газа в результате испарения жидкости, через слой которой газ барботируется. Вынос пластовой минерализованной воды из скважины в систему сбора приводит к образованию льда и газовых гидратов в шлейфах, увеличивает расход и затрудняет регенерацию осушителей (сорбентов и метанола) [1].

Основными причинами поступления воды в ствол скважины являются: заколонные межпластовые перетоки, неравномерное продвижение газовой воды (ГВК) в результате снижения пластового давления и образование конуса обводненности [2].

Борьба с поступлением воды включает два направления: во-первых, воздействие на призабойную зону пласта с целью предотвращения (замедления) подтягивания воды из нижележащих горизонтов (образование конуса обводненности), во-вторых, повышение эффективности водоизоляционных работ при капитальном ремонте скважин (ликвидация заколонных перетоков).

Снизить обводненность добываемой продукции газовых скважин можно, если замедлить скорость поступления воды из пласта, т. е. создать водоизоляционный экран. При этом проницаемость для газа газонасыщенных пропластков не должна уменьшаться, т. е. состав для водоизоляции должен обладать высокой селективностью воздействия.

Для целей водоизоляции в нефтяных и газовых пластах обычно используют гелеобразующие составы на основе полимеров или неорганических реагентов, обратные гидрофобные эмульсии, суспензии набухающих реагентов, осадкообразующие составы и т. п. [3, 4]. Недостаток большинства водоизоляционных составов заключается в недостаточной селективности воздействия, так как они снижают проницаемость не только водопроводящих каналов, но и продуктивного пласта [5, 6]. Цель данной работы заключалась в исследовании гидрофобизирующих составов для селективной водоизоляции в газовых скважинах.

В работе исследовали гидрофобизатор Нефтенол АБР (АБР) разработки ОАО «Химеко-Ганг». В качестве модели маловязкого углеводородного растворителя использовали петролейный эфир (ПЭ), который близок по составу и свойствам к газовому конденсату, нестабильному бензину, гексановой фракции и т. п. Раствор композиции получали растворением гидрофобизатора в ПЭ.

В качестве моделей газо- и водонасыщенных интервалов пласта использовали насыпные пористые среды из речного песка.

Набитые песком или керном корпуса моделей пласта первоначально насыщали моделью воды сеноманского горизонта (плотность 1012 кг/м³). Корпус модели пласта представлял собой трубу из нержавеющей стали с нанесенной на внутреннюю поверхность винтовой нарезкой для предотвращения прорыва флюидов вдоль стенок.

Часть водонасыщенных моделей пласта использовали для моделирования газонасыщенных пористых сред. Для этого через водонасыщенную модель пласта продували сжатый воздух

* Работа осуществляется в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

при постоянном перепаде давления (0,05 МПа). При этом модель располагалась вертикально, а газ (воздух) подавался сверху. Периодически направление потока газа меняли (переворачивали модель), что обеспечивало более равномерное распределение остаточной воды по пористой среде. В большинстве случаев общее время выдувания воды составляло около 24 ч, а в случае низкопроницаемых моделей пласта — до 2 суток.

Поровый объем (п.о.) моделей пласта и остаточную водонасыщенность определяли весовым способом.

Методика фильтрационных экспериментов заключалась в следующем. В газо- и водонасыщенные модели пласта закачивали растворы композиции. При этом направление закачки композиции и направление движения воды и газа всегда было противоположным (композицию закачивали через выход моделей пласта).

После закачки композиции модели оставляли в покое на срок не менее 12 ч. Затем через водонасыщенные модели пласта фильтровали воду для определения влияния композиции на проницаемость пористой среды по воде. Одновременно измеряли перепад давления, состав и количество выделяющихся флюидов.

В газонасыщенные модели после закачки композиции подавали газ (воздух). При этом газ подавали при постоянном перепаде давления (0,05 МПа) через вход сверху в вертикально расположенные модели пласта. На выходе измеряли объем вытесненной жидкости и скорость расхода газа через модель пласта (пенным ротаметром). Текущие насыщенности пористых сред по флюидам определяли методом материального баланса. Остаточную водонасыщенность в газонасыщенных моделях пласта после завершения опытов оценивали по результатам азеотропной сушки с бензолом.

В ходе опытов следили за изменением перепада давления и составом флюидов на выходе. Фильтрацию жидкостей проводили при постоянной скорости — около 3 м/сут.

Двухслойные модели пласта состояли из газо- и водонасыщенных пропластков. Модели водо- и газонасыщенных пропластков готовили, как описано выше. В ходе экспериментов на двухслойной модели пласта следили за перепадом давления, составом и количеством флюидов, вышедших из каждой модели пропластков. Закачку композиции также проводили в направлении, противоположном движению газа и воды.

Для характеристики раствора гидрофобизатора использовали:

1. Фактор сопротивления (R) для характеристики степени снижения проницаемости пористых сред по воде:

$$R_i = (Q_1/\Delta P_1)/(Q_i/\Delta P_i),$$

где R_i — текущий фактор сопротивления; Q_1 и ΔP_1 — соответственно, объемный расход и перепад давления при установившейся фильтрации воды на этапе 1 (первичная закачка воды); Q_i и P_i , соответственно, текущие расход и перепад давления при фильтрации воды или композиции. В случае установившейся фильтрации

$$R_{\text{ост}} = k_1/k_2,$$

где $R_{\text{ост}}$ — остаточный фактор сопротивления, т. е. фактор сопротивления, установившийся после закачки композиции; k_1 и k_2 , соответственно, проницаемость по воде модели пласта до и после закачки композиции. Максимальный фактор сопротивления ($R_{\text{макс}}$) и $R_{\text{ост}}$ характеризуют, соответственно, максимальную и установившуюся степень снижения проницаемости пористой среды для воды.

2. Степень водоизоляции (A , %) — для характеристики уровня снижения поступления воды в результате действия композиции:

$$A = 100(k_1 - k_2)/k_1 = 100(R - 1)/R.$$

3. Степень восстановления проницаемости по газу (B , %) газонасыщенных пористых сред:

$$B = 100 (K_{r2}/K_{r1}),$$

где K_{r2} — проницаемость по газу модели пласта после закачки композиции; K_{r1} — проницаемость по газу модели пласта с остаточной водой.

4. Отношение объема жидкости, фильтрующейся через водонасыщенный пропласток, к объему жидкости, фильтрующейся через газонасыщенный пропласток ($Q_{\text{вода}}/Q_{\text{газ}}$), — для определения селективности закачивания композиции (опыты на двухслойной модели пласта).

При селективной водоизоляции композиция должна снижать проницаемость по воде обводненных пропластков и не влиять на проницаемость для газа газонасыщенных пропластков, по которым газ поступает в скважину. Таким образом, при исследовании необходимо моделировать воздействие состава на водо- и газонасыщенные пористые среды (с остаточной водонасыщенностью).

Влияние углеводородного раствора гидрофобизатора на проницаемость водонасыщенных пористых сред для воды. Закачка

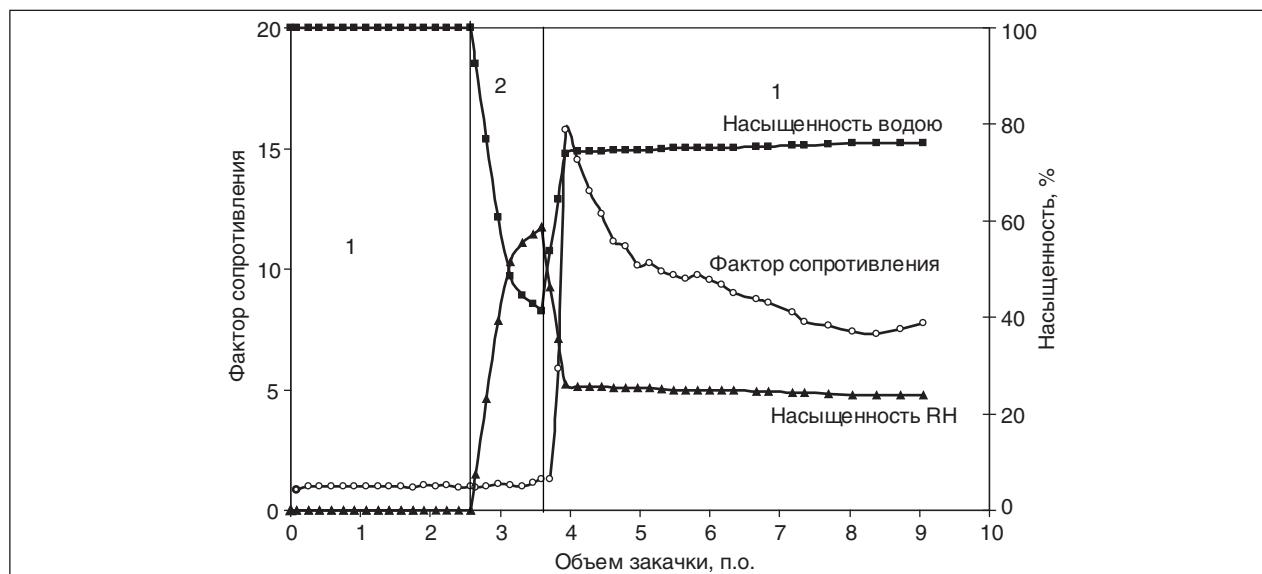


Рис. 1. Динамика фильтрации в опыте №8: 1 — фильтрация воды, 2 — закачка композиции. Композиция: 25 г/л Нефтенала АБР в петролейном эфире

углеводородной жидкости (ПЭ и растворов гидрофобизатора в ПЭ) в водонасыщенную гидрофильную пористую среду сопровождается ростом перепада давления и фактора сопротивления (рис. 1). После перехода на закачку воды (после композиции) перепад давления и фактор сопротивления продолжают увеличиваться и достигают максимальных значений, после чего снижаются. Однако начальная проницаемость по воде не восстанавливается и чем выше концентрации гидрофобизатора, тем выше факторы остаточного сопротивления (табл. 1).

Закачка ПЭ (опыт 4) недостаточно снижает проницаемость пористой среды по воде, степень водоизоляции составляет 62,5%, что недостаточно для значительного сокращения поступления воды в ствол скважины. Растворы гидрофобизатора с концентрацией 25 г/л и выше показывают значительно более высокий водоизолирующий эффект (степень изоляции

составляет 82,1–97,2%). Максимальные и остаточные факторы сопротивления экспоненциально зависят от концентрации гидрофобизатора (рис. 2). Столь сильное влияние концентрации гидрофобизатора на факторы сопротивления указывает на изменение смачиваемости пористой среды (с гидрофильной на гидрофобную) и, как следствие этого, значительное снижение фазовой проницаемости для воды.

Проницаемость пористой среды не оказывает существенного влияния на результаты закачки композиции. Изменение проницаемости пористой среды с 0,261 до 1,55 мкм², (т. е. почти в 6 раз) не сопровождается заметным изменением степени водоизоляции (82,1–86,8%), максимальных и остаточных факторов сопротивления (табл. 1, опыты 8, 11 и 15).

Влияние углеводородного раствора гидрофобизатора на проницаемость газонасыщенных пористых сред по газу. В опытах

Табл. 1. Влияние концентрации Нефтенала АБР и проницаемости моделей пласта на степень водоизоляции

Опыт	Проницаемость по газу, мкм ²	Концентрация гидрофобизатора, г/л ПЭ	Фактор сопротивления (при закачивании композиции)		Фактор сопротивления (при фильтрации воды после композиции)		Степень водоизоляции, %
			максимальный	после прокачки 1 п.о. композиции	максимальный	остаточный	
4	0,466	0	1,46	1,12	2,85	2,67	62,5
7	0,662	5	1,46	1,0	2,83	2,06	51
15	0,261	25	1,17	1,17	10,9	5,6	82,1
8	0,615	25	1,30	1,30	15,8	7,6	86,8
11	1,55	25	0,96	0,96	14,5	5,7	82,5
6	0,490	52,6	1,9	1,9	68	35,4	97,2

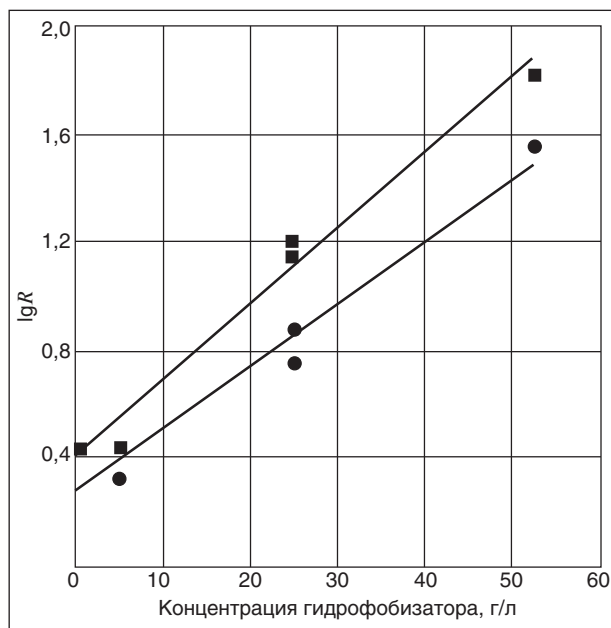


Рис. 2. Зависимость факторов сопротивления от концентрации гидрофобизатора: 1 — $\lg R_{ост}$; 2 — $\lg R_{мак}$

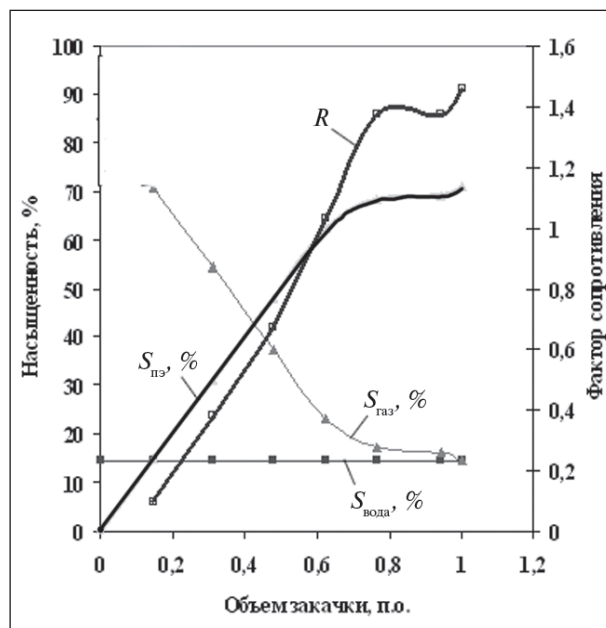


Рис. 3. Динамика закачки композиции 50 г/л Нефтенола АБР в петролейном эфире в газонасыщенную пористую среду (опыт 20)

10, 12, 16 и 20 исследовали влияние раствора гидрофобизатора в ПЭ на проницаемость пористых сред по газу. Во всех проведенных экспериментах восстановление проницаемости по газу газонасыщенных пористых сред после закачки композиции происходит достаточно быстро (рис. 3). При этом степень восстановления проницаемости в большинстве экспериментов выше 100% (т. е. проницаемость для газа уве-

личивается по сравнению с проницаемостью до закачки композиции) и практически не зависит от концентрации Нефтенола АБР (табл. 2). Разборка моделей показала, что в результате продувки ПЭ испаряется полностью.

Закачивание композиции в пористую среду и последующее продувание воздухом сопровождается уменьшением водонасыщенности пористых сред, что и объясняет рост проницае-

Табл. 2. Влияние проницаемости пористых сред и концентрации гидрофобизатора на степень восстановления проницаемости пористых сред по газу

Опыт	Концентрация гидрофобизатора, г/л	Фактор сопротивления (при закачке композиции)		Проницаемость по газу, мкм ²		Водонасыщенность, %		Степень восстановления проницаемости, %
		максимальный	после прокачки 1 п.о. раствора	абсолютная	с остаточной водой	до воздействия	после воздействия (оценка)	
9	0	0,94	0,94	0,792	0,677	29,6	26	111
12	25	1,72	1,67	0,299	0,216	36,6	26	131
16	25	1,93	1,61	0,516	0,416	27,7	26	99,3
10	25	1,02	1,02	1,54	1,47	11,6	1	103
20	50	1,46	1,46	0,967	0,916	14,5	9	101

Табл. 3. Характеристика двухслойных моделей пласта

Опыт	Состав	Тип пропластка	Проницаемость, мкм ²			Насыщенность, % об.	
			по газу	по воде	по газу с остаточной водой	газом	водой
29/30	ПЭ	Газонасыщенный	0,874	0,541	0,780	78,6	21,4
		Водонасыщенный	0,964	0,497	—	0	100
27/28	50 г/л АБР в ПЭ	Газонасыщенный	0,945	0,488	0,779	73,0	27,0
		Водонасыщенный	1,08	0,607	—	0	100

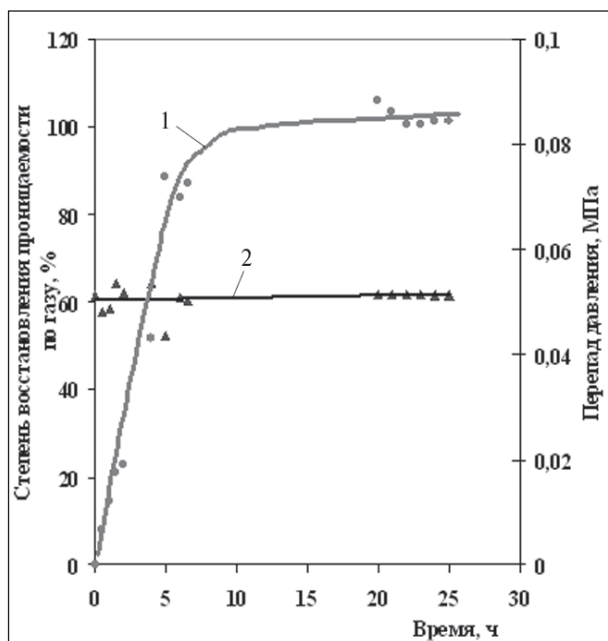


Рис. 4. Динамика восстановления проницаемости по газу после закачки композиции 50 г/л Нефтенола АБР в петролейном эфире в газонасыщенную пористую среду (опыт 20): 1 — степень восстановления проницаемости, %; 2 — ΔP , МПа

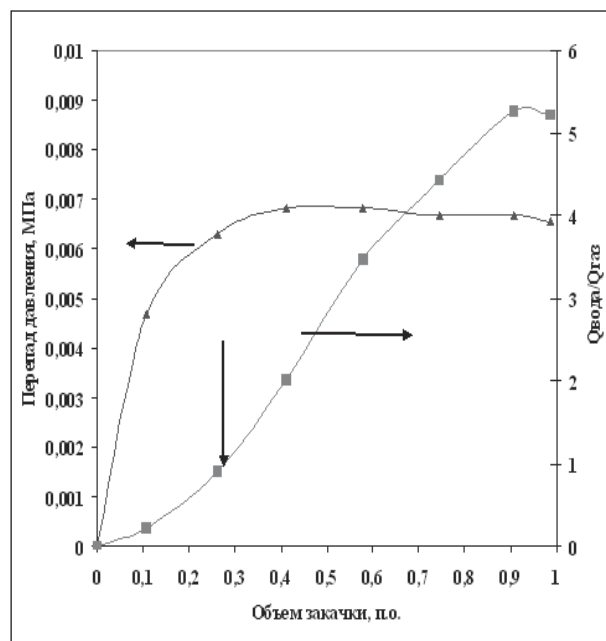


Рис. 6. Влияние объема закачки композиции 50 г/л Нефтенола АБР в ПЭ на перераспределение фильтрационных потоков между газо- и водонасыщенными пропластками ($Q_{\text{вода}}/Q_{\text{газ}}$) в опыте 27/28. Вертикальной стрелкой показан момент, когда $Q_{\text{газ}}/Q_{\text{вода}} = 1$

мости пористых сред для газа. Сопоставление результатов опытов 10 и 12 показывает, что чем выше исходная водонасыщенность, тем в большей степени происходит увеличение проницаемости пористой среды для газа в результате закачивания гидрофобизирующего состава. Изменение смачиваемости породы под действием гидрофобизатора подавляет капиллярные силы, удерживающие воду в капиллярах и на поверхности песка, что облегчает испарение воды.

Моделирование процесса закачивания раствора гидрофобизатора с помощью двухслойной модели пласта. Проведенное исследование показало, что раствор гидрофобизатора способен значительно снижать проницаемость

водонасыщенных пористых сред для воды и увеличивать проницаемость газонасыщенных пористых сред для газа, т. е. обладает способностью селективной водоизоляции. Однако необходимо проверить «селективность» при закачке композиции, т. е. способность раствора гидрофобизатора фильтроваться в различные по насыщенности пористые среды.

Для оценки «фильтрационной» селективности раствора гидрофобизатора и чистого растворителя проведены опыты с использованием двухслойных моделей пласта из газо- и водонасыщенных пропластков. Характеристика моделей пласта приведена в табл. 3, схема опыта на рис. 5 и результаты эксперимента на рис. 6–7.

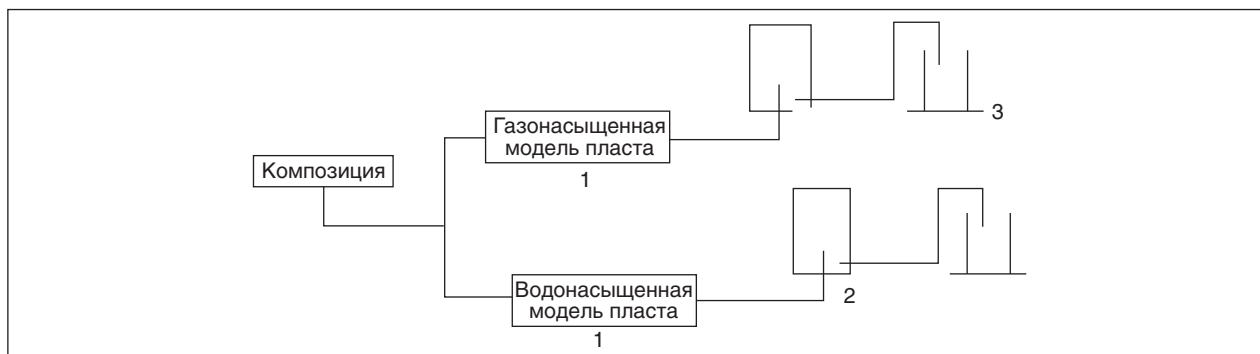


Рис. 5. Схема установки при проведении опытов на двухслойной модели пласта

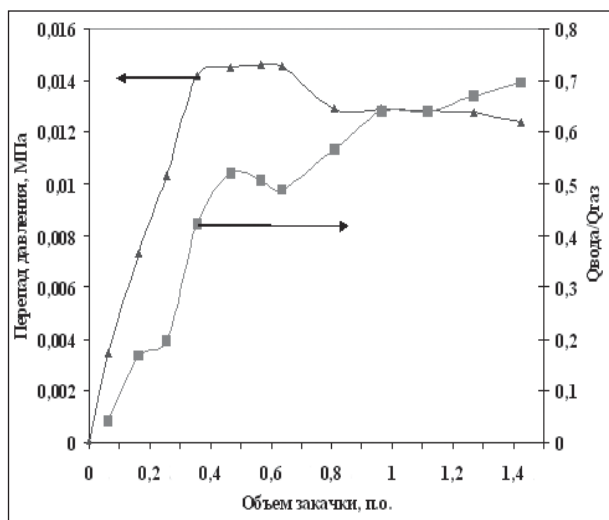


Рис. 7. Влияние объема закачки ПЗ на перераспределение фильтрационных потоков между газо- и водонасыщенными пропластками в опыте 29/30

Проведенные эксперименты на двухслойных моделях пласта показали следующее.

1. После закачки 0,3 п. о. раствора АБР в ПЗ в большей степени поступает в водонасыщенный пропласток, чем в газонасыщенный пропласток.

2. После прокачки 0,91–0,99 п. о. композиции текущее отношение $Q_{\text{вода}}/Q_{\text{газ}}$ достигает значений

5,22–5,26, что указывает на высокую селективность при закачивании композиции.

3. Легколетучий органический растворитель (ПЭ) не обладает способностью селективно поступать в водонасыщенный пропласток. После прокачки 1,42 п. о. растворителя текущее отношение $Q_{\text{вода}}/Q_{\text{газ}}$ достигает значения, равного 0,696, т. е. основная масса реагента поступает в газонасыщенный пропласток.

Проведенное исследование показало, что раствор гидрофобизатора в легколетучем углеводородном растворителе:

- не оказывает отрицательного влияния на проницаемость по газу газонасыщенных пористых сред (растворитель легко удаляется из пористой среды потоком газа);
- способствует удалению остаточной воды из газонасыщенных пористых сред и повышению их проницаемости для газа;
- обладает высокой водоизолирующей эффективностью, снижая проницаемость по воде водонасыщенных пористых сред до 35 раз при степени водоизоляции до 97%.
- проявляет селективность при закачивании и поступает в основном в водонасыщенные, а не в газонасыщенные пористые среды.

Таким образом, раствор гидрофобизатора в легколетучем углеводородном растворителе является перспективным составом для борьбы с поступлением воды в ПЗП газовых скважин.

Литература

1. Шулятиков И. В., Сидорова С. А., Муко В. В. и др. Технологические процессы и оборудование для эксплуатации газовых скважин в условиях, осложненных наличием жидкости и разрушением призабойной зоны // Обз. инф. Сер.: Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2005. — 103 с.
2. Ремизов В. В. Анализ динамики обводнения скважин // Газовая промышленность. — 1995. — №12. — С. 48–50.
3. Лозин Е. В., Хлебников В. Н. Применение коллоидных реагентов в нефтедобыче. — Уфа: изд. Башнипинефть, 2003. — 236 с.
4. Хлебников В. Н. Коллоидно-химические процессы в технологиях повышения нефтеотдачи. Дисс. на соиск. уч. степ. д-ра техн. наук. — Казань, 2005.
5. Блажевич В. А., Умрихина Е. Н., Уметбаев В. Г. и др. Ограничение водоприток в скважинах при заводнении. — М.: ВНИИОЭНГ, 1977. Сер. Нефтепромысловое дело. — 57 с.
6. Умрихина Е. Н., Блажевич В. А. Изоляция притока пластовых вод в нефтяных скважинах. — М.: Недра, 1966. — 164 с.

V. N. Khlebnikov, V. A. Vinokurov, Yu. F. Guschina, S. V. Antonov and A. S. Mishin
Compositions for Selective Gas Wells Waterproofing Research

It was demonstrated, that waterproofing agent using in composition «waterproofing agent + highly volatile solvent» for water proofing in bottomhole formation zone of gas wells will afford to decrease wateriness of porous media and selectively act when injecting in a well and permeate generally to wateriness porous rock.

Key words: waterproofing, gas well, bottomhole formation zone, hydrophobization.

Исследование параметров транспортирования высоковязких нефтей в виде эмульсий с целью их оптимизации

А. П. Храбров

Санкт-Петербургский государственный горный институт
им. Г. В. Плеханова (технический университет)

В работе рассмотрена физическая модель течения прямой эмульсии высоковязкой нефти, учитывающая как структурные, так и пластические свойства вязкопластических жидкостей. С помощью математического аппарата с применением компьютерных технологий получено обобщенное уравнение течения потока смеси в трубопроводе, связывающее все главные параметры реологического потока: напряжение на стенке трубопровода и начальное напряжение сдвига, радиус ядра потока и радиус трубопровода, вязкость на границе ядра потока и вязкость в кольцевой области течения. Уравнение является конечным видом математической модели потока эмульсии, выраженной в безразмерном виде. На основании теоретических исследований, подтвержденных экспериментальными данными, разработан алгоритм расчета параметров трубопроводного транспортирования высоковязкой нефти в эмульсионном состоянии.

Ключевые слова: гидротранспорт, высоковязкая нефть, эмульсия, математическая модель, трубопроводный транспорт.

Характерной особенностью современной нефтедобычи является увеличение в мировой структуре сырьевых ресурсов доли трудноизвлекаемых запасов, к которым относятся в основном тяжелые и высоковязкие нефти. Запасы таких нефтей (с вязкостью 35 мм²/с и выше) значительно превышают запасы легких и маловязких нефтей и, по оценкам специалистов, они составляют не менее 1 трлн т. В настоящий момент они могут рассматриваться не столько как резерв добычи нефти, сколько в качестве основной базы ее развития [1, 2]. Чаще всего вновь разрабатываемые месторождения значительно удалены от основных районов переработки и потребления. В связи с этим логичным является для транспортирования высоковязкой нефти использовать преимущества трубопроводного транспорта. Однако аномальные свойства таких нефтей заставляют разрабатывать специальные технологии улучшения их реологических свойств для обеспечения эффективного и экономически оправданного способа транспортирования.

В последние годы значительное внимание уделяется вопросам трубопроводного транспорта высоковязкой нефти совместно с водой — гидротранспорт [3, 4]. Выполненные в разные годы, как у нас в стране, так и за рубежом исследования по совместной перекачке высоковязкой нефти и воды подтверждают технико-экономическую эффективность данного способа. Результаты промышленных экспериментов на действующих

трубопроводах показали, что удельные потери напора снижаются в среднем от 40 до 200 раз в сравнении с обычной перекачкой высоковязкой нефти.

Известно, что нефтяная фаза потока в процессе перекачки всегда диспергируется, т. е. разбивается на отдельные нефтяные частицы того или иного размера (диаметра). Особенно дисперсность нефтяной фазы проявляется на границе раздела, где формируется эмульсионная составляющая потока, и свойства которой будут определяться не только поверхностным натяжением (число Вебера), но и сдвиговыми напряжениями. Таким образом, при совместной перекачке высоковязкой нефти и воды, речь должна идти о перекачке нефти в состоянии эмульсии.

Однако более широкое использование способов перекачки высоковязкой нефти в состоянии эмульсии сдерживается по ряду причин, одной из которых является недостаточность изученности реологических характеристик эмульсий типа нефть в воде и закономерностей проявления реологических свойств при течении данных эмульсий по трубопроводу.

Задачей данного исследования являлось определение влияния реологических характеристик перекачиваемой водно-нефтяной эмульсии на параметры транспортирования и их оптимизация. При проведении исследований использовался системный подход к решению задачи, позволяющий наиболее рационально



Рис. 1. Схема решения задач исследования

сочетать теоретические и экспериментальные исследования (рис. 1).

Проведенные теоретические исследования позволили выбрать физическую модель, наиболее близко, на наш взгляд, описывающую течение водно-нефтяных эмульсий по трубопроводу: модель Бингама (Bingham model), где тело течения (жидкость) представляет собой бингамовский пластик. При этом принято, что эмульсии с относительно высокими концентрациями диспергированной нефти подобны бингамовскому пластику, но отличаются от него природой возникновения и механизмом проявления пластических свойств.

Выбранная физическая модель течения прямой эмульсии ярегской высоковязкой нефти основана на предположении, что реологические свойства таких жидкостей зависят от эффективной вязкости, представляющей собой сумму эффектов от структурной и пластической вязкости.

Следствием такой гипотезы является непостоянство вязкости в поперечном сечении потока, что приводит к возникновению двух тел течения при его деформации — ядра потока радиусом r_0 и кольцевой области шириной $(r - r_0)$, где r — внутренний радиус трубопровода (рис. 2).

Возникающие на границе ядра потока касательные напряжения соответствуют некоторому статическому (начальному) напряжению сдвига τ_0 и являются функцией содержания дисперс-

ных нефтяных частиц C , которое в ядре потока постоянно по всему его сечению. В кольцевой области течения касательные напряжения изменяются от значений на границе ядра потока до максимальных значений на границе течения и соответствуют некоторой вязкости, которая пропорциональна содержанию нефтяных частиц в этой области течения, изменяющейся от максимального значения C_m на границе ядра потока до нулевого значения на стенке трубопровода внутренним диаметром D . В соответствии с этим и вязкость в кольцевой области течения изменяется от максимального значения на границе ядра потока до значения, соответствующего вязкости вмещающей жидкости.

В этом случае коэффициент вязкости представляет собой суммарный эффект от пластических свойств нефти и сил трения между частицами дисперсной фазы. Возникающие касательные напряжения при простом сдвиге зависят от пластической вязкости, а структурная вязкость определяет возникновение начального напряжения сдвига. В связи с этим в рассмотрение был принят коэффициент структуры, определяемый отношением структурной и пластической вязкости эмульсии [5]:

$$\frac{\eta_{ef}}{\eta_p} = k_{st}, \quad (1)$$

где η_{ef} — вязкость эффективная (вязкость от суммарного эффекта); η_p — пластическая вязкость; k_{st} — коэффициент структуры, образуемой внутренней фазой эмульсии.

Каждая из составляющих эффективной вязкости определяется собственным углом сдвига.

Естественно предположить, что значение эффективной вязкости зависит от концентрации нефтяных частиц в объеме эмульсии. При

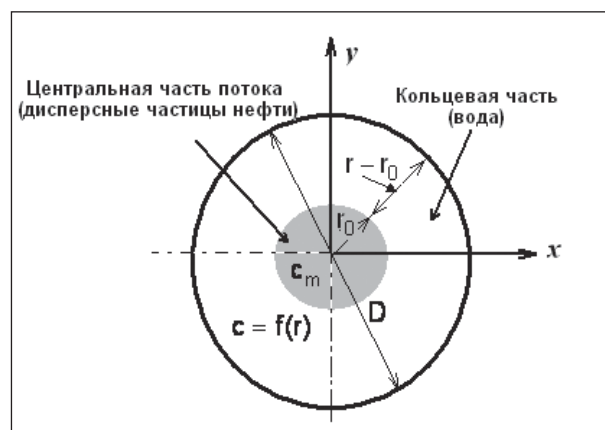


Рис. 2. Схема потока эмульсии в поперечном сечении трубопровода

незначительных концентрациях, когда начальное напряжение сдвига пренебрежимо мало, структурная вязкость будет равна эффективной, которая в этом случае равна ньютоновской вязкости внешней фазы эмульсии (вода). С ростом концентрации частиц нефти возрастает значение ньютоновской вязкости, и при некотором предельном значении концентрации в объеме эмульсии начинают проявляться структурные свойства, возникает структурная вязкость и начальное напряжение сдвига.

С учетом особенностей проявления вязкопластичных свойств эмульсии нефть в воде, рассмотренных выше, модель Бингама для вязкопластических жидкостей может быть записана в следующем виде:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p k_{st} \frac{dv}{dy}, \quad (2)$$

или через структурную вязкость

$$\tau = \tau_0 + \eta_{st} \frac{k_p}{k_{st}} \frac{dv}{dy}. \quad (3)$$

где $dv/dy = \gamma$ — изменение скорости в направлении, перпендикулярном сдвигу или градиент скорости сдвига;

Модель, описываемая уравнениями (2) и (3), отличается от модели Бингама—Шведова тем, что эффективная вязкость учитывает как структурные, так и пластические свойства вязкопластических жидкостей.

Для определения взаимосвязи и характера проявления реологических параметров при изменении объемного расхода эмульсии и содержания нефтяных частиц (концентрации) выполнено интегрирование полученного реологического уравнения. При этом согласно схеме течения принималось, что средний расход в поперечном сечении трубопровода складывается из центрального тела течения — ядра потока и течения в кольцевой области — между ядром потока и стенкой трубопровода, а концентрация и вязкость жидкости изменяются в области кольцевого сечения. В этом условии заключается принципиальное отличие известных методов математического анализа уравнения Бингама—Шведова, в которых вязкость жидкости принимается постоянной по всему сечению трубопровода и при интегрировании выносятся за знак интеграла. Интегрирование уравнения Бингама—Шведова при постоянной вязкости по сечению потока приводит к известному уравнению Букингама, устанавливающему взаимосвязь только двух параметров — напряжения сдвига и расхода. Другие же параметры, такие как вязкость эмульсии и содержание дисперсных

частиц, от которых фактически и зависят напряжения, в это уравнение не входят. Было принято, что концентрация по сечению потока изменяется по линейному закону от максимального значения на границе ядра потока до нулевого значения на стенках трубопровода, а вязкость как функция концентрации, также линейно изменяется в этих пределах от максимального значения до вязкости вмещающей нефтяные частицы жидкости, т. е. воды. Такой подход при определении значений вязкости в поперечном сечении трубопровода до настоящего времени не использовался, так как при этом значительно усложняется способ решения соответствующих интегральных уравнений.

В результате указанной математической обработки с применением компьютерных технологий было получено обобщенное уравнение течения потока смеси в трубопроводе, связывающее все главные параметры реологического потока: напряжение на стенке трубопровода и начальное напряжение сдвига, радиус ядра потока и радиус трубопровода, вязкость на границе ядра потока и вязкость в кольцевой области течения:

$$q = \frac{K_p}{\sigma \rho_o^3} = 1 + \frac{K_p k_{st}}{\sigma \rho_o^3} (1 - \sigma \rho_o^3) \quad (4)$$

Из формулы следует, что средний расход эмульсии определяется радиусом ядра потока, напряжением сдвига и вязкостью в зонах течения. Каждая из этих зон течения характеризуется своим значением вязкости. Фактически это положение было положено в основу математической модели течения эмульсий, характеризующихся вязкопластическими свойствами. Уравнение (4) является конечным видом математической модели потока эмульсии, выраженной в безразмерном виде.

Из уравнения следует, что при

$$\frac{\eta_{st}}{\eta_p} = K_p k_{st} = \frac{1}{k_p} \Big|_{\rho_0=0} \rightarrow 1 \text{ и } k_p = 1,$$

что означает $\eta_p = \eta_{st}$ и, следовательно, поток представлен внешней фазой (водой); если

$$K_p = \frac{1}{k_p} \Big|_{\rho_0=1} \rightarrow 1 \text{ и } k_p = 0,$$

из чего следует $\eta_{ef} = \eta_{st}$ и континуум выражен только внутренней фазой — нефтью.

Таким образом, полученное уравнение (4) охватывает всю область возможных концентраций нефтяных эмульсий, и его можно записать в следующем общем виде:

$$q = q(v_0, \rho_0, \sigma), \quad (5)$$

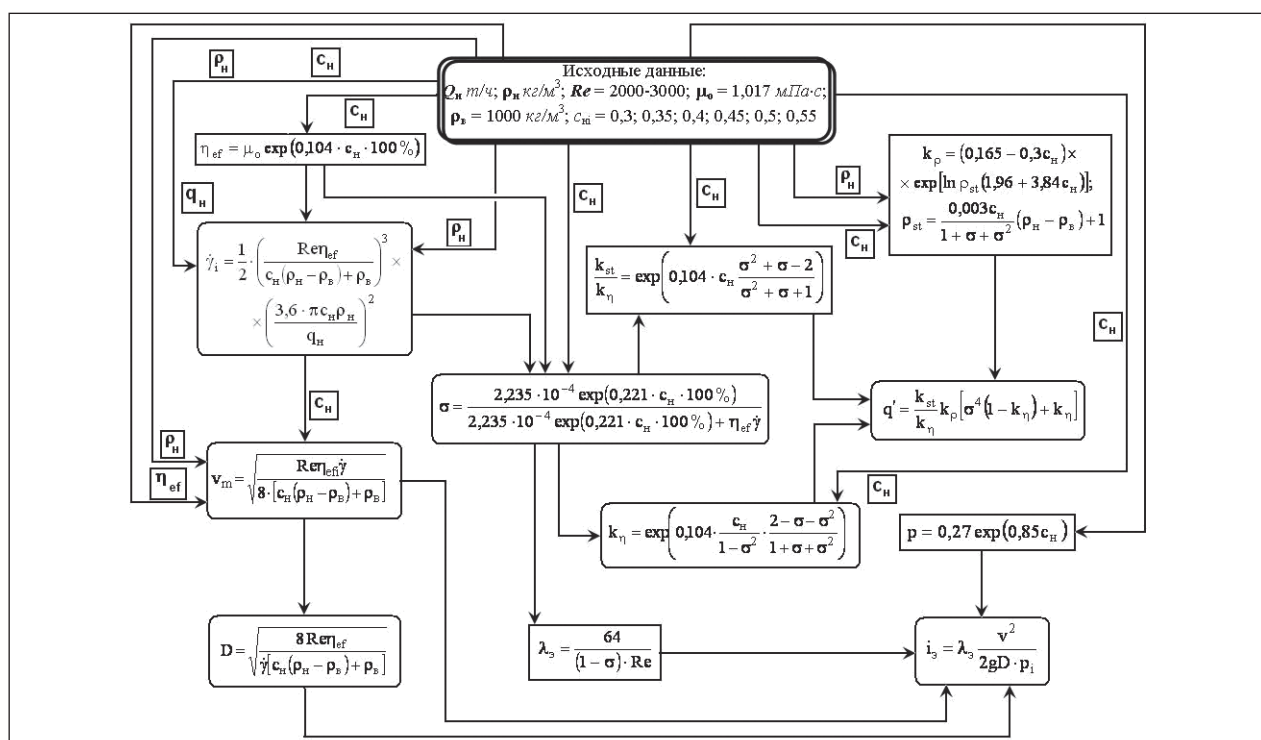


Рис. 3. Алгоритм расчета параметров трубопроводного транспортирования высоковязкой нефти в эмульсионном состоянии

где q — безразмерный (относительный) расход эмульсии в трубопроводе; v_o — безразмерная вязкость эмульсии; ρ_o — безразмерный радиус ядра потока; σ — безразмерное (относительное) напряжение.

В процессе решения на основании принятого линейного закона получены расчетные формулы для вязкости и концентрации как функции радиуса ядра потока и радиуса трубопровода. На основе аппроксимации построенных графических зависимостей была получена формула, устанавливающая взаимосвязь расхода в кольцевой области потока, напряжения сдвига и концентрации нефтяных частиц (вязкости), и формула для коэффициента гидравлических сопротивлений при течении эмульсии в ламинарной области, также учитывающая параметры, определяющие реологические свойства эмульсии.

Для проверки адекватности разработанной модели была проведена серия экспериментов по определению на реальных нефтяных эмульсиях

численных значений коэффициентов вязкости и структуры.

В результате проведения экспериментов осуществлена проверка полученных решений на адекватность реальным процессам транспортирования прямых водно-нефтяных эмульсий по трубопроводу. Отклонение расчетных данных от экспериментальных по абсолютному значению не превышает 5%.

На основании теоретических исследований, подтвержденных экспериментальными данными, разработан алгоритм расчета параметров трубопроводного транспортирования высоковязкой нефти в эмульсионном состоянии (рис. 3).

В соответствии с предложенным алгоритмом возможно с помощью компьютерных технологий на практике оптимизировать технологические параметры транспортирования прямых водно-нефтяных эмульсий в зависимости от плотности перекачиваемой нефти, концентрации нефти в эмульсии, диаметра трубопровода, скорости потока.

Литература

1. Абрамзон А. С. Трубопроводный транспорт высоковязких и застывающих нефтей. — М.: ВНИИОЭНГ, 1969. — 67 с.
2. Храбров А. П., Александров В. И. Анализ методов и средств подготовки высоковязкой и тяжелой нефти к трубопроводному транспорту // Материалы 8-й Международной молодежной научной конференции «Севергеоэкотех». УГТУ, 2008.

3. Pilehvari A., Saadevandi B. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2–5 October 1988, Houston, Texas.
4. Vuong D. H., Zhang H. -Q., Sarica C., and Li M. Experimental Study on High Viscosity Oil/Water Flow in Horizontal and Vertical Pipes // Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Louisiana, USA, 4–7 October 2009.
5. Alexandrov V. I. Some Experimental Studies on Waste Copper Ore of High Concentration Slurry Transport. Prace Naukowe Instytutu Geotechniki i Hydrotechniki Politechniki Wroclaskiej, Nr. 71, Wroclaw, 1996.

A. P. Khrabrov

Parameters of High Viscosity Oils Transportation in the Form of Emulsion Research in Order to its Optimization

The article deals with the physical model of high viscosity oil-in-water emulsion flow, which concern both structural and plastic properties of viscoplastic liquids. By mean of mathematical tools using computer technologies, a generalized equation of the mixture stream flow in a pipeline was derived. The equation correlate with all main parameters of rheological stream: stress at the pipe wall and upper yield point, stream radius of kernel and pipe radius, viscosity at the interface of stream kernel and viscosity at circular flow range. The equation is the final type of emulsion stream mathematical model, expressed in dimensionless form. On the basis of theoretical study, which was proved with experimental data, computation algorithm of high viscosity oil in emulsion state pipeline transportation was developed.

Key words: hydrotransport, high viscosity oil, emulsion, mathematical model, pipeline transportation.

Вниманию специалистов!

С. В. Дейнеко

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ. ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

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

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

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

С. В. Дейнеко

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

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

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

Построение моделей объектов проводится на основе реальных статистических данных.

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

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