

# ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№3<sup>(74)</sup> 2011

Главный редактор

Б. П. ТУМАНЯН

Научно-редакционный совет

К. С. БАСНИЕВ

А. И. ВЛАДИМИРОВ

А. И. ГРИЦЕНКО

А. Н. ДМИТРИЕВСКИЙ

О. Н. КУЛИШ

А. Л. ЛАПИДУС

Н. А. МАХУТОВ

И. И. МОИСЕЕВ

В. А. ХАВКИН

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

## СОДЕРЖАНИЕ

### ЭКОЛОГИЯ

А. Ф. Туманян

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ  
ПОЧВ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ  
ПРИ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЯХ  
И СПОСОБЫ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ЗЕМЕЛЬ ..... 3

А. В. Савин, Г. С. Морозов, М. Л. Бондырев,  
В. А. Бреус, С. А. Неклюдов, И. П. Бреус

СВЯЗЫВАНИЕ ЛЕТУЧИХ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТ-ГЛИНИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ ..... 7

### ИССЛЕДОВАНИЯ

М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. А. Цыганков

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ  
НЕФТЕДОБЫЧИ ВЫСОКОКАРБОНАТНЫХ  
ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ С ПОВЫШЕННЫМИ  
И ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ ..... 16

К. Е. Станкевич, Н. К. Кондрашева

УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ..... 20

Г. В. Власова, Н. А. Пивоварова, Л. Б. Кириллова,  
С. Р. Рамазанов, Л. В. Пахместеров

ВЛИЯНИЕ ВОЛНОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ  
ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ..... 25

В. М. Капустин, Е. А. Чернышева,  
Ю. В. Кожевникова, В. Ю. Асаула

ПРОЦЕСС ПИРОЛИЗ БИОМАССЫ КАК ИСТОЧНИК  
ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА ..... 31

П. А. Гущин, В. А. Винокуров, И. Б. Фуртат

РОБАСТНОЕ УПРАВЛЕНИЕ  
РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННОЙ  
С КОМПЕНСАЦИЕЙ ВОЗМУЩЕНИЙ..... 36

#### ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

С. А. Ахметов, Е. Ф. Трапезникова, Н. А. Шамова

НОВЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ  
И ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПАРОВ..... 41

#### ТЕХНОЛОГИИ

А. Д. Рубан, В. С. Забурдяев, В. Б. Артемьев,  
А. К. Логинов, Е. П. Ютяев

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ  
И УТИЛИЗАЦИИ МЕТАНА НА ШАХТЕ ИМ. С. М. КИРОВА..... 46

#### РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

В. И. Иванников

О ГИДРАВЛИЧЕСКОМ И ДРУГИХ МЕТОДАХ РАЗРЫВА  
НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ ПЛАСТОВ ..... 52

А. В. Кашуба, А. В. Назаров

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ  
КОНДЕНСАТНЫХ ОТОРОЧЕК В ИСТОЩЕННЫХ  
ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ ЗАЛЕЖАХ ПЛАСТОВОГО ТИПА..... 56

В. В. Черепанов

НАХОЖДЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ  
ГАЗОВОДОНЕФТЯНЫХ КОНТАКТОВ  
ПО СПЕКТРАМ АНОМАЛИЙ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ..... 60

А. В. Шестакова

ОЦЕНКА СНИЖЕНИЯ ПРОДУКТИВНОСТИ СКВАЖИН  
В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕСЧАНЫХ ПРОБОК  
В ФИЛЬТРОВОЙ ЧАСТИ СКВАЖИН..... 63

Директор по информации  
Н. П. ШАПОВА

Редактор  
Ю. Н. КУЗЬМИЧЕВА

Верстка  
В. В. ЗЕМСКОВ

Подготовка материалов  
Т. С. ГРОМОВА,  
Н. Н. ПЕТРУХИНА

Ответственный секретарь  
О. В. ЛЮБИМЕНКО

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

Интернет: <http://www.nitu.ru>

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

**№3<sup>(74)</sup> 2011**

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

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

ISSN 1815-2600

Включен в перечень изданий  
Высшей аттестационной комиссии  
Министерства образования  
и науки РФ

Подписной индекс в каталоге агентства  
«Роспечать» 84100

Тираж 1000 экз.

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

Материалы авторов  
не возвращаются

Отпечатано ООО «Стринг»  
E-mail: String\_25@mail.ru

## Экологические последствия загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами при аварийных ситуациях и способы рекультивации земель

А. Ф. Туманян

Российский университет дружбы народов

*Одной из серьезных проблем защиты природной среды при нефтегазодобыче является ликвидация нефтяного загрязнения почвы. Нефть и нефтепродукты нарушают экологическое состояние почвенных покровов и в целом деформируют структуру биоценозов. Представлены методы ликвидации нефтяных загрязнений почв и классическая схема рекультивации почв.*

**Ключевые слова:** нефтяное загрязнение почв, рекультивация.

Объекты нефтегазового комплекса могут представлять серьезные экологические проблемы, одной из которых является загрязнение почв нефтяными углеводородами. В этих случаях наблюдаются существенные изменения основных почвенных характеристик. На всех этапах добычи, транспортировки и переработки нефти в окружающую среду попадает значительное количество углеводородов. Особую опасность загрязнения окружающей среды нефтепродуктами представляют аварийные разливы нефти при ее транспортировке. В последние годы наблюдается увеличение доли аварий в нефтегазовом комплексе, произошедших из-за физического износа и коррозии металлов оборудования. Негативное воздействие объектов нефтегазового комплекса проявляется в различных природно-климатических зонах, отличающихся геологическими, почвенно-географическими условиями, степенью освоенности территорий, а также устойчивостью биогеоценозов к техногенным воздействиям и характером возникающих при этом экологических последствий. При этом происходит воздействие на все компоненты биосферы, а именно на почвенный покров, подземные и поверхностные воды, приземный слой атмосферы, растительность, животный мир. При этом в качестве источников воздействия выступают нефть, газ, нефтепродукты, продукты их сгорания.

Воздействие объектов нефтегазового комплекса на природу обусловлено токсичностью углеводородов, разнообразием химических веществ, используемых в технологических процессах, а также спецификой добычи, подготовки, транспорта, хранения, переработки и применения нефти и газа.

Среди методов ликвидации нефтяных загрязнений почв выделяются следующие группы:

**1. Механические:** обваловка загрязнения, откачка нефти в емкости насосами и вакуумными сборщиками. Проблема очистки при просачивании нефти в грунт не решается, замена почвы. Вывоз почвы на свалку для естественного разложения [5].

**2. Физико-химические:**

- **сжигание** (экстренная мера при угрозе прорыва нефти в водные источники). В зависимости от типа нефти и нефтепродукта таким путем уничтожается от 1/2 до 2/3 разлива, остальное просачивается в почву. При сжигании из-за недостаточно высокой температуры в атмосферу попадают продукты возгонки и неполного окисления нефти. Землю после сжигания необходимо вывозить на свалку (так называемая «горелая земля»);

- **предотвращение возгорания.** Применяется при разливах в цехах, жилых кварталах, на автомагистралях, где возгорание опаснее загрязнения почвы; в этом случае изолируют разлив сверху противопожарными пенами или засыпают сорбентами [5];

- **промывка почвы.** Проводится в промывных барабанах с применением ПАВ, промывные воды отстаиваются в гидроизолированных прудах или емкостях, где впоследствии производится их разделение и очистка;

- **дренирование почвы.** Разновидность промывки почвы на месте с помощью дренажных систем; может сочетаться с биологическими методами, использующими нефтеразлагающие бактерии;

- **экстракция растворителями.** Обычно осуществляется в промывных барабанах летучими растворителями с последующей отгонкой их остатков паром;

- **сорбция.** Сорбентами засыпают разливы нефтепродуктов на сравнительно твердой поверхности (асфальте, бетоне, утрамбованном

грунте) для поглощения нефтепродукта и снижения опасности пожара [5];

- *термическая десорбция* (крекинг). Применяется при наличии соответствующего оборудования, но позволяет получать полезные продукты вплоть до мазутных фракций;

- *химическое капсулирование*. Новый метод, заключающийся в переводе углеводородов в неподвижную нетоксическую форму [5].

### 3. Биологические:

- *фитомелиорация*. Устранение остатков нефти путем высева нефтестойких трав (клевер ползучий, щавель, осока), активизирующих почвенную микрофлору; является окончательной стадией рекультивации загрязненных почв [6];

- *биоремедиация*. Применение нефтеразлагающих бактерий; необходима заправка культуры в почву, периодические подкормки растворами удобрений; ограничения по глубине обработки, температуре почвы; процесс занимает 2–3 сезона [6].

Классическая схема рекультивации почв включает два этапа: технический и биологический.

#### Технический этап рекультивации:

- удаление верхнего загрязненного слоя почвы с вывозом на полигон.

- снятие оставшегося плодородного слоя и перемещение его во временный отвал с последующим возвращением.

- доставка минерального грунта для замещения плодородного грунта, вывезенного на полигон с разравниванием на площади рекультивации и возвращение плодородного грунта.

Целью **биологического этапа рекультивации** земель является восстановление плодородия, биологической структуры, водно-воздушного режима и накопление органических веществ и азота в возвращенном на участок слое почвы.

Биологический этап рекультивации проводится на территории, включающей, помимо рекультивируемых участков загрязнения, зону хранения плодородного слоя почвы и зоны работы механизмов. Примерная схема биологического этапа, которая может корректироваться в зависимости от конкретных условий, приведена в таблице.

Даже в этом случае для восстановления плодородия нефтезагрязненных почв требуется не один год.

На практике в целях рекультивации нефтезагрязненных почв в настоящее время проводят следующие мероприятия: землевание, выжигание и вывоз загрязненного слоя почвы. Эти мероприятия не способствуют восстановлению почв и растительности, а, скорее, сами наносят дополнительный ущерб природе. При сжигании нефтепродуктов разрушается почвенная экосистема, гибнет растительность, накапливаются токсичные и канцерогенные вещества. Земле-

Примерная схема биологического этапа рекультивации

Вид работ	Норма на 1 га	Год выполнения работ			Всего
		1	2	3	
Снегозадержание 3-кратное	–	2,73	2,73	2,73	8,19
Механизированное внесение минеральных удобрений, ц:					
сульфата аммония	6	16,38			16,38
	4,5		12,285	12,285	24,57
суперфосфата	6	16,38			16,38
	4,5		12,285	12,285	24,57
калийной соли	2	5,46			5,46
	1,5		4,095	4,095	8,19
Внесение органических удобрений, т	60	163,8			163,8
Вспашка на глубину плодородного слоя, га	–	2,73			2,73
Предпосевная культивация, га	–	2,73			2,73
Предпосевное прикатывание, га	–	2,73			2,73
Посев семян многолетних трав, кг:					
люцерны	10	27,3			27,3
житняка	12	32,76			32,76
прутняка	4	10,92			10,92
Послепосевное прикатывание, га	–	2,73			2,73
Скашивание трав и уборка, га	2-кратное	2,73	2,73	2,73	8,19

вание замедляет процессы разложения нефтяных углеводородов, приводит к образованию внутрисочвенных потоков нефти и загрязнению грунтовых вод. Складирование загрязненной почвы создает очаги вторичного загрязнения.

На втором, биологическом, этапе рекультивации проводятся агрономелиоративные мероприятия, призванные восстановить плодородие почвы [1]. Это комплекс агротехнических приемов, внесение природных и искусственных сорбентов (торфа, мха, соломы, бумаги, шерсти, древесных отходов, полимерных материалов, песка и др.); минеральных и органических удобрений, а также применение штаммов микроорганизмов — деструкторов нефти и нефтепродуктов. Механическая обработка почв — глубокая вспашка, рыхление, дискование — направлена на усиление аэрации загрязненных почв и стимуляцию биохимических процессов окисления компонентов нефти.

Таким образом, в практике ликвидации нефтяного загрязнения применяют механические, физико-химические и биологические способы. Механические и физико-химические способы очистки, как правило, не приносят ожидаемого эффекта, так как возникает проблема утилизации отходов, образующихся после очистки. Как известно, в процессе биологической очистки разрушение вредных химических веществ и превращение их в нетоксичные соединения осуществляются с помощью микроорганизмов. Микроорганизмы, потребляющие различные виды нефтяных углеводородов, являются, как правило, обычными представителями почвенной биоты, относятся к различным физиологическим группам и представлены бактериями, грибами и дрожжами [2].

Существует несколько подходов к решению проблемы деструкции нефтяных углеводородов с помощью микроорганизмов. Первый подход опирается на применение различных способов стимуляции естественной микрофлоры в отношении нефтяных углеводородов: внесение азотно-фосфорных удобрений, применение биосурфактантов, аэрации, термической обработки почвы и т. п. [3]. Второй подход основывается на интродукции нефтеокисляющих микроорганизмов на загрязненные нефтью участки почв. Этот подход, как правило, оправдан в тех ситуациях, когда естественные сообщества микроорганизмов не в состоянии справиться с количеством нефтепродуктов, присутствующих в нефтезагрязненных экосистемах. При этом в практике применяются биопрепараты на основе как одного штамма-нефтедеструктора, так и искусственно

созданных ассоциативных культур нефтеокисляющих бактерий. Наиболее эффективными являются биопрепараты, разработанные на основе микроорганизмов, выделенных из нефтезагрязненных объектов, включающие различные физиологические и таксонометрические группы бактерий. Данный подход оправдан, так как внесение несвойственной для экосистемы микрофлоры в составе биопрепаратов подавляется именно аборигенными популяциями бактерий и микромицетов техногенных экосистем [3].

Особую группу микроорганизмов, обладающих устойчивостью к различного рода загрязняющим веществам, представляют цианобактерии, являющиеся постоянным компонентом биоценозов загрязненных экосистем, участвуют в круговороте биогенных элементов, активизируют процессы деструкции загрязняющих веществ, создают благоприятные условия для функционирования других групп микроорганизмов. Это определяет целесообразность получения на их основе микробных сообществ, интродукция которых может значительно повысить эффективность биологических технологий восстановления экосистем, нарушенных в результате хозяйственной деятельности.

Таким образом, рекультивацию необходимо проводить с учетом характера землепользования, степени повреждения, местных почвенно-климатических, физико-географических, гидрологических, ландшафтно-геохимических характеристик загрязненной территории, включая совокупность физико-химических и биологических свойств почв. На сильно загрязненных нефтью участках для ускорения процесса биорекультивации могут вноситься биологические препараты, имеющие разрешение государственных служб к применению.

Изучение дерново-подзолистых, светлокаштановых почв и черноземов с различной степенью нефтяного загрязнения выявило прямое влияние концентраций нефти на численность различных групп микроорганизмов почвы. Низкие концентрации нефти оказывают стимулирующий эффект на активность микроорганизмов, а более высокие концентрации нефти (10 л/м<sup>2</sup>) ингибируют жизнедеятельность почвенной биоты. В почвах с высокой активностью процессов гумификации (дерново-подзолистые почвы) доминантами выступают виды, участвующие на ранних этапах распада органического вещества. Это виды *Bac. cereus*, *Bac. virgulus*, *Bac. agglomeratus*. Более глубокая трансформация органического вещества протекает при участии *Bac. idosus*, *Bac. mesentericus*, *Bac. subtilis*.

Полученные экспериментальные данные по изучению почвенной микробиоты создают предпосылки для дальнейших исследований, направленных на разработку способов как активизации про-

цессов биологической очистки нефтезагрязненных почв, так и проведения исследовательских работ по выделению и селекции микроорганизмов — активных деструкторов нефтяных углеводов.

### Литература

1. Борзенков И. А., Сидоров Д. Г. Использование биологических методов для борьбы с нефтяными загрязнениями почвы // Наука в России. — 1993. — № 56. — С. 21–28.
2. Исмаилов Н. М. Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязненных почв // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. — М.: Наука, 1988. — С. 42–56.
3. Коронелли Т. В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. — 1996. — Т. 36. — № 6.
4. Сопрунова О. Б., Шадрин О. И. Изучение видового состава сообществ нефтеокисляющих микроорганизмов аридной зоны методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии микробных маркеров // Экологические системы и приборы. — 2002. — № 11 — С. 22–24.
5. Терещенко Н. Н., Лушников С. В. К вопросу о рациональном применении минеральных удобрений для ускорения микробиологической деструкции нефтяных углеводов в почве. Материалы IV Международного симпозиума «Контроль и реабилитация окружающей среды». — Томск, 2004. — С. 117–119.
6. Терещенко Н. Н., Лушников С. В., Пышьева Е. В. Рекультивация нефтезагрязненных почв // Экология и промышленность России. Октябрь 2002.

A. F. Tumanyan

### Environmental Implication of Soil Contamination with Oil and Petroleum Products at Accidents and Ways for Soil Reclamation

*One of serious problems of environment protection at oil and gas production is elimination of soil contamination with oil. Oil and petroleum products destroy ecological state of soil landscapes and in general mangle biocenosis structure. Methods of soil contamination with oil elimination and conventional scheme of soil reclamation are presented.*

**Key words:** soil contamination with oil, reclamation.

## 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.**

## Связывание летучих нефтяных углеводородов природными цеолит-глинистыми сорбентами\*

А. В. Савин, Г. С. Морозов, М. Л. Бондырев, В. А. Бреус, С. А. Неклюдов, И. П. Бреус  
Казанский (Приволжский) федеральный университет

*Изучена парофазная сорбция углеводородов разной химической природы на цеолитсодержащем материале (ЦСМ) Татарско-Шатрашанского месторождения, Татарстан, Россия. Для сравнения исследована сорбция углеводородов на высокопроцентных цеолитах месторождения США, двух местных бентонитовых глинах и молекулярном сите Ms 5A. Показано, что ЦСМ обладает существенно более высокой сорбционной емкостью в отношении и ароматических, и алифатических углеводородов, чем цеолит St. Cloud, но меньшей, чем глины, и не обладает селективностью сорбции, необходимой для разделения смесей углеводородов. Однако, учитывая его высокую сорбционную активность, дешевизну и доступность, он может быть перспективен в практической области. Особый интерес ЦСМ может представлять для защиты и восстановления загрязненной воздушной и почвенной среды, одновременно повышая плодородие почвы. Полученные изотермы сорбции показывают, что ЦСМ сорбционно активен в широком диапазоне относительных давлений паров углеводородов, которые характерны для загрязненной почвы. Высокую сорбционную активность ЦСМ проявляет и в области низких давлений паров, типичных для загрязненного воздуха.*

**Ключевые слова:** летучие нефтяные углеводороды, сорбция, цеолитсодержащие материалы.

Адсорбция дает возможность осуществлять глубокую очистку газов, позволяя почти полностью извлекать загрязняющие компоненты из газовой смеси [3, 12]. Адсорбционные свойства природных цеолитов изучались достаточно широко — прежде всего из-за их способности адсорбировать газообразные неорганические соединения, такие как оксиды азота, углерода, серы, аммиак, сероводород и пары воды. Поскольку природные цеолиты имеют низкую стоимость [11, 17], их часто предлагают как альтернативу существенно более дорогим активированным углям, а некоторые уже используют в технологических процессах осушки газов и очистки и разделения газовых смесей [6, 12, 23].

Что касается летучих углеводородов (УВ), то методы их промышленного разделения и извлечения из газовых смесей с помощью природных цеолитов не получили на сегодняшний день распространения. В этой области можно привести лишь единичные примеры. Так, Мексиканский природный цеолит (эрионит) применяли для отделения *n*-алканов от циклоалканов и ароматических УВ [13]; шабазит был рекомендован для отделения *n*-алканов от изоалканов [16]. Для усиления адсорбционных свойств природные цеолиты подвергают различным видам обработки, включающим ионный обмен, термообработку и структурные изменения [20], но в целом в настоящее время химическая и нефтехимическая отрасли промышленности применяют для этих

целей почти исключительно синтетические цеолиты, пусть даже и более дорогие [24, 25].

С другой стороны, использование природных цеолитов как сорбентов может быть экономически обосновано в экологических технологиях — для связывания УВ, содержащихся в газовых промышленных выбросах и в загрязненных почвах, поскольку в крайне малопродуктивной области, какой является экология, применять активированные угли, высокопроцентные природные цеолиты и тем более — синтетические цеолиты экономически невыгодно. Здесь целесообразно использовать сорбционные качества дешевых, так называемых цеолитсодержащих природных материалов (ЦСМ), в составе которых наряду с цеолитами (10–30%) присутствуют глинистые минералы и другие природные сорбенты. В этих случаях отсутствие селективности сорбции природными цеолитами не является препятствием для их применения, поскольку поступление паров и жидких УВ при авариях, утечках и проливах в окружающую среду предполагает их максимально полное связывание — независимо от природы и степени токсичности загрязнителя [2, 21]. Особенно важно то, что применение низкосортных природных цеолитов может быть технически и экономически оправданно при решении проблемы очистки загрязненных нефтяными и топливными УВ почв и, как минимум, может предотвратить их миграцию из почвенно-грунтовой среды в атмосферу и грунтовые воды.

\* Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-04-01436 и МНТЦ 3419.2.

Такие цеолитсодержащие материалы широко распространены в различных странах; их стоимость невелика и приближается к стоимости обычных глин. Для России изучение возможности их использования особенно важно. После распада СССР основные месторождения, обеспечивавшие потребность Европейской части России в качественном цеолитовом сырье, оказались за ее пределами: на Украине (Сокирница), в Грузии (Дзегви) и Азербайджане [8]. Поэтому одним из путей решения проблемы является использование обширных запасов дешевых осадочных цеолитсодержащих мергельно-кремнистых пород, открытых в России в конце 80-х годов. Уступая традиционным вулканическим цеолитовым рудам по содержанию цеолитов, эти породы сопоставимы с ними по технологическим свойствам в связи с присутствием в породе монтмориллонита, опал-кристаллита и других глинистых минералов [10]. Однако их использование сдерживается недостаточной изученностью их вещественного состава и технологических свойств.

Суммарные запасы и прогнозные ресурсы цеолитов России примерно оцениваются в 3,8 млрд т для средних и богатых руд (с содержанием собственно цеолитов 40%) и более 20 млрд т — для низкопроцентных бедных цеолитсодержащих пород [8, 10]. К одному из перспективных месторождений осадочных ЦСМ клиноптиллолитового типа в Европейской части России относится Татарско-Шатрашанское. Содержание цеолитов составляет в нем около 10–20%, глинистых минералов — 20–30%, основным из которых является монтмориллонит [1, 4, 9]. Однако сорбционные свойства этого ЦСМ в отношении УВ еще не изучены; до сих пор в Татарстане он ограниченно использовался только в земледелии как мелиорант и в животноводстве — при производстве премиксов.

Целью настоящего исследования являлось изучение сорбционной активности ЦСМ Татарско-Шатрашанского месторождения в отношении паров алифатических и ароматических УВ. Для достижения этой цели решались задачи: 1) определить сорбционную активность ЦСМ для УВ при их разных концентрациях в газовой фазе; 2) исследовать влияние условий увлажнения ЦСМ на его сорбционные свойства и выявить влияние конкурентной сорбции воды; 3) сравнить сорбционную емкость ЦСМ с сорбционной емкостью высококачественных цеолитов, природных глин и синтетического цеолита (молекулярного сита); 4) выявить влияние химической структуры УВ на величину и избирательность их сорбции на ЦСМ.

В работе были исследованы УВ разной химической природы — потенциальные экотоксиканты, являющиеся типичными представителями топливных и нефтяных УВ, относящихся к ряду газолина. Из этой группы, включающей алифатические УВ с малой длиной цепи ( $C_6-C_{10}$ ) и летучие моноароматические УВ, нами были исследованы *n*-гексан ( $t_{кип} = 68,7^\circ C$ , давление паров 20,2 кПа, мольный объем молекул 132 см<sup>3</sup>/моль, кинетический диаметр молекул 4,3 Å), изооктан (соответственно, 99,2°C, 6,6 кПа, 166 см<sup>3</sup>/моль, 6,2 Å), бензол (80,1°C, 12,7 кПа, 89 см<sup>3</sup>/моль, 5,9 Å), толуол (110,6°C, 3,8 кПа, 107 см<sup>3</sup>/моль, 5,9 Å) и *n*-ксилол (138,4°C, 1,2 кПа, 124 см<sup>3</sup>/моль, 6,5 Å).

Наряду с ЦСМ Татарско-Шатрашанского месторождения (республика Татарстан) для сравнения в работе были исследованы сорбционные свойства 4 видов сорбентов: а) природного высокопроцентного цеолита месторождения St.Cloud (США), б) бентонитовых глин двух месторождений Татарстана (Биклянского и Кошцаковского), в) синтетического цеолита — молекулярного сита MS 5A. Все исследуемые пористые сорбенты (ЦСМ, цеолит St.Cloud и молекулярное сито) имели диаметр цеолитовых микропор, близкий к 5 Å, что позволило провести корректное сравнение их сорбционной емкости по отношению к УВ-сорбатам.

Татарско-Шатрашанское месторождение было открыто в 1990 году. Его запасы оцениваются в 50–75 млн т. В состав ЦСМ входят цеолитные минералы группы клиноптиллолит (реже — гейландит), которые имеют размеры входных окон соответственно (0,41×0,42, 0,4×0,55 нм) и (0,4×0,55, 0,44×0,72, 0,41×0,47 нм) [10]. В данной работе мы исследовали сорбционные свойства образцов из наиболее бедной по содержанию цеолита технологической пробы ЦСМ. По результатам анализов [19], минералогический состав образцов включал: 12% клиноптиллолита, 20% смектита, 18% кварца, 26% опал-кристаллита, 18% кальцита, 4% слюды (рис. 1, а), а химический анализ: 14,9% CaO, 1,2% K<sub>2</sub>O, 1,3% MgO, 5,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 56,8% SiO<sub>2</sub> при соотношении SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10,5.

Образцы природного высокопроцентного цеолита St.Cloud были предоставлены профессором Технического университета штата Нью-Мексико (США) Р. Бовманом. Образцы представляли собой природный обогащенный клиноптиллолитом цеолитовый туф месторождения St.Cloud, расположенного в штате Нью-Мексико. Подобно ЦСМ, этот цеолит является кальциево-натриево-калиевым алюмосили-

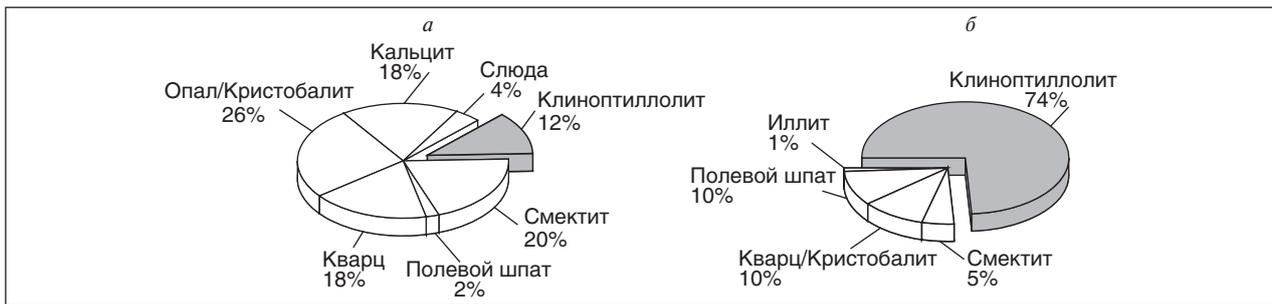


Рис. 1. Схематическое изображение минералогического состава исследованных цеолитсодержащих образцов: а — цеолитсодержащий материал Татарско-Шатрашанского месторождения; б — цеолит месторождения St. Cloud, США

катом  $(Ca, Na_2, K_2)(Al_6SiO) \cdot 24H_2O$  (3,6% CaO, 3,2%  $K_2O$ , 1,4% MgO, 11,9%  $Al_2O_3$ , 1,6%  $Fe_2O_3$ , 64,9%  $SiO_2$  при соотношении  $SiO_2/Al_2O_3 = 5,4$ ) и также подобен синтетическому цеолиту типа А [15]. Минеральный состав цеолитов включает 74% клинопиллолита, 5% смектита, 10% кварца/кристаллита, 10% полевого шпата, 1% иллита (рис. 1, б); запасы месторождения оцениваются в 18,3 млн т. В США цеолиты этого месторождения рекомендованы по результатам испытаний в качестве адсорбента отходов, образующихся на предприятиях пищевой промышленности.

Бентонитовые глины двух месторождений Татарстана представлены щелочноземельным монтмориллонитом, имеющим преимущественно кальциевый обменный комплекс  $(Ca, Na)(Mg, Al, Fe)_2(OH)_2 [(Si, Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$ . Бикляньское месторождение содержит 62–65% монтмориллонита, 15–20% хлорита/каолинита, 11–14% гидрослюда, 11–12% кварца, 3–4% полевого шпата, 1–1,5% кальцита [10]; глина Коцаковского месторождения подобна по минералогическому составу, но с меньшим содержанием монтмориллонита. Перед сорбционными измерениями образцы ЦСМ и бентонитовых глин были гомогенизированы и просеяны через сито 0,5 мм (35 меш), а образцы цеолита St.Cloud были исследованы в виде фракции 0,4–1,4 мм (40–14 меш).

В работе было использовано также цеолитовое молекулярное сито MS 5A, типа CaA — коммерческий продукт фирмы Supelco, Cat.No. 2–0300, в виде фракции 0,4–0,6 мм (40–30 меш) химического состава 0,8 CaO: 0,2  $Na_2O$ : 1  $Al_2O_3$ : 2,0 ± 0,1  $SiO_2$  · x  $H_2O$ .

Изотермы сорбции УВ определяли для разных условий влажности: для сухих (высушенных в печи до постоянного веса при 105 и 300°C), увлажненных (после высушивания при 300°C) до 7% мас. и для водонасыщенных (полученных при RH = 100%) образцов сорбентов. Для измерения изотерм сорбции использовали статический

метод газохроматографического анализа равновесного пара [5]. Методика измерений подробно описана в наших работах [7, 22]. Изотермы сорбции представляли в виде зависимости величин сорбции  $V_s$  от значений  $P/P_0$  относительного парциального давления паров УВ.

### Сорбция углеводородов на молекулярном сите

Прежде чем проводить сорбционные исследования с ЦСМ, мы изучили сорбцию паров УВ на молекулярном сите (МС). Цель этих исследований была в выборе УВ-сорбатов, на основе изучения которых можно было бы получить наиболее полную информацию о сорбционных свойствах ЦСМ, включая оценку его селективных возможностей. На рис. 2, а, представлены изотермы сорбции *n*-гексана, изооктана и толуола на МС. Несмотря на то что толуол имеет меньший молярный объем и способен к более интенсивным межмолекулярным взаимодействиям, как ароматическое соединение, в интервале относительных давлений  $P/P_0$  от 0 до 0,8 сорбция *n*-гексана превышала его сорбцию, а также сорбцию изооктана в 5–6 раз. Изотерма сорбции *n*-гексана соответствовала типу 1 и аппроксимировалась уравнением Арановича — Донахью [14], тогда как изотермы толуола и изооктана относились к типу 2, характерному для поверхностной сорбции, и описывались уравнением МГАБ [18]. Очевидно, что это связано с тем, что *n*-гексан имеет кинетический диаметр (4,3 Å) меньше диаметров каналов МС (5 Å). *n*-Гексан проникает в микропоры сорбента в отличие от изооктана и толуола, имеющих диаметр молекул, соответственно, 6,2 и 5,9 Å. В результате возникает высокая селективность сита в отношении сорбции неразветвленных УВ. Величины сорбции не способных к вхождению в микропоры изооктана и толуола были существенно меньше (в 4–5 раз), чем у *n*-гексана, и незначительно различались между собой: в интервале  $P/P_0$  до 0,8 ароматический

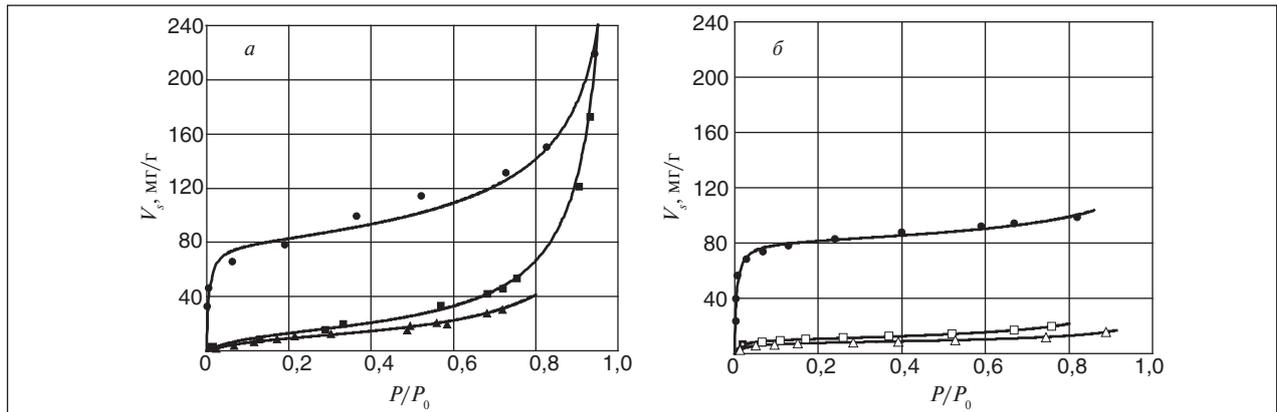


Рис. 2. Изотермы сорбции УВ при 25°C на сухих сорбентах, проявляющих молекулярно-ситовый эффект: синтетическом цеолите — молекулярном сите 5А (а) и природном Мексиканском цеолите (данные [13]) (б). Сплошные линии — аппроксимация по уравнению МГАБ для изооктана и толуола и по уравнению Арановича — Донахью для *n*-гексана. Углеводороды: ● — *n*-гексан; ▲ — изооктан; ■ — толуол; □ — бензол; △ — циклогексан

толуол был на 15–20% активнее алифатического изооктана.

Мы сопоставили эти результаты с данными работы, исследовавшей поровую структуру и сорбционные свойства Мексиканского природного цеолита [13]. Этот природный сорбент практически полностью состоит из цеолитового минерала эрионита (85%) и монтмориллонита и включает следы кристобалита, кварца и полевого шпата. Диаметр его входных каналов составляет (по разным данным) 5 Å / 3,7–5,4 Å. На рис. 2, б, представлены изотермы сорбции *n*-гексана, бензола и циклогексана на Мексиканском цеолите, высушенном при 350°C. Их сравнение с изотермами сорбции УВ на МС показывает, что на цеолите-эрионите не только повторился эффект селективной сорбции, но практически совпали (попарно с изотермами сорбции на МС): изотермы сорбции *n*-гексана, заполнявшего микропоры сорбентов; ароматических толуола и бензола; алифатических изооктана и циклогексана. На основе этих данных для изучения сорбционных свойств ЦСМ в качестве УВ-сорбатов нами были выбраны *n*-гексан, изооктан, бензол, толуол и *n*-ксилол.

#### Сорбция бензола на цеолитсодержащих и глинистых сорбентах в условиях разной влажности

На первом этапе мы провели сравнение сорбционных емкостей ЦСМ с тремя цеолитсодержащими и глинистыми сорбентами в отношении бензола в условиях разной влажности (рис. 3). Из сравнения изотерм сорбции паров бензола на высушенных при 105°C ЦСМ и цеолитах St.Cloud (остаточные влажности со-

ответственно 3,3% и 4,6%) видно, что в обоих случаях форма изотерм соответствует не типу 1, характерному для микропористых сорбентов, а типу 2.

Согласно классификации изотерм, это означает, что не только ЦСМ, но и цеолит St. Cloud связывают бензол по типу поверхностной сорбции (адсорбции). С таким выводом согласуются величины сорбции бензола на обоих сорбентах. Так, на ЦСМ бензол сорбируется в 2

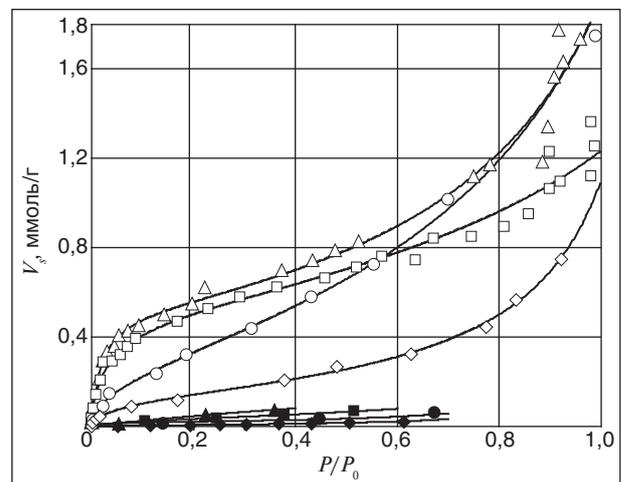


Рис. 3. Изотермы сорбции бензола при 25°C на природных сорбентах. Сплошные линии — аппроксимация по уравнению МГАБ. Светлыми точками обозначены сорбенты, высушенные при 105°C, темными — водонасыщенные сорбенты (увлажненные при относительной влажности RH 100%). Сорбенты: ● — ЦСМ; ◆ — цеолит St.Cloud; ▲ — бентонитовая глина Биклянского месторождения; □ — бентонитовая глина Кошаковского месторождения

и более раз активнее, чем на St.Cloud, который содержит в 6 раз больше клиноптиллолита, имеющего микропористую структуру. Причина таких различий становится ясной при сравнении этих данных с величинами сорбции бензола на бентонитовых глинах (рис. 3). Видно, что по сорбционной активности сорбенты располагаются в ряд: Биклянская глина > Кошачковская глина > ЦСМ > St.Cloud, который находится в соответствии с содержанием в них глинистых минералов: (для St.Cloud — 6%, ЦСМ — 24%, для Кошачковской — 65%, для Биклянской глины — 90%). Это доказывает, что преимущество ЦСМ перед цеолитом St.Cloud вызвано наличием в его составе большого количества глинистых минералов (главным образом смектитов), а не микропористого цеолита.

На рис. 3 сопоставлены также изотермы сорбции бензола на тех же сорбентах, но увлажненных до RH 100% (остаточные влажности ЦСМ 17,6%, St.Cloud 14,9%, Биклянской глины 15,6%, Кошачковской глины 10,2%). Видно, что при существенном снижении величин сорбции (более чем на порядок) бензола на всех сорбентах относительный ряд их активностей остался прежним. Однако степень снижения сорбции при увлажнении для разных сорбентов была непропорциональной, несмотря на близкие значения их влажностей: и величины сорбции, и их чувствительность к увлажнению изменялись симбатно содержанию глинистых минералов в составе сорбентов: чем меньше была их доля (менее всего для St.Cloud — 6%, больше всего в Биклянской глине — 90%), тем сильнее увлажнение снижало сорбцию бензола. Так, при  $P/P_0 = 0,4$  величина сорбции бензола на цеолите St.Cloud снизилась в 18 раз (0,22 и 0,012 ммоль/г), на ЦСМ — в 15 раз (0,55 и 0,036 ммоль/г), а на Кошачковской и Биклянской глинах соответственно в 12 (0,65 и 0,056 ммоль/г) и 9 (0,71 и 0,080 ммоль/г) раз. Возможно, такое снижение было связано с процессом интеркаляции — поступлением молекул воды в межслоевое пространство глинистых минералов, которое и в сухом, и в увлажненном состоянии оставалось для УВ недоступным. Из-за расхода влаги на интеркаляцию снижалась доля молекул воды, блокирующих сорбционные центры, на которых сорбируются УВ.

#### Селективность сорбции углеводородов разной химической природы на ЦСМ

Выявленное в экспериментах с бензолом преимущественное протекание сорбции на поверхности (а не в микропоровом пространстве) изученных сорбентов далее было проверено нами

при сравнении сорбции УВ разной химической природы (алифатических — линейный *n*-гексан и разветвленный изооктан — и моноароматических — бензол, толуол, *n*-ксилол) на высушенных при 105°C ЦСМ и цеолите St.Cloud. Эти УВ отличаются по величине молярного объема, форме и, как следствие, по кинетическому диаметру молекул. УВ алифатического и моноароматического рядов отличаются также по электронной природе: если первые способны только к физическим (ван-дер-ваальсовым) взаимодействиям с поверхностью адсорбента, то вторые, имея *p*-электронную систему, могут взаимодействовать дополнительно с сорбционными центрами цеолитов и глин по донорно-акцепторному механизму.

Изотермы сорбции этих УВ на ЦСМ и цеолите St.Cloud в молярных координатах (моль/г) приведены на рис. 4, а. Как и в случае с бензолом, все изотермы характеризуются типом 2, который характерен для поверхностной сорбции на малопористых сорбентах. В области  $P/P_0 < 0,6$  величины сорбции уменьшаются в ряду: бензол > толуол ~ *n*-ксилол ~ *n*-гексан > изооктан; так, при  $P/P_0 = 0,4$  различие в  $V_s$  бензола и изооктана — почти в 2 раза. Если сопоставить этот ряд с величинами молярных объемов и кинетических диаметров молекул изученных УВ, то можно видеть, что он соответствует изменению первых: так, из изученных УВ наиболее активен бензол (минимальное значение молярного объема, 89,4), а наименее — изооктан (наибольшее значение молярного объема, 166,1). Отсутствие корреляции  $V_s$  от кинетических диаметров молекул свидетельствует о том, что сорбция этих УВ не определяется диффузией в поровое пространство ЦСМ. Так, кинетический диаметр молекул бензола существенно больше, чем *n*-гексана, примерно в 1,5 раза уступающего ему по величине сорбции.

Исходя из предположения о преобладающем вкладе поверхностной сорбции в этих системах, мы построили те же изотермы в весовых координатах (мг/г) (рис. 4, б). Из графика видно, что до активностей  $P/P_0 < 0,6-0,7$  величины сорбции всех УВ были достаточно близки. Очевидно, молекулы сорбатов разных размеров при сорбции закрывают практически одну и ту же площадь поверхности ЦСМ. Это согласуется с предположением о поверхностной сорбции, которая для изучаемых систем определяется главным образом Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Учитывая несколько повышенную сорбцию ароматических УВ на ЦСМ, для них можно предположить дополнительный вклад специфических (донорно-акцепторных) взаимодействий.

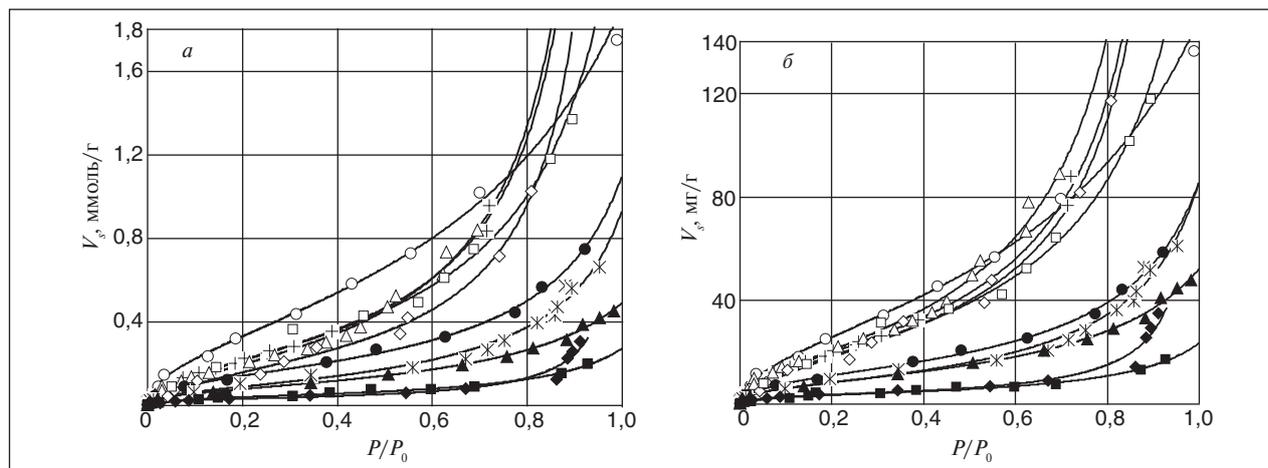


Рис. 4. Изотермы сорбции УВ различной природы при 25°С на высушенных при 105°С природных сорбентах: а — молярные координаты; б — весовые координаты. Сплошные линии — аппроксимация по уравнению МГАБ. Сорбенты:  $\circ\Delta\circ\boxplus$  — ЦСМ;  $\bullet\blacktriangle\boxtimes$  — цеолит St.Cloud. УВ:  $\bullet$  — бензол;  $\boxtimes$  — толуол;  $\blacktriangle$  — *n*-ксилол;  $\diamond$  — изооктан;  $\blacksquare$  — *n*-гексан

Таким образом, полученные результаты показывают, что отсутствие выраженных явлений сорбции УВ в микропорах и специфического донорно-акцепторного взаимодействия с сорбционными центрами ЦСМ приводит к не-селективной сорбции на нем алифатических и ароматических УВ.

### Селективность сорбции углеводородов разной природы на цеолите St.Cloud

Из рис. 4, а, видно, что в сравнении с ЦСМ величины сорбции всех УВ на цеолите St. Cloud были существенно (в 2–2,5 раза) ниже. При этом по активности УВ располагались в ряду: бензол > толуол ~ *n*-ксилол > *n*-гексан ~ изооктан. При использовании весовых координат (мг/г, рис. 4, б) изотермы сорбции на цеолите St.Cloud разделились на две группы — алифатических и ароматических УВ.

При этом различия в величинах сорбции между этими группами составляли 2–2,5 раза в пользу последней группы. Более высокие величины сорбции ароматических УВ могли быть вызваны, во-первых, более плотной упаковкой их молекул в мономолекулярном слое (это должно было бы проявиться в завышении величин объема монослоя,  $V_m$ ) и, во-вторых, большим числом сорбционных слоев на поверхности сорбента. Анализ величин  $V_m$ , а также отношения  $V_s/V_m$  (характеризующего «слойность» УВ, сорбированных на поверхности) показывает, что ароматические УВ образовывали монослой большего объема и большее число сорбционных слоев, чем алифатические. Так, отношение  $V_s/V_m$  для бензола, толуола, *n*-ксилола, изооктана и *n*-гексана составляло соответственно: 1,43; 0,97;

1,25; 0,91 и 1,00. Тем не менее селективность цеолита St.Cloud в отношении УВ разных типов была незначительна, что согласуется с величинами  $V_m$ , а также с образованием большего числа сорбционных слоев ароматических УВ на поверхности этого цеолита. Таким процессам способствует, с одной стороны, способность ароматических УВ к донорно-акцепторным взаимодействиям с сорбционными центрами цеолита St.Cloud, а с другой — способность молекул ароматических УВ к более плотной укладке друг относительно друга, выражающейся в существенно больших плотностях их жидкой фазы (0,86–0,87 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с алифатическими УВ (0,66–0,69 г/см<sup>3</sup>). Сопоставление значений плотности исследуемых УВ с величинами их сорбции на цеолите St.Cloud показывает, что они изменяются симбатно.

Отсутствие селективности сорбции у линейного *n*-гексана на ЦСМ и цеолите St. Cloud может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, это несовпадение кинетического диаметра молекул *n*-гексана и реальных сечений каналов клинопиллолита/гейландита в ЦСМ и St.Cloud. Значения их диаметров для гидратированных форм цеолитов известны из литературы [11]. Однако при высокотемпературном высушивании возможно сужение каналов, при этом их диаметр будет заметно ниже и составит 4,2–5,0 Å. Известно, что при нагревании цеолитов до высоких температур степень их сужения может достигать 5–7%. В таком случае микропоровое пространство цеолитов будет полностью заблокировано от поступления в него молекул *n*-гексана. Вторая возможная причина — это присутствие в каналах цеолитов посторонних веществ. При этом полное блокирование маловероятно, и возможно частич-

ное участие микропор в связывании молекул линейных алканов.

### Влияние влажности на сорбцию углеводородов разной химической природы на цеолитсодержащих сорбентах (ЦСМ и St.Cloud)

С учетом обнаруженных эффектов для установления природы неселективной сорбции *n*-гексана на ЦСМ и цеолите St. Cloud мы изучили эффект влажности в сорбции УВ разной природы. Для исследований использовали образцы ЦСМ с влажностью 0% (высушенные при 300°C), 3,3% (высушенные при 105°C), 7% (воздушно-сухие), 17,6% (полностью гидратированные, RH 100%) и полученные путем аналогичного высушивания/увлажнения образцы цеолита St. Cloud с влажностью, соответственно, 0%, 4,6%, 7%, 14,9%. Полученные изотермы сорбции бензола, *n*-гексана и изооктана приведены на рис. 5. Из полученных данных следует, что увеличение влажности ЦСМ и цеолита St. Cloud до 17,6% и 14,9% соответственно, привело к сильному снижению сорбции бензола (рис. 5, а). При  $P/P_0 = 0,4$  ее величина в случае обоих полностью гидратированных сорбентов составляла 2–3 мг/г.

В то же время увлажнение сухих ЦСМ и цеолита St. Cloud до 3,3 и 4,6% соответственно не повлияло на сорбцию. Очевидно, вода занимала сорбционные сайты, не доступные молекулам бензола, имеющим кинетический диаметр, равный 5,9 Å. По-видимому, такими сайтами были микропоровые ( $\leq 5$  Å) каналы цеолитов.

Учитывая, что молекулы *n*-гексана имеют кинетический диаметр 4,3 Å, следовало ожидать различий в его сорбции этими сорбентами. Действительно, данные рис. 5, б, показывают, что с увлажнением сухого ЦСМ до 3,3% сорбция *n*-гексана (при  $P/P_0 = 0,4$ ) снижалась примерно на 15%, а при увлажнении сухого цеолита St. Cloud до 4,6% — на 30–40%. Эти данные свидетельствуют о том, что у обоих сорбентов в сухом состоянии существует незначительный микропоровый объем, доступный для заполнения молекулами линейного алкана.

Аналогичный анализ влияния влажности на сорбцию изооктана на сухих ЦСМ и цеолите St. Cloud показал, что, как и *n*-гексан, он тоже участвует в заполнении незначительных микропоровых объемов (рис. 5, в). При этом количества *n*-гексана и изооктана, затраченные на заполнение микропор, оказались очень близкими. Так, при  $P/P_0 = 0,4$  различия в величинах сорбции между изотермами разной влажности составили: на ЦСМ для изооктана — 6,4 мг/г, *n*-гексана — 5,6 мг/г; на

цеолите St. Cloud соответственно 3,8 и 3,6 мг/г. Полученные результаты не являются неожиданными, если допустить, что в цеолитных каналах ЦСМ и цеолита St. Cloud присутствуют примеси. Подобное явление особенно часто наблюдается у природных цеолитов. В такой ситуации *n*-гексан не будет иметь преимуществ в заполнении микропор перед изооктаном, так как возможно лишь неполное (частичное) вхождение алкана в канал. Таким образом, в основе низкой селективности исследованных сорбентов лежит низкий объем микропор, доступных линейным углеводородам.

### Заключение

Итак, в результате сравнительного изучения сорбции паров УВ разной химической природы на цеолитсодержащих и глинистых сорбентах нами установлена высокая сорбционная способность бедного цеолитами ЦСМ Татарско-Шатрашанского месторождения (Татарстан, Россия) в условиях низкой влажности. По сорбционной активности к алифатическим и ароматическим углеводородам ЦСМ существенно (в два и более раз) превосходит обогащенный цеолит месторождения St. Cloud, США, но уступает бентонитовым глинам. Сравнение изотерм сорбции выявляет причину его высокой сорбционной активности — существенное содержание в его составе глинистых минералов (24% от общей массы породы). При этом ЦСМ не проявляет селективной сорбции в отношении алифатических УВ. Совокупность выявленных эффектов (выбор аппроксимационной модели и форма изотерм, удельная поверхность сорбента и ее температурная зависимость, корреляция между степенью снижения сорбции при увлажнении и содержанием глинистых минералов в сорбенте, и ряд других) однозначно показывает, что отсутствие селективности является следствием протекания сорбции преимущественно на поверхности ЦСМ. При этом не выявлен достоверный вклад в адсорбцию ни стерических эффектов (сравнение изооктан — *n*-гексан), ни донорно-акцепторных взаимодействий (*n*-ксилол — бензол).

Подобно ЦСМ, сорбция УВ на цеолите St. Cloud с УВ тоже протекает неселективно, однако сорбция на нем ароматических УВ более предпочтительна, чем алифатических. Сравнение с молекулярным ситом 5 Å и природным эрионитом, обладающими близким к ЦСМ и St. Cloud диаметром микропор, наглядно демонстрирует, что и ЦСМ, и цеолит США не проявляют себя в качестве микропористых селективных сорбентов.

Изучение термограмм десорбции воды из ЦСМ и St. Cloud позволило сделать вывод о

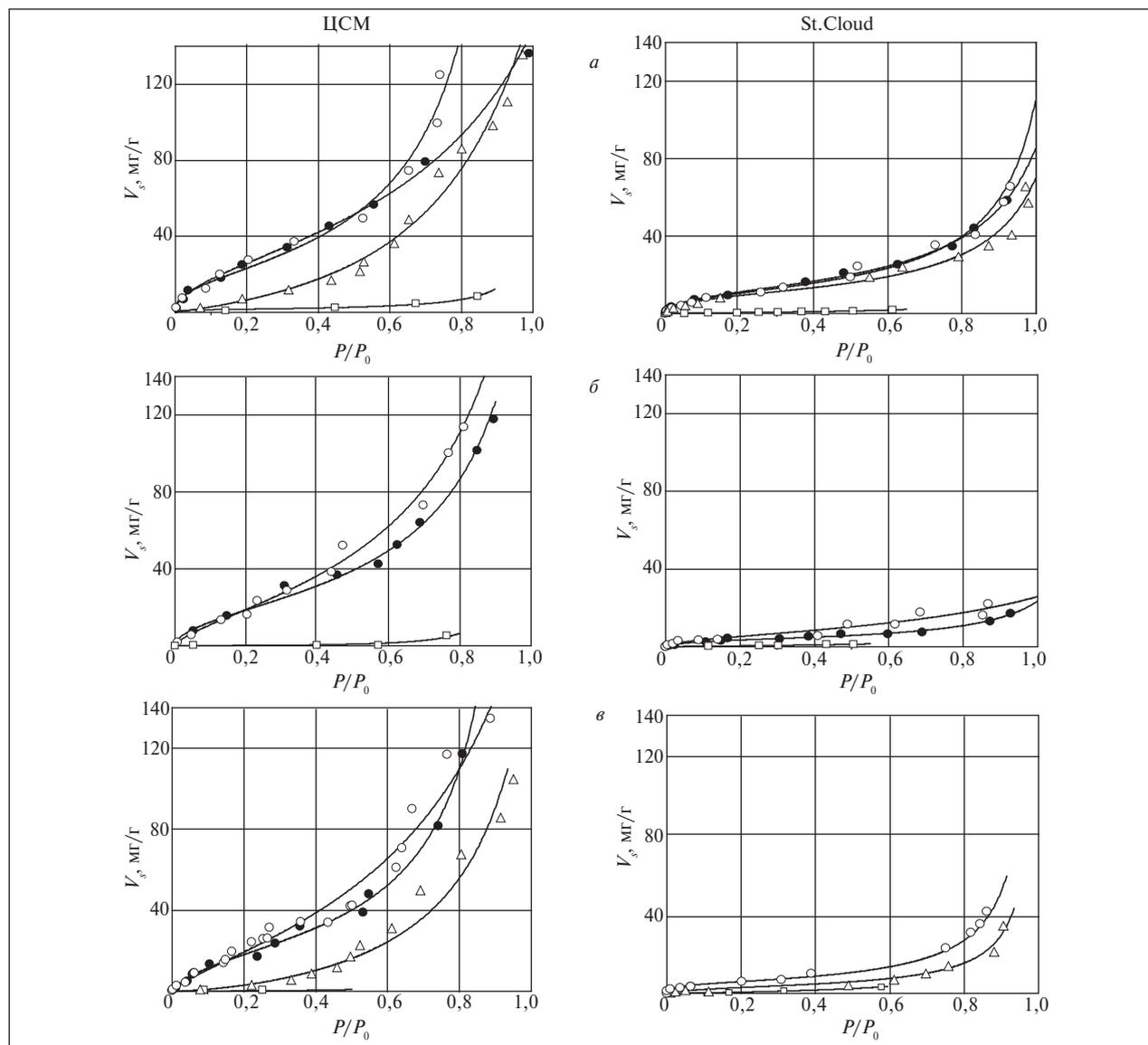


Рис. 5. Изотермы сорбции бензола (а), гексана (б) и изооктана (в) при 25°С на цеолитсодержащих сорбентах разной влажности. Сплошные линии — аппроксимация по уравнению МГАБ. Уровни влажности: ○ — абсолютно-сухие сорбенты (высушивание при 300°С); ● — сухие сорбенты (высушивание при 105°С); △ — содержание влаги 7 % мас.; □ — водонасыщенные сорбенты (RH =100%)

том, что и для молекул воды, более мелких, чем молекулы *n*-гексана, вклад в общую сорбцию путем заполнения микропор тоже не существен. Сравнение изотерм сорбции УВ на сухих и увлажненных ЦСМ и цеолите St. Cloud позволяет оценить степень микропористости сорбентов: расчеты показывают, что для этих сорбентов она не превышает соответственно 0,03 и 0,05 см<sup>3</sup>/г. Столь низкий объем микропор в природных сорбентах, по-видимому, вызван присутствием примесей в цеолитовых каналах.

Итак, ЦСМ не обладает селективностью сорбции, необходимой для разделения смесей УВ. Однако, учитывая его высокую сорбцион-

ную активность, дешевизну и доступность, он может быть перспективен в практической области. Особый интерес он может представлять для низкодоходных хозяйственных отраслей, в первую очередь для защиты и восстановления загрязненной воздушной и почвенной среды, в последнем случае одновременно повышая плодородие почвы. Полученные изотермы сорбции показывают, что ЦСМ сорбционно активен в широком диапазоне относительных давлений паров УВ, которые характерны для загрязненной почвы. Высокую сорбционную активность ЦСМ проявляет и в области низких давлений, типичных для загрязненного воздуха.

Литература

1. Агроминеральные ресурсы Татарстана и перспективы их использования (Под ред. А. В. Якимова). — Казань: ФЭН, 2002. — 272 с.
2. Бреус И. П., Мищенко А. А. Сорбция летучих органических загрязнителей почвами (Обзор литературы) // Почвоведение. — 2006. — № 12. — С. 1413–1426.
3. Ветошкин А. Г. Процессы и аппараты газоочистки: Учебное пособие. — Пенза: Изд-во ПГУ, 2006. — 201 с.
4. Гилязов М. Ю. Агроэкологическая характеристика нарушенных при нефтедобыче черноземов и приемы их рекультивации в условиях Закамья Татарстана. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. д-ра с.-х. наук. — Саратов, 1999. — 42 с.
5. Горбачук В. В., Соломонов Б. Н. Определение изотерм адсорбции органических соединений на человеческом сывороточном альбумине статическим методом парофазного газохроматографического анализа // Журнал физич. хим. — 1996. — Т. 70. — С. 723–727.
6. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Нефтяные сорбенты. — Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». — 2005. — 268 с.
7. Мищенко А. А., Бреус В. А., Неклюдов С. А. и др. Сорбционное связывание углеводородов геосорбентами // Технологии нефти и газа. — 2004. — №1. — С. 36–44.
8. Природные цеолиты России: Медико-биологические исследования и применение в сельском хозяйстве // Тез. Республ. совещания «Природные цеолиты России» / Под ред. Л. Е. Панина, М. Д. Чамухи. — Новосибирск, 1992. — Т. 2. — 103 с.
9. Природные цеолиты Татарстана. Тезисы докл. Республ. совещания «Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды». — Новосибирск, 1992. — Т. 1. — 171 с.
10. Цеолитосодержащие породы Татарстана и их применение / Под ред. А. И. Бурова и А. В. Якимова. — Казань: ФЭН, 2001. — 173 с.
11. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты. — М.: Химия, 1985. — 224 с.
12. Ackley M. W., Rege S. U., Saxena H. Review — Application of natural zeolites in the purification and separation of gases // Micropor. Mesopor. Mater. — 2003. — V. 61. — P. 25–42.
13. Aguilar-Armenta G., Diaz-Jimenez L. Characterization of the porous structure of two naturally occurring materials through N<sub>2</sub>-adsorption (77 K) and gas chromatographic methods // Coll. Surf. — 2001. — V. 176. — P. 245–252.
14. Aranovich G. L., Donohue M. D. An Equation of State for Multilayer Adsorption // J. Coll. Interface Sci. — 1995. — V. 175. — P. 492–496.
15. Barker J. M., Freeman P. S., Austin G. S. et al. Development of value-added zeolite products from St. Cloud Mining // CIM Bulletin. — 2004. — V. 97. — P. 1–7.
16. Barrer R. M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. — New York: Academic Press, 1978. — P. 1–497.
17. Bish D. L., Ming D. W. (Eds.) Natural Zeolites: Occurrence, properties, applications // Mineral. Geochem. — 2001. — V. 45. — P. 1–654.
18. Breus I. P., Mishchenko A. A., Potashev K. A., Breus V. A. The description of organic compound vapor-phase sorption by geosorbents: The adequacy of isotherm approximation equations // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2006. — V. 276. — P. 122–133.
19. Chipera S. J., Bish D. L. A full-pattern quantitative analysis program for X-ray powder diffraction using measured and calculated patterns // J. Appl. Cryst. — 2002. — V. 35. — P. 744–749.
20. Gevorkyan R. G., Sargsyan H. H., Karamyan G. G. et al. Study of absorption properties of modified zeolites // Chem. Erde. — 2002. — V. 62. — P. 237–242.
21. Minnich M. Behavior and determination of volatile organic compounds in soil: A literature review. — U. S. Environ. Protection Agency Issue, EPA 600/R-93/140. — Las Vegas, Nevada, 1993. — P. 1–118.
22. Mishchenko A. A., Yakimov N. D., Potashev K. A. et al. The equation of vapor-phase sorption on heterogeneous surfaces with local Guggenheim-Anderson-de Boer model // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2007. — V. 296. — P. 182–190.
23. Sircar S. Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes // Ind. Eng. Chem. Res. — 2006. — V. 45. — P. 5435–5448.
24. U.S. EPA 456/F-99-004. Choosing an adsorption system for VOC: Carbon, zeolite, or polymers? — U. S. Environ. Protection Agency Research. — Triangle Park, North Carolina, 1999. — P. 1–32.
25. U.S. EPA-456/F-98-004. Zeolite — a versatile air pollutant adsorbent. — U. S. Environ. Protection Agency Research. — Triangle Park, North Carolina, 1998. — P. 1–18.

A. V. Savin, G. S. Morozov, M. L. Bondyrev, V. A. Breus, S. A. Neklyudov, and I. P. Breus

**Bounding of Volatile Petroleum Hydrocarbons with Natural Zeolite-clayed Sorbents**

*Vapor-phase sorption of different types of hydrocarbons on zeolite-containing material (ZCM) of Tatarsko-Shatrashanskoe field (Tatar Republic, Russia) is studied. For comparison hydrocarbons sorption on high-grade zeolites of USA field, two local bentonite clays and molecular sieve Ms5A is investigated. It is shown, that ZCM has substantially higher sorption capacity to aromatic and aliphatic hydrocarbons, than zeolite St. Cloud, but lower sorption capacity, than clays. ZCM doesn't have adsorption selectivity, which is needed for separation of hydrocarbon mixtures. However, in consideration of its high sorption activity, low price and availability, ZCM can be perspective in practice. Using ZCM for protection and recovery of contaminated air and soil, simultaneously increasing soil fertility, is in particular interest. Obtained sorption isotherms show, that ZCM is active at sorption process in high range of hydrocarbon relative vapor pressure, which is specific for contaminated soil. ZCM also demonstrates high sorption activity at low vapor pressure, which is typical for contaminated air.*

**Key words:** volatile petroleum hydrocarbons, sorption, zeolite-containing materials.

## Эффективные жидкости для интенсификации нефтедобычи высококарбонатных терригенных коллекторов с повышенными и экстремально высокими температурами

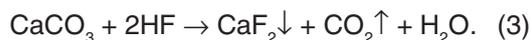
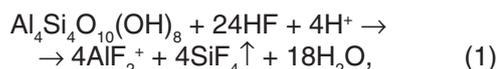
М. А. Силин, Л. А. Магадова, В. А. Цыганков  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*Исследовано влияние N,N-диацетоглутамата натрия на осадкоудерживающие и реакционные свойства кислотных композиций, включающих в свой состав фторсодержащие соединения. Лабораторные испытания показали, что введение N,N-диацетоглутамата натрия в кислотные технологические жидкости улучшает функциональные характеристики таких составов и расширяет диапазон их применения.*

**Ключевые слова:** интенсификация нефтедобычи, кислотная обработка, терригенный коллектор, этилендиаминтетраацетат натрия, диацетоглутамат натрия, хелатное соединение.

Основными проблемами, связанными с применением жидкостей для интенсификации нефтедобычи, являются их высокая реакционная активность при взаимодействии с породами продуктивного пласта, в особенности при высоких температурах, а также неспособность обрабатывать неоднородные по проницаемости пласты без применения кислотных отклонителей. Сильные быстрореагирующие кислоты имеют тенденцию к повышенной фильтруемости в высокопроницаемые зоны пластов с варьирующейся проницаемостью, оставляя загрязненные низкопроницаемые зоны необработанными неохваченными.

Успех стандартной матричной обработки в низкопроницаемых терригенных коллекторах с повышенной карбонатностью при помощи грязевой кислоты часто ограничен из-за того, что за счет большой удельной поверхности и реакционной активности глины и карбонатов вся кислота расходуется в прискважинной зоне (реакции 1, 2) [1], при этом существует риск образования нерастворимых фторидных осадков, являющихся продуктом реакции плавиковой кислоты с кальцийсодержащими породами (реакция 3)



Различные приемы используются для снижения проблем, связанных с быстрым реагированием кислот и осадкообразованием. Кислотные технологические жидкости, основанные на слабых кислотах, таких как муравьиная или уксусная кислота, имеют низкую концентрацию

ионов водорода в растворе по сравнению с соляной кислотой и реагируют с породой с более низкими скоростями, чем соляная кислота [2], поэтому такой прием, как замена соляной кислоты органическими кислотами в составе грязевой кислоты, является достаточно распространенным приемом в нефтепромысловой практике. Также для снижения скорости реагирования кислотных составов с породами коллектора прибегают к эмульгированию и вспениванию кислоты, это замедляет скорость диффузии кислоты к поверхности породы и позволяет непрореагировавшей кислоте проникать глубже в пласт, охватывая всю зону, предназначенную для обработки.

Однако использование уксусной и муравьиной кислот связано с определенными ограничениями, обусловленными низкими температурами вспышек и высокими температурами застывания этих кислот, что усложняет процесс их транспортировки и работы с ними, а применение эмульгированных или пенных кислотных систем ограничивается сложностью их приготовления и технологическими трудностями при самой обработке.

### Альтернативные жидкости для интенсификации нефтедобычи в высокотемпературных терригенных коллекторах

С целью преодоления всех трудностей, возникающих при обработке терригенных пластов с высоким содержанием карбонатов, были исследованы фторсодержащие кислотные композиции, содержащие хелатные соединения [3]. Проведенные исследования по применению хелатных агентов в качестве добавок для альтернативных жидкостей для интенсификации нефтедобычи

показали положительный результат. Были протестированы различные технологические жидкости на основе хелатных агентов, оценивалась их реакционная активность и осадкоудерживающая способность. В процессе экспериментов производилось растворение кварцевой и карбонатной составляющей пород при помощи кислотных составов, включающих этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА- $\text{Na}_4$ ) с рН рабочего раствора, равным, 5,5 и N,N-диацетоглутамат натрия (ГЛДА- $\text{Na}_4$ ) с рН рабочего раствора равным, 5,8. Рассмотренные кислотные композиции на основе хелатных агентов содержали эквивалентные количества реагента (фторсодержащих солей аммония), воздействующего на кварцевую составляющую породы, а необходимый уровень рН достигался введением в систему рассчитанного количества соляной кислоты.

Для лабораторных испытаний в качестве кварцевой составляющей породы были взяты кварцевые цилиндры, в качестве карбонатной составляющей — мраморные кубики. Кварц и карбонат были взяты как наименее и наиболее реакционноактивные компоненты рассматриваемого типа коллектора.

Все лабораторные испытания проводились по известным методикам, применяемым в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина.

В ходе экспериментов было замечено, что для достижения соизмеримого эффекта осадкоудержания (реакция 4) в составы, содержащие ГЛДА- $\text{Na}_4$ , необходимо вводить в 1,5 раза больше хелатного агента, чем в составы, содержащие ЭДТА- $\text{Na}_4$ . Данные по изменению осадкоудержания во времени в зависимости от типа и концентрации хелатного агента в растворе кислотной композиции представлены на рис. 1.



где Y — хелатный агент.

Представленные на рис. 1 составы 1 и 3 отличаются типом добавленных в них хелатных агентов, но мольное содержание этих хелатных агентов является одинаковым. Составы 2 и 3 включают в себя хелатный агент одного типа, но его содержание в составе 2 в 1,5 раза больше, чем в составе 3.

На рис. 2 представлены кинетические кривые растворения кислотными хелатсодержащими композициями карбоната при 95°C.

Из рисунка видно, что менее агрессивное воздействие на карбонатную породу оказывает технологическая жидкость, содержащая ГЛДА- $\text{Na}_4$ , что выражается в пониженной скорости растворения породы таким составом. Эффект

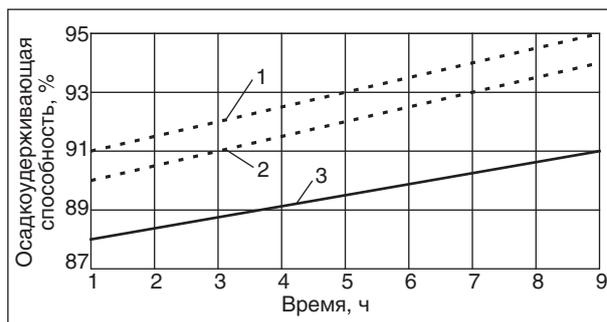


Рис. 1. Зависимость осадкоудерживающей способности кислотных составов от количества введенного хелатного агента во времени при температуре 95°C: 1 — состав 1, содержащий ЭДТА- $\text{Na}_4$ ; 2, 3 — составы 2 и 3, содержащие ГЛДА- $\text{Na}_4$

пониженной скорости растворения объясняется выявленными в ходе исследований адсорбционными свойствами N,N-диацетоглутамата натрия по отношению к карбонату кальция.

Что касается взаимодействия разработанных кислотных составов с кварцевой породой, то здесь выявлен одинаковый эффект воздействия для обоих составов, содержащих различные типы хелатных агентов. ГЛДА- $\text{Na}_4$  не проявляет в данном случае адсорбционных свойств, что свидетельствует о его избирательном воздействии на породы различных типов. При растворении кварцевых цилиндров скорость растворения сохраняется на одном уровне 1 г/(м<sup>2</sup>·ч) на протяжении 3 часов эксперимента, как для составов с ЭДТА- $\text{Na}_4$ , так и для составов с ГЛДА- $\text{Na}_4$ .

Анализ данных растворения кварцевых и карбонатных пород дает понять, что гораздо важнее то, как кислота воздействует на карбонатную породу коллектора, так как скорость растворения карбоната кальция в десятки или

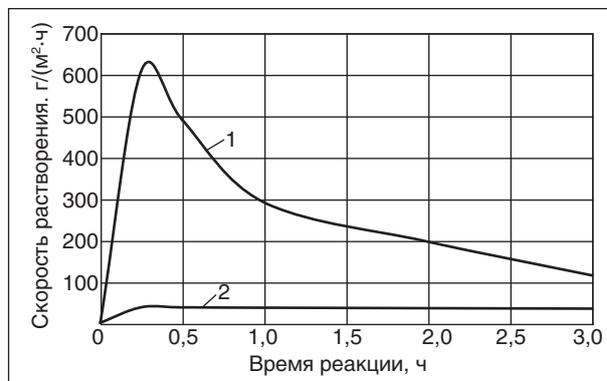


Рис. 2. Зависимость скорости растворения карбонатов кислотными составами от времени при температуре 95°C. Цифры на кривых — номера составов (см. рис. 1)

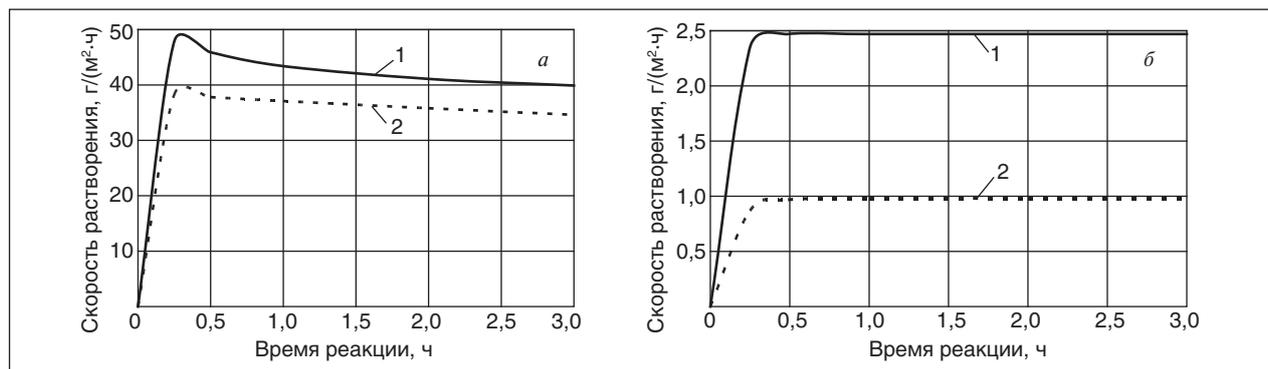


Рис. 3. Кинетика растворения карбонатов (а) и кварца (б) составами, содержащими ГЛДА- $\text{Na}_4$ , в зависимости от температуры, °С: 1 — 130; 2 — 95

даже в сотни раз может превышать скорость растворения кварца. Как уже было сказано ранее, чем большей реакционной активностью обладает тот или иной кислотный состав, тем быстрее он будет нейтрализован вблизи ствола скважины, не достигнув планируемой границы зоны обработки. Поскольку технологическая жидкость, содержащая ГЛДА- $\text{Na}_4$ , обладает пониженной тенденцией к растворению самого чувствительного к кислоте элемента породы — карбоната кальция, даже при повышенных температурах, это позволяет рекомендовать такую кислотную композицию к применению в коллекторах с экстремально высокими температурами, не боясь негативных последствий от такой обработки.

#### Применение N,N-диацетоглутамата натрия при обработках коллекторов с экстремально высокими температурами

На рис. 3 показываются тенденции к растворению кварцевых и карбонатных компонентов породы кислотными составами, содержащими ГЛДА- $\text{Na}_4$ , при повышенной и экстремально высокой температуре (130°C).

Как следует из рис. 3, а, ГЛДА- $\text{Na}_4$  не оказывает агрессивного воздействия на карбонатную породу как при повышенной, так и при экстремально высокой температуре. При увеличении температуры с 95 до 130°C усиление растворяющей способности рабочего раствора кислотной композиции, содержащей ГЛДА- $\text{Na}_4$ , по отношению к карбонату кальция происходит всего в 1,2 раза, что, безусловно, является очень благоприятным фактором применения таких кислотных композиций в описанных условиях. При этом осадкоудерживающая способность от-

носительно осадков фторида кальция остается на уровне 94–95%.

На рис. 3, б, показано, что при увеличении температуры на 35°C (с 95 до 130°C) скорость растворения кварца кислотным составом возрастает всего в 2,5 раза.

Проведенные эксперименты при 130°C подтвердили, что хелатсодержащие кислотные технологические жидкости, включающие в свой состав ГЛДА- $\text{Na}_4$ , являются оптимальными для обработок высококарбонатных терригенных коллекторов с экстремально высокими пластовыми температурами.

#### Выводы

1. Показано, что составу, содержащему ГЛДА- $\text{Na}_4$ , для достижения аналогичного по силе эффекта осадкоудержания необходимо увеличение концентрации комплексона в 1,5 раза по сравнению с кислотным составом, содержащим ЭДТА- $\text{Na}_4$ .

2. Определено изменение растворяющей способности кислотных составов по отношению к образцам породы (кварц, карбонат) в зависимости от типа хелатного агента, входящего в эти кислотные составы. Установлено, что составы, содержащие в качестве хелатного агента N,N-диацетоглутамат натрия, обладают пролонгированным действием по отношению к карбонатным породам.

3. Обосновано применение технологических жидкостей, содержащих N,N-диацетоглутамат натрия, при экстремально высоких пластовых температурах, при которых такие кислотные композиции обладают умеренными скоростями растворения и хорошими осадкоудерживающими свойствами.

## Литература

1. Экономидес М. Д., Хилл А. Д., Экономидес К. Э. Способы добычи нефти: Главы 13–16. Уфа. — 2005. — 143 с.
2. Abrams A., Scheuerman R. F. Templeton. C. C. et al. Higher-pH Acid Stimulation System // Journal of Petroleum Technology. — 1983. Vol. 35. — P. 2175–2184.
3. Силин М. А., Магадова Л. А., Цыганков В. А. и др. Кислотная композиция для увеличения продуктивности скважин низкопроницаемых терригенных коллекторов с высоким содержанием карбонатов // Технологии нефти и газа. — 2010. — №1. — С. 41.

M. A. Silin, L. A. Magadova, and V. A. Tsygankov

### Efficient Fluids for Intensification of Oil Production from High-carbonaceous Terrigenous Reservoirs with Increased and Extremely High Temperatures

*Influence of sodium N,N-diacetoglutamate on sediment-retentive and reaction properties of acidic compositions, containing fluorochemicals, is investigated. Laboratory tests have shown, that addition of sodium N,N-diacetoglutamate into acidic drilling fluids improves such compositions functional characteristics and broaden their application range.*

**Key words:** oil production intensification, acidizing, terrigenous reservoir, sodium ethylenediamine tetraacetate, sodium diacetoglutamate, chelate compound.

## 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 и эксплуатационные свойства различных бензиновых компонентов, а также присадок и добавок для улучшения эксплуатационных свойств.

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

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

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

**В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов**

### МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Приведены сведения о требованиях к качеству и технологии производства моторных топлив, методах оценки их детонационной стойкости и воспламеняемости. Изложены основные теоретические и практические вопросы, относящиеся к определению детонационной стойкости и воспламеняемости моторных топлив на современных одноцилиндровых установках, их техническое обслуживание, а также новейшие достижения техники в области усовершенствования установок и методов испытаний.

Книга предназначена в качестве практического руководства для работников лабораторий нефтеперерабатывающих и нефтесбытовых предприятий, для работников автомобильного и воздушного транспорта и других отраслей, а также широкому кругу инженерно-технических работников, будет полезна аспирантам и студентам вузов и техникумов.

**М.: Издательство «Техника», 2006. — 192 с.**

## Улучшение эксплуатационных свойств профилактических смазочных материалов

К. Е. Станкевич, Н. К. Кондрашева  
Уфимский государственный нефтяной технический университет

*Разработка технологии получения и применения новых смазочных материалов для профилактики металлических поверхностей при транспортировке коксующихся углей, руд и вскрышных пород вызвала необходимость в исследовании смазочной способности и адгезии продуктов нефтепереработки и нефтехимии, а также их смесей с тяжёлыми нефтяными остатками, механизма формирования и прочности граничных смазочных слоев на поверхности металла. Новые профилактические материалы отличаются высокой смазочной и адгезионной способностью по отношению к обрабатываемой металлической поверхности за счет вовлечения в их состав высокоароматизированных или кислородсодержащих отходов нефтеперерабатывающих или нефтехимических производств, а также тяжелых нефтяных остатков с высоким содержанием асфальто-смолистых веществ.*

**Ключевые слова:** профилактические смазочные материалы, адгезия, отходы производства бутиловых спиртов, поверхностные свойства, смазывающие свойства.

При использовании профилактических смазок против прилипания, примерзания сыпучих материалов и вскрышных пород к металлической поверхности железнодорожных и автомобильных транспортных средств большое значение имеет адгезионное воздействие смазочных материалов с твердыми поверхностями и смачивание последних.

Исследуемые профилактические составы — углеводородные смеси — являются многокомпонентными системами, содержащими естественные поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы. Образование в них адсорбционных слоев происходит в условиях конкурентной адсорбции с селективным отбором наиболее активных компонентов. Активность ПАВ проявляется прежде всего на границах раздела фаз в объеме смазки.

Адгезию жидкости и смачивание твердой поверхности можно изменить в желаемом направлении, используя особенности адсорбционных процессов, которые происходят на границе раздела двух фаз. ПАВ являются мощным средством изменения смачивания и адгезии. Адсорбируясь на границе раздела жидкой и твердой фаз, они изменяют поверхностное натяжение и, как следствие этого, — адгезию и смачивание.

Смазочные плёнки образуют граничные слои с отчетливыми поверхностями раздела [2]. При нанесении профилактического материала на поверхность металла происходит формирование граничного слоя жидкости со свойствами, отличающимися от объёмных.

Жидкость на границе раздела с твердым телом находится в особом состоянии. В по-

верхностном слое, толщина которого равна расстоянию молекулярного взаимодействия, силы, действующие на молекулы со стороны жидкости, не равны силам, действующим на них со стороны твердой фазы, так как в первом направлении они взаимодействуют с молекулами рассматриваемой жидкости, во втором — с молекулами другой фазы, что обуславливается существованием поверхностной энергии и ряда молекулярно-поверхностных эффектов. К их числу относится адсорбция, сущность которой состоит в повышении концентрации растворённого вещества на границе раздела фаз.

Процесс формирования адсорбционных плёнок на металлической поверхности идёт постепенно с увеличением концентрации поверхностно-активных молекул до насыщения адсорбционного слоя и сопровождается миграцией молекул вследствие их поверхностной подвижности.

Это очень тонкий граничный слой — толщиной меньше 1 мкм, который выполняет функцию смазочной плёнки. Он предотвращает непосредственный контакт поверхностей трения. Образование смазочной плёнки связано с большой активностью поверхностного слоя металла. Атомы металла, расположенные на поверхности, имеют свободные связи, не компенсированные соседними атомами. Благодаря этому поверхность металла способна притягивать в первую очередь поверхностно-активные вещества [3].

Молекулы углеводородов в отсутствие внешнего электрического поля неполярны, их дипольный момент равен нулю. Присутствующие в нефтепродуктах молекулы гетероатомных

соединений содержат атомы серы, кислорода или азота. Такие молекулы полярны и имеют постоянный дипольный момент. Эти соединения, притягиваясь поверхностью металла, строго ориентируются в слоях и создают ту смазочную плёнку, которая уменьшает трение и износ. Установлено, что наилучшими смазочными свойствами обладают кислородсодержащие соединения [4].

Изучение влияния отдельных групп ароматических углеводородов на смазывающие свойства дизельных топлив, лёгкого газойля каталитического крекинга с установки Г-43-107 (ЛГКК) показывает, что ароматические углеводороды оказывают значительное влияние на смазывающие свойства дизельного топлива. Для лёгкого газойля каталитического крекинга Г-43-107 характерно содержание моноциклических ароматических углеводородов 15–30%, бициклических 45–60%, трициклических 0,1–4,5%. Проведённые исследования показали, что смазывающие свойства ароматических углеводородов ухудшаются в ряду: трициклические, бициклические, моноциклические. Это связано с тем, что на поверхности адсорбируются в первую очередь полициклические ароматические углеводороды, которые затем переходят в анион-радикалы. ЛГКК содержит значительное количество природных поверхностно-активных веществ и адсорбционных смол, которые могут обуславливать улучшенные смазывающие свойства [3].

В данной работе исследовались смазывающие свойства продуктов нефтехимических производств, отходов производства бутиловых спиртов, средние дистиллятные фракции прямой перегонки и вторичных процессов. Эти продукты были использованы в качестве базовой основы разрабатываемого низкозастывающего профилактического смазочного материала «Ниогрин-С» (северный) против прилипания, смерзания и примерзания к металлической поверхности горнотранспортного оборудования для северных районов нашей страны. Также исследовались опытные образцы профилактической смазки «Ниогрин-С» — композиции базовых основ с тяжёлыми нефтяными остатками: гудроном, мазутом или крекинг-остатком (КО), взятыми в количестве до 20% мас.

Для определения смазывающей способности, которая оценивается величиной адгезии и показателем смачивания, профилактических смазочных материалов, наносимых на металлическую поверхность, необходимо знать поверхностное натяжение и краевой угол смачивания. Эти величины определялись для исследуемых

базовых продуктов и смазочных составов на их основе по известным методикам [7].

Адгезия обуславливает взаимодействие между твёрдым телом и находящейся в контакте с ним жидкостью. Величина работы адгезии определялась расчётным путем по уравнению

$$A = \sigma_{1,2} (1 + \cos\theta), \text{ эрг/см}^2,$$

где учитываются  $\sigma_{1,2}$  — поверхностное натяжение на границе жидкость — твёрдое тело;  $\theta$  — краевой угол смачивания;  $\cos\theta$  — коэффициент смачивания.

Поверхностное натяжение стремится сократить свободную поверхность жидкости до минимальных размеров. Определение величины поверхностного натяжения — силы, действующей по касательной к поверхности жидкости, производилось на приборе Ребиндера способом наибольшего давления пузырьков или капель, который является наиболее пригодным для нефтяной практики [8, 9]. Способ наибольшего давления пузырьков [9] основан на том, что при выдавливании пузырька воздуха из узкого капилляра в жидкость поверхностное натяжение  $\sigma$  на границе с той жидкостью, куда выпускается капля, пропорционально наибольшему давлению, необходимому для выдавливания капли. Принимая во внимание первый закон Лапласа (для избыточного капиллярного давления) и гидростатическое давление, максимальное давление определяли по уравнению

$$P = 2\sigma/r + \sigma(\rho_1 + \rho_2)g,$$

где  $r$  — радиус капилляра, равный наименьшему значению для радиуса пузырька во время его образования, см;  $\sigma$  — глубина погружения капилляра;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности первой и второй фаз;  $g$  — ускорение силы тяжести, см/с<sup>2</sup>;  $P$  — максимальное давление, дин/см.

Окончательный результат определялся как среднее арифметическое из 3–5 измерений. Точность измерения на границе с воздухом составляет 0,2%.

Полученные данные смазывающей способности исследуемых базовых компонентов и различных композиций профилактической смазки «Ниогрин-С» приведены в табл. 1 и 2.

Анализируя полученные данные, видим, что нефтяные фракции и отходы нефтехимических производств имеют близкие значения краевого угла смачивания, которые лежат в пределах от 2 до 6 градусов, а также высокий коэффициент смачивания, соответственно составляющий 0,9945–0,9998. В отличие от этих продуктов для отработанных моторных масел характерен

Табл. 1. Поверхностные свойства продуктов нефтепереработки и нефтехимии

Исследуемые продукты	Краевой угол смачивания, град.	Коэффициент растекания	Поверхностное натяжение, дин/см	Работа адгезии, эрг/см <sup>2</sup>
Базовые компоненты на нефтяной основе:				
ДТ (летнее)	6	0,9945	25,05	49,96
ЛГКК с Г-43-107	4	0,9976	26,8	53,54
ЛГЗК	4	0,9976	26,4	52,73
Базовые компоненты на основе нефтехимических продуктов:				
Нефрас	5	0,9962	28,8	57,49
Абсорбент (Стерлитамак)	2	0,9994	22,9	45,79
Абсорбент (НК)	2	0,9994	23,0	45,99
КОН	6	0,9945	30,5	60,83
КОС	3	0,9986	30,0	59,96
МОМ	8	0,9903	38,5	76,63

Табл. 2. Поверхностное натяжение и работа адгезии профилактических смазочных материалов

Исследуемые продукты	Краевой угол смачивания, град.	Коэффициент растекания	Поверхностное натяжение, дин/см	Работа адгезии, эрг/см <sup>2</sup>
Составы на нефтяной основе:				
ДТ 80%+ гудрон 20%	5	0,9962	30,80	61,48
ДТ 80%+ КО 20%	3	0,9986	30,03	60,02
ЛГКК 80%+ гудрон 20%	5	0,9962	29,78	59,45
ЛГКК 80%+ КО 20%	3	0,9986	28,85	57,66
ЛГЗК 80%+ КО 20%	4	0,9976	29,05	58,03
Составы на основе нефтехимических продуктов:				
Нефрас 80%+ мазут 20%	3	0,9986	34,05	68,05
Нефрас 80%+ гудрон 20%	4	0,9976	33,69	67,30
Нефрас 80%+ КО 20%	3	0,9986	32,84	65,64
Абсорбент 80% +мазут 20%	1	0,9998	26,45	52,90
Абсорбент 80% +гудрон 20%	1	0,9998	28,24	56,48
Абсорбент 80% +КО 20%	1	0,9998	26,88	53,76
КОС 80 % +мазут 20%	1	0,9998	31,86	63,71
КОН 80 % + КО 20%	4	0,9976	33,01	65,94
КОН 80 % + гудрон 20%	4	0,9976	32,75	65,42
КОН 50 % + МОМ 50 %	5	0,9962	35,68	71,23
КОС 50 % + МОМ 50 %	5	0,9962	35,02	69,91

краевой угол смачивания, равный 8 градусам, и коэффициент растекания 0,9903.

Для нефтехимических продуктов характерны несколько более высокие значения поверхностного натяжения от 28,8 до 30,5 дин/см в сравнении с нефтепродуктами (от 25,05 до 26,4 дин/см). Исключение составляют абсорбенты, поверхностное натяжение которых составляет 23,0 дин/см (см. табл. 1). Масла моторные отработанные имеют отличные от этих продуктов более высокие значения поверхностного натяжения — 38,5 дин/см.

При обработке металлической поверхности продуктами на нефтяной основе образование граничного слоя из молекул поверхностно-активных соединений обуславливается химическим составом нефтяных дисперсных систем, а именно присутствием в них ароматических углеводородов и смолистых соединений, которые обладают высокой адгезионной и смазывающей способностью. Высокая концентрация кислородсодержащих соединений в продуктах нефтехимических производств обеспечивает хорошие адгезионные и смазывающие свойства последних.

Исследование адгезионных свойств композиций профилактических смазок на нефтяной основе показало, что поверхностное натяжение при вовлечении в их состав тяжелых нефтяных остатков в количестве до 20% мас. повышается в среднем на 5,75 дин/см, а краевой угол смачивания уменьшается на 1–2 градуса (см. табл. 2) по сравнению с базовыми основами. Поверхностное натяжение смазочных составов на основе нефтехимических продуктов при введении тяжелых нефтяных остатков в количестве 20% мас. увеличивается на 5,25 дин/см, соответственно уменьшается краевой угол смачивания происходит на несколько большую величину — 3–4 градуса (см. табл. 2) по сравнению с базовыми продуктами — остатками нефтехимических производств. В отличие от этих композиций показатели поверхностного натяжения образцов смазки, полученных смешением масел моторных отработанных с кубовыми остатками спиртов в соотношении 50:50% мас., увеличились незначительно — на 3 дин/см (см. табл. 2), краевой угол смачивания уменьшился на 3 градуса.

В случае обработки металлической поверхности смазочными составами на базе нефтехимических отходов существует возможность неизбежного конкурентного взаимодействия сильных поверхностно-активных кислородсодержащих соединений (сложные эфиры, кислоты и спирты), составляющих дисперсную среду, и поверхностно-активных соединений дисперсной фазы — асфальтенов и смол — составных частей тяжелых нефтяных остатков.

Возможно, граничный слой, образованный композициями из нефтехимических отходов и нефтяных остатков, обладает более высокими адгезионными свойствами за счёт адсорбции кислородсодержащих соединений, обладающих гидрофобными свойствами, и присутствия в нём асфальто-смолистых соединений, которые придают защитному слою смазки высокое сопротивление сближению контактирующих тел под действием нормальной нагрузки.

Явление ориентации — это общее свойство асимметричных молекул, входящих в состав смазочных масел вне зависимости от их полярности. Наличие полярных молекул интенсифицирует эти процессы. В данном случае при нанесении на металлическую поверхность сложных смазочных композиций прежде всего селективно адсорбируются и ориентируются полярные молекулы. Этот процесс сложен, так как при этом происходит раздельная поверхностная кристаллизация полярных компонентов, имеющих молекулы различной длины и конфигурации. Весьма вероятно,

что при формировании мультимолекулярного граничного слоя происходит чередование адсорбции молекул различного вида. Неактивные молекулы оттесняются в периферические области такой слоистой структуры, где они приобретают закономерное расположение [10].

Исследование поверхностных свойств и работы адгезии показало, что в целом смазывающие свойства базовых продуктов при вовлечении в их состав тяжелых нефтяных остатков улучшаются. Это подтверждается исследованием смазывающих свойств опытных образцов профилактической смазки «Ниогрин-С» и базовых основ. Характеристики смазывающих свойств — критическая нагрузка и диаметр пятна износа — определялись на ЧШМ-3 по ГОСТ 9490–75. Результаты испытаний приведены на рис. 1 и 2.

Из рис. 1 видно, что значения критических нагрузок, получаемых при испытании опытных образцов на базе нефтехимических продуктов, выше, чем при испытании их базовых основ. Для нефраса и КОН при введении нефтяных остатков характерно большое повышение значений критических нагрузок с 45 до 180 кгс, тогда как у опытных образцов на базе абсорбента значения критических нагрузок повышаются меньше — на 25 кгс.

На рис. 2 показано изменение диаметра пятна износа при испытании базовых основ профилактической смазки после введения нефтяных остатков — мазута, гудрона и крекинг-остатка.

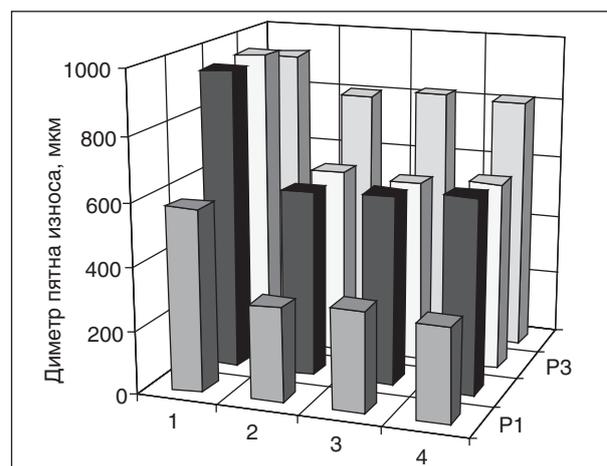
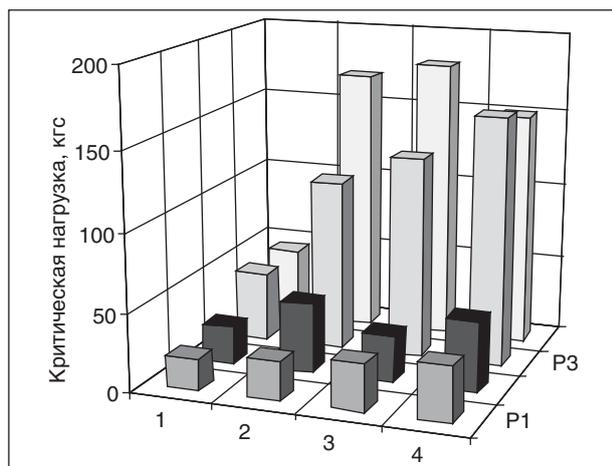


Рис. 1. Сравнительная характеристика диаметра пятна износа образцов и базовых основ профилактической смазки «Ниогрин-С»: 1 — абсорбент (1), КОН+мазут (2), КОН+ гудрон (3), КОН+КО (4); 2 — нефрас (1), нефрас + гудрон (3), нефрас +КО (4); 3 — КОН (1), КОН+мазут (2), КОН+гудрон (3), КОН+КО (4); 4 — ЛГКК (1), ЛГКК +мазут (2), ЛГКК+ гудрон (3), ЛГКК +КО (4)



**Рис. 1. Сравнительная характеристика критической нагрузки образцов и базовых основ профилактической смазки «Ниогрин-С»:**  
 1 — ЛГКК (1), ЛГКК + мазут (2), ЛГКК + гудрон (3), ЛГКК+ КО (4); 2 — абсорбент (1), абсорбент+мазут (2), абсорбент+гудрон (3), абсорбент+КО (4); 3 — нефрас (1); нефрас+мазут (2), нефрас+гудрон (3), нефрас+КО (4); 4 — КОН (1), КОН+мазут (2), КОН+гудрон (3), КОН+КО (4)

Лучшие результаты показали образцы на базе нефраса и кубовых остатков нефтехимии — диаметр пятна износа уменьшился на 350 мкм а у образцов на базе абсорбента диаметр пятна износа уменьшился на 250 мкм, по сравнению

со значениями, полученными при испытаниях базовых продуктов. При испытании базовых основ и опытных композиций на базе продуктов нефтепереработки значения критических нагрузок лежат в пределах 20–35 кгс; соответствующий им диаметр пятна износа составляет 980 мкм и при введении остатков уменьшается незначительно — на 120 мкм.

Таким образом, образцы смазки на нефтехимической основе показали лучшие результаты по сравнению с образцами на основе продуктов нефтепереработки — лёгкого газойля каталитического крекинга и дизельного топлива. Введение в базовую нефтехимическую основу профилактической смазки тяжёлых нефтяных остатков приводит к увеличению содержания поверхностно-активных гетеросоединений и смолисто-асфальтеновых веществ, обладающих способностью создавать хемосорбционные плёнки на поверхности металла в процессе трения. Это и обеспечивает улучшение смазывающих и адгезионных свойств профилактических материалов.

Проведенные исследования показали возможность получения и применения низкозастывающей профилактической смазки «Ниогрин-С» на базе нового вида сырья (остаточных продуктов нефтехимического синтеза и вторичных фракций нефтепереработки — в композиции с различными нефтяными остатками).

#### Литература

1. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. — М.: Гостоптехиздат, 1959. — 416 с.
2. Ольков П. Л. Поверхностные явления в нефтяных дисперсных системах и разработка новых нефтепродуктов. Дисс. на соиск. уч. степ. д-ра. техн. наук. — Уфа.: УНИ, 1983. — 442 с.
3. Митусова Т. Н., Полина Е. В., Калинина М. В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. — М.: Техника, 2002. — 64 с.
4. Гуреев А. А., Азев В. С., Камфер Г. М. Топливо для дизелей. Свойства и применение. — М.: Химия, 1993. — 351 с.
5. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.
6. Фукс Г. И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. — М.: Гостоптехиздат, 1951. — 271 с.
7. Парунакян В. Э., Синянская Р. И. Борьба с прилипанием и примерзанием горной массы к рабочим поверхностям транспортного оборудования на карьерах. — М.: Недра, 1975. — 136 с.
8. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. — М.: Химия, 1974. — 416 с.
9. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. — М.: Гостоптехиздат, 1962. — 450 с.
10. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. — М.: Наука, 1963. — 472 с.
11. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. — Л.: Химия, 1975. — 248 с.

K. E. Stankevich and N. K. Kondrasheva

#### Improving of Performance Properties of Preventive Lubricants

*The development of technology of production and utilization of new lubricants for preventing metal surfaces at transportation of coking coal, ores and overburden rocks involved a necessity of investigation of lubricating property and adhesion of petroleum products and their mixtures with heavy oil residues, research on formation mechanism and strength of frictional boundary layers on a metal surface. New preventive materials show high lubricating and adhesion properties towards metal surface being worked. This is a result of adding into preventive materials highly aromatic or oxygen-containing wastes of refining and petrochemical plants, and also heavy oil residues with high content of resinous-asphaltenic materials.*

**Key words:** preventive lubricants, adhesion, waste of butyl alcohols production, surface properties, lubricating properties.

## Влияние волновых воздействий на процесс очистки углеводородного сырья от механических примесей

Г. В. Власова, Н. А. Пивоварова, Л. Б. Кириллова,  
С. Р. Рамазанов, Л. В. Пахместеров  
Астраханский государственный технический университет

*Исследовано влияние постоянного магнитного поля и ультразвука на углеводородное сырье разной природы. Установлено влияние волновой обработки на размер дисперсных частиц. Показана эффективность совместного воздействия магнитного поля и ультразвука на процесс очистки углеводородного сырья от механических примесей.*

**Ключевые слова:** постоянное магнитное поле, ультразвук, дисперсные системы, очистка углеводородного сырья от механических примесей.

Увеличение нефтеотдачи пластов — сложная проблема, для решения которой используется опыт, накопленный во всех областях нефтепромыслового дела. Эффективность эксплуатации залежи улучшается при специальном воздействии на забой скважины с целью увеличения их дебитов и выравнивания профиля притока нефти и газа. Существует множество методов и технологических приемов, позволяющих увеличить отбор нефти из пород, например заводнение. Его эффективность повышается при добавлении в нагнетаемую в пласт воду специальных веществ, улучшающих её нефтевытесняющие свойства. Например, вытеснение нефти пластовыми водами, представляющими собой концентрированные растворы хлоридов.

Лучшие результаты при вытеснении нефти получают с применением растворов неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Известно также, что ионогенные ПАВ адсорбируются на поверхностях минералов больше, чем неионогенные.

Присутствие в породе гипса и ангидрита отрицательно сказывается на результатах заводнения с использованием растворов щелочи вследствие растворения  $\text{CaSO}_4$  и выпадения из раствора осадков  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Все эти продукты — пластовая вода, хлорорганические соединения, ингибиторы коррозии, частицы породы и бурового раствора, песок, цемент, элементы коррозии оборудования — при добыче выносятся на поверхность и по трубопроводу поступают на установки комплексной первичной подготовки и далее на газонефтеперерабатывающий завод, создавая трудности в переработке.

В настоящее время ужесточаются требования по содержанию вредных примесей в углеводородном сырье, так как их присутствие приводит к забивке и коррозии оборудования, вызывает необходимость внеплановых оста-

новок, снижает качественные характеристики получаемых нефтепродуктов, уменьшает сроки службы дорогостоящих катализаторов.

Присутствие механических примесей в углеводородном сырье делает нефтяные дисперсные системы более сложными и непредсказуемыми. Удаление их из сырья проводят двумя методами: отстоя и фильтрации. Использование метода отстоя наиболее простой способ, но требует большого парка резервуаров и длительного времени. Кроме того, частицы высокой дисперсности (меньше одного микрона), составляющие основную массу механических примесей, в частности сульфид железа, остаются во взвешенном состоянии. Метод фильтрации более быстрый, но возникает проблема с подбором фильтрующего материала, подходящего для мелкодисперсных частиц. Поэтому использование этих методов не решает полностью проблему очистки сырья от механических примесей.

В настоящее время интенсификация процесса удаления механических примесей из углеводородного сырья преимущественно достигается за счет оптимизации технологических параметров, использования добавок, модернизации оборудования, что зачастую влечет за собой большие затраты и в целом снижает экономическую эффективность. Актуален поиск менее дорогостоящих методов, не требующих больших капитальных вложений и энергетических затрат, позволяющих добиться более эффективного удаления нежелательных компонентов из нефти и газоконденсата. Значительного повышения эффективности производства на действующих установках можно добиться путем внедрения альтернативных методов, а именно воздействием на сырье различного типа полями, в частности магнитным и ультразвуковым полями. Этот способ является эффективным, малозатратным, экологически чистым и несложным в эксплуатации.

Табл. 1. Методы определения характеристик сырья

Показатель	ГОСТ, метод испытания
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	3900–85
Фракционный состав, % об.	2177–99
Содержание механических примесей, % мас.	6370–83
Зольность, % мас.	1461–75
Содержание воды, % об.	2477–78
Содержание общей серы, % мас.	1437–75
Коксуемость по Кондрансону, % мас.	19923–99
Содержание хлористых солей*, мг/дм <sup>3</sup>	21534–76
Давление насыщенных паров, кПа	1756–52
Кинематическая вязкость при 50°C и при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	6258–72
Содержание парафинов, % мас.	11851–85
Содержание асфальтенов, % мас.	11858–66
Концентрация ПМЦ·10 <sup>17</sup> , спин/г	Методика Томского государственного университета
Молекулярная масса	МИ-96-ЦЗЛ-ОТК-2007

\* Для титрования водных вытяжек использовали микробюретку на 2 мл титранта с ценой деления 0,01 мл для более точной индикации конечной точки титрования.

Цель данной работы — экспериментальное исследование влияния волновых воздействий на процесс отделения примесей путём фильтрации и разработка принципиальной схемы установки подготовки углеводородного сырья. Выбор факторов и интервалы их варьирования основаны на литературных данных и предварительных исследованиях эффективности режимов магнитной обработки.

Объектами исследований послужили нефти месторождений грозненского района (черная, московская, виноградная), смесь западно-сибирских нефтей, газоконденсат астраханского месторождения, а также его фракция — НК-350°C. Физико-химические характеристики углеводородного сырья исследованы стандартными методами испытаний нефтепродуктов (перечень методов и физико-химических показателей представлен в табл. 1 и 2).

Исходя из литературных данных [3] и экспериментально полученных характеристик, можно сделать вывод о том, что нефти грозненского района — легкие, малосернистые, парафинистые, малосмолистые, смесь западно-сибирских нефтей — тяжелая, ароматическая, парафинистая, с невысоким содержанием асфальтенов. Газоконденсат и его фракция содержат большое количество общей серы и парафинов, малое количество асфальтенов.

Магнитную обработку углеводородного сырья осуществляли с использованием магнитного туннеля при величине магнитной индукции 0,08–0,31 Тл и линейной скорости пересечения активной зоны 0,2–1,2 м/с. Выбор факторов и

интервалы их варьирования основаны на литературных данных и предварительных исследованиях эффективности режимов магнитной обработки. В качестве ультразвукового излучателя использовали устройство «КОЛИБРИ» с частотой излучателя 45 кГц, расположенное внутри емкости, через которую проходил поток изучаемой нефти.

Фильтрацию нефтей и газоконденсата проводили на фильтрах различной пористости (20, 10, 0,8 мкм) «Белая Лента», «Millipore» и Палл соответственно.

Результаты процесса фильтрации исходных образцов нефтей и газоконденсата без предварительной волновой обработки представлены на рис. 1 и 2.

Из представленных данных видно, что в сырье содержится большое количество механических примесей размером менее 20 мкм.

При воздействии магнитного поля с малой величиной магнитной индукции (0,08 Тл) при последующем фильтровании количество задерживаемых мелкодисперсных механических примесей увеличивается почти вдвое, при индукции 0,15 Тл — в 2,5 раза, при индукции 0,31 Тл — в 3–5 раз. Наглядно это демонстрирует на примере Астраханского газоконденсата и фракции н.к.–350°C рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что увеличение индукции магнитного поля выше 0,15 Тл мало влияет на глубину очистки углеводородного сырья. Следует отметить, что с увеличением магнитной индукции возрастают энергетические затраты на создание электромагнитного поля или

Табл. 2. Характеристики углеводородного сырья

Показатель	Московская нефть	Виноградная нефть	Черная нефть	Газоконденсат астраханский	Фракция н.к.–350°С астраханского газоконденсата	Смесь западно-сибирских нефтей
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	788,7	813,4	801,6	799,2	755,0	860,1
Давление насыщенных паров, кПа	1,43	1,44	1,53	1,33	1,97	–
Выход, % мас.:						
до 120°С	22,2	12,8	11,6	46	78	–
до 200°С	48,0	34,0	28,8	55	22	16,3
до 350°С	85,7	74,2	77,6	88	100	45,3
Механические примеси, % мас.:						
в сырой нефти,	0,0030	0,0031	0,0003	0,0023	0,00235	0,0177
на входе в АТ	Следы	Следы	Следы	Следы	–	–
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с:						
при 50°С	1,66	2,27	1,79	1,57	1,02	3,79
при 20°С	2,31	3,48	3,09	2,85	2,7	6,15
Содержание хлористых солей, мг/дм <sup>3</sup> :						
в сырой нефти,	18,9	25,6	28,2	3,6	–	26
на входе в АТ	0,4	0,6	0,4	0,5	3,3	–
Содержание, % мас.:						
асфальтенов	0,75	0,63	1,20	0,375	–	1,1
парафинов	3,5	3,6	4,8	3,01	2,89	2,3
серы общей	0,27	0,19	0,22	1,25	1,32	1,6
Молекулярная масса	153	175	173	126	122	274
Размер частиц дисперсной фазы, нм	79	152	115	79	68	398
Концентрация ПМЦ·10 <sup>17</sup> , спин/г	1,0	2,5	2,4	–	–	–

стоимость постоянного магнита (в зависимости от типа применяемого магнетизатора).

Использование ультразвука на сырье с высоким содержанием парафинов и асфальтенов приводит к такому же эффекту — увеличивается степень очистки углеводородного сырья (табл. 3).

Изучая эффективность действия ультразвука и постоянного магнитного поля, имея положительные данные применения этих способов по отдельности на процесс очистки углеводородного сырья, можно предположить, что комбинирование этих воздействий позволит улучшить показатели промысловой подготовки сырья.

И действительно, было показано, что последовательное воздействие ультразвука и постоянного магнитного поля в динамическом режиме приводит к снижению содержания механических примесей до 15 раз. Наглядно это на примере грозненских нефтей демонстрирует рис. 4.

Для того чтобы оценить влияние волновой обработки на сырье с различным содержанием механических примесей, проведен атомно-абсорбционный анализ содержания элементов проб нефтей и осадка на фильтрах различной пористости.

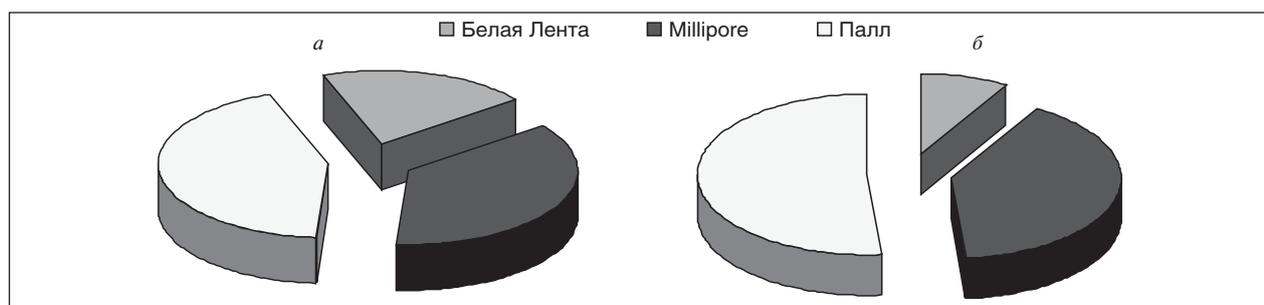


Рис. 1. Количество (%) отделяемых механических примесей в углеводородном сырье на различных фильтрах для московской нефти (а); западно-сибирской нефти (б)

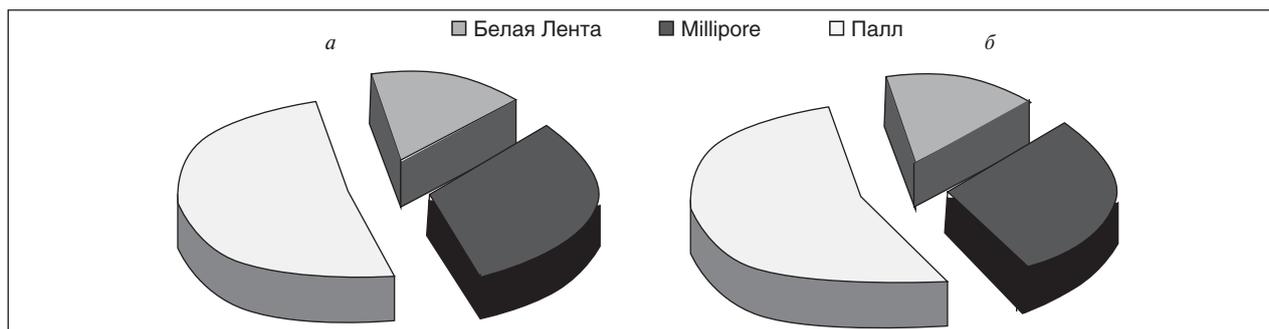


Рис. 2. Количество (%) отделяемых механических примесей на различных фильтрах для Астраханского газоконденсата (а) и его фракции н.к.–350°С (б)

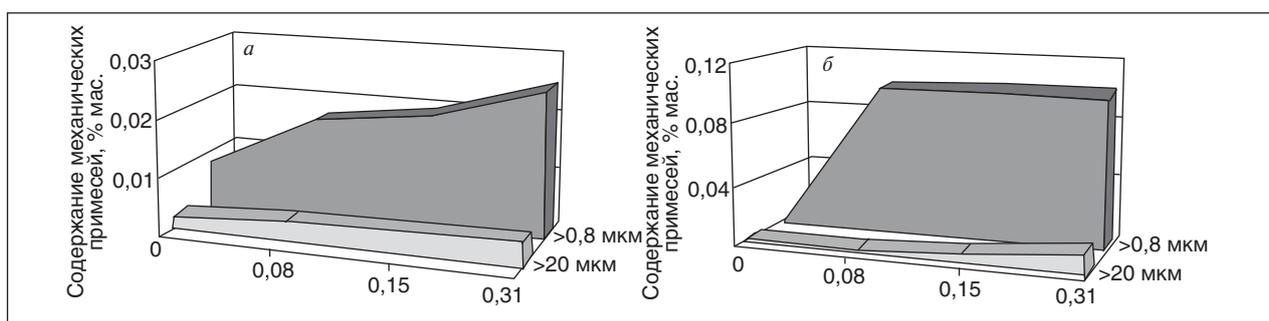


Рис. 3. Влияние магнитной активации на отделение механических примесей для астраханского газоконденсата (а) и его фракции н.к.–350°С (б)

Результаты определения металлов в пробе Астраханского газоконденсата и в осадке на фильтре «Белая лента» представлены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 5, в осадке по сравнению с жидкой пробой содержится значительно больше железа, алюминия, кальция, магния, свинца и хрома. Это свидетельствует о значительной доле неорганических соединений этих элементов в сырье.

В табл. 5 приведено содержание металлов в осадке на мелкопористом фильтре (0,8 мкм) для различного сырья.

В смеси западно-сибирских нефтей содержится больше, чем в другом сырье, железа, кобальта, марганца, алюминия, кальция. По-

видимому, эти металлы составляют большую часть механических примесей, в том числе и мелкодисперсных.

В табл. 6 приведены результаты атомно-адсорбционного анализа проб астраханского газоконденсата и его фракции н.к.–350°С.

Содержание металлов больше на фильтре «Белая лента», чем на Палл, объясняется использованием разных кислот при озолнении. Ор-

Табл. 3. Влияние ультразвука на количество отделяемых механических примесей

Способ обработки	Количество отделяемых механических примесей, % мас.	
	Фракция н.к.–350°С астраханского газоконденсата	Нефть черная
Высокодисперсные, > 20 мкм		
Без обработки	0,00235	0,00030
УЗ	0,00385	0,00730
Мелкодисперсные, > 0,8 мкм		
Без обработки	0,00320	0,00460
УЗ	0,05350	0,01010

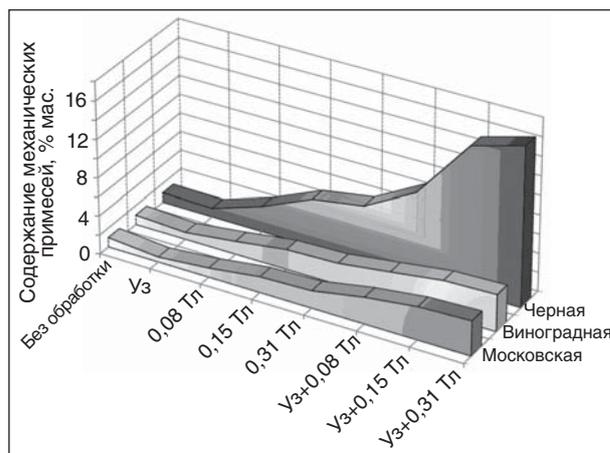


Рис. 4. Влияние совместной волновой обработки на отделение механических примесей на фильтре «Белая лента» для грозненских нефтей

Табл. 4. Содержание металлов в пробе астраханского газоконденсата и в осадке на фильтре «Белая лента»

Объект определения	Содержание металлов, мг/кг											
	Fe	Ni	Co	Mn	Al	Ca	Mg	Hg	Pb	Zn	Cr	V
В пробе НУ	5,9	0,2	0,08	0,3	344,1	29,2	15,2	0,3	0,56	0,35	1,5	2,77
В осадке	629,6	2,3	0,84	3,17	3641	1545	160,8	3,2	51,6	7,41	15,8	2,93

Табл. 5. Содержание металлов в осадке на мелкопористом фильтре различного сырья

Сырье	Содержание металлов, мг/кг							
	Fe	Co	Mn	Cr	Al	Ca	Mg	Hg
Московская нефть	161,0	0,1	24,0	11,0	306,6	55,1	2289,2	5,7
Астраханский газоконденсат	388,0	0,9	35,9	21,2	1344,5	18,0	2838,0	2,3
Смесь западно-сибирских нефтей	3620,4	5,6	178,6	1,6	3726,0	5575,8	393,0	0

Табл. 6. Содержание металлов в астраханском газоконденсате и фракции н.к.–350°С на фильтрах Палл и «Белая лента»

Объект исследования	Pb	Zn	Fe	Ni	Co	Mn	Cr	Al	Ca	Mg	Hg
Газоконденсат											
Белая лента	51,6	7,41	629,6	2,3	0,84	3,17	15,8	3641	1545	160,8	3,2
Палл	51,60	505,40	388,00	49,70	0,90	35,90	21,20	1344,50	18,0	2838	2,29
н.к.–350°С											
Белая лента	69,0	676,20	341,20	2,40	34,50	9,20	2,50	29,0	2196,0	5705,0	0,16
Палл	8,90	591,40	167,50	2,90	9,80	38,40	39,40	3054,20	690,0	4199	0,03

ганические комплексы железа, цинка, кальция, магния легче разлагаются под воздействием горячей концентрированной серной кислоты.

Близкое по количеству содержание металлов (марганец, хром) на разных фильтрах, а также в конденсате и его фракции свидетельствует о преобладании термически стойких соединений, достаточно летучих, или попадающих в результате коррозии оборудования.

В табл. 7 приведены результаты атомно-абсорбционного анализа проб осадка нефтяных углеводородов московской нефти после фильтрования на мелкопористом фильтре (0,8 мкм) в зависимости от метода предварительной обработки.

Отмечено, что при обработке магнитным полем и ультразвуком количество тяжелых металлов в осадке увеличивается в несколько раз и даже почти на два порядка (кобальт).

Для объяснения наблюдаемых явлений с позиций нефтяных дисперсных систем (НДС) были проведены исследования дисперсного состояния углеводородного сырья с помощью фотоколориметрического анализа. Измерение размера частиц дисперсной фазы (дисперсных частиц) нефтей и газоконденсата (как исходных, так и после обработки) проводили на приборе ФЭК-2 в диапазоне длин волн 590 и 670 нм [5].

Как видно из рис. 5, в результате обработки размер дисперсных частиц нефти уменьшается с увеличением магнитной индукции.

Табл. 7. Изменение содержания элемента в московской нефти в массовых долях в зависимости от метода предварительной обработки

Способ обработки	Изменение содержания элемента, мас. доли						
	Fe	Mn	Cr	Al	Mg	Hg	Co
УЗ	4,2	1,7	1,7	5,3	1,0	0,7	19,0
0,08 Тл	1,2	2,0	1,5	0,6	1,1	0,7	8,0
0,15 Тл	1,5	2,0	0,8	2,8	1,6	0,6	19,0
0,31 Тл	0,3	0,4	1,4	1,4	2,2	1,4	9,0
УЗ+0,08 Тл	1,8	1,3	0,9	5,1	1,1	0,8	1,0
УЗ+0,15 Тл	3,3	2,0	1,5	4,5	1,4	1,8	26,0
УЗ+0,31 Тл	0,5	2,0	1,0	3,4	2,7	1,3	89,0

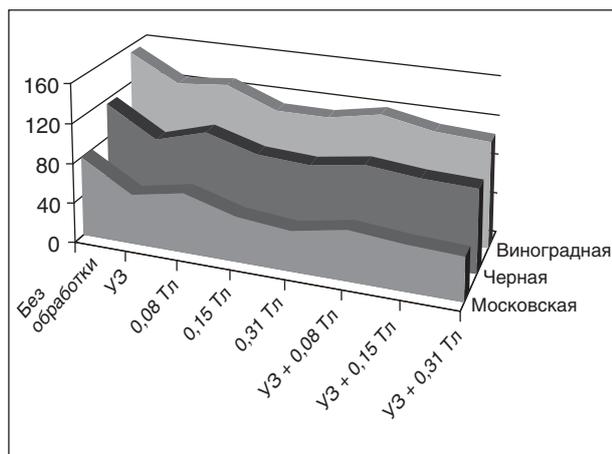


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра дисперсных частиц грозненских нефтей от величины магнитной индукции

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в результате обработки углеводородного сырья магнитным полем в динамическом режиме происходит упорядочение сложных структурных единиц (ССЕ) в направлении вектора магнитного поля, в результате воздействия ультразвуком — частичное разрушение надмолекулярных структур, в том числе и вокруг механических примесей, что приводит к уменьшению размера дисперсных частиц нефтяной системы. Вследствие этого гомогенность нефтяной системы возрастает, вязкость среды (собственно нефти) уменьшается, что облегчает взаимную встречу и декантацию частиц механических примесей. То есть, предварительная комбинированная обработка ультразвуком и магнитным полем в процессе промышленной подготовки с последую-

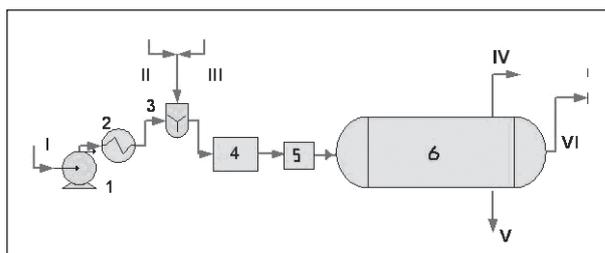


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема подготовки парафинистой нефти к переработке: 1 — насос; 2 — теплообменник; 3 — смеситель; 4 — блок ультразвуковой и магнитной обработки; 5 — система волоконных титановых фильтров; 6 — отстойник (сепаратор). Потоки: I — сырая нефть; II — вода; III — дезмульгатор; IV — углеводородный газ; V — соленоки; VI — обессоленная и очищенная от механических примесей нефть

щим фильтрованием и отстаиванием позволяет увеличить степень очистки углеводородного сырья от механических примесей и снизить затраты при дальнейшей переработке.

На основе исследований предложена принципиальная технологическая схема промышленной подготовки парафинистой нефти с использованием волновых воздействий, которая представлена на рис. 6.

Таким образом, комбинирование воздействий магнитным полем и ультразвуком позволит улучшить экологические и экономические показатели технологических процессов промышленной подготовки углеводородного сырья, что в сочетании с простотой эксплуатации открывает новые возможности интенсификации этих процессов.

#### Литература

1. Технология переработки нефти. В 2 частях. Часть первая. Первичная переработка нефти/ под ред. Глаголевой О. Ф. Капустина В. М. — М.: Химия. КолосС, 2007. — 400 с.
2. Хуторянский Ф. М. Современное состояние установок обезвоживания и обессоливания нефти (ЭЛОУ) НПЗ. Пути совершенствования процесса и его технического перевооружения // Наука и технология углеводородов. — 2002. — №1. — С. 10–23.
3. Глаголева О. Ф. Влияние ультразвука на реологические свойства нефтей // Химия и технология топлив и масел. — 2008. — №2. — С. 25.
4. Патент РФ 2167824.
5. Глаголева О. Ф., Клокова Т. П., Володин Ю. А. Определение параметров частиц дисперсной фазы в нефтяных системах колориметрическим методом. Метод. руководство. — М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 1996. — 14 с.

G. V. Vlasova, N. A. Pivovarova, L. B. Kirillova, S. R. Ramazanov, and L. V. Pakhmesterov  
**Wave Action Influence on the Process of Hydrocarbon Feedstock Treating from Mechanical Impurities**

*Influence of constant magnetic field and ultrasound on different kinds of hydrocarbon feedstock is investigated. Influence of wave treating on disperse particles size is established. Effectiveness of combined magnetic field and ultrasound influence on the process of hydrocarbon feedstock treating from mechanical impurities is demonstrated.*

**Key words:** constant magnetic field, ultrasound, disperse systems, hydrocarbon feedstock treating from mechanical impurities.

## Процесс пиролиз биомассы как источник получения альтернативного топлива

В. М. Капустин, Е. А. Чернышева, Ю. В. Кожевникова, В. Ю. Асаула  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*Статья посвящена исследованию влияния физико-химических характеристик сырья на технологические параметры и выход продуктов процесса пиролиза биомассы.*

*Путем изменения технологических параметров, таких как температура и время пребывания сырья в зоне высоких температур, а также использования различных видов древесных пород в качестве сырья, удается изменять химический состав продуктов и, соответственно, выход твердой, жидкой и газообразной фракций биотоплива.*

*Исследования показали, что лучшим сырьем для процесса пиролиза является еловая древесина с влажностью 5%, полученная преимущественно из корней и ветвей деревьев. В результате экспериментальных исследований, проводимых на лабораторной установке пиролиза, были определены оптимальные параметры процесса, при котором выход жидкого биопродукта максимальный.*

**Ключевые слова:** биомасса, альтернативная энергия, пиролиз, биопродукт, биогаз, компонент топлива

Структура мирового энергохозяйства на сегодня сложилась так, что 80% потребляемой электроэнергии получается при сжигании топлива на электростанциях, где химическая энергия топлива превращается сначала в теплоту, теплота — в работу, а работа — в электричество. Ощутимый процент дает и гидроэнергетика (около 15%), остальное необходимое количество энергии покрывается другими источниками, в основном атомными электростанциями [1]. Перед обществом стоит проблема максимального сбережения энергетических ресурсов. Ученые и инженеры стали уделять больше внимания разработкам технологических процессов, потребляющих минимальное количество энергоресурсов, создали и продолжают создавать все более экономичные двигатели (автомобильные, самолетные и т. д.), ищут новые источники энергии и способы их освоения. В перечне этих источников — сланцы, нефтяные пески, древесина, торф, отходы сельскохозяйственного производства [2]. На предприятиях нефтегазового комплекса в настоящее время уделяют большое внимание энергосбережению и внедрению инновационных энергосберегающих технологий.

Все более актуальным становится широкое практическое использование нетрадиционных и возобновляемых источников энергии, которые являются еще и экологически чистыми, не загрязняющими окружающую среду. К таким источникам относятся солнечная энергия, энергия ветра, энергия морских волн и приливов, энергия биомассы, геотермальная энергия и др.

Среди современных технологий энергетического использования растительной биомассы

термохимическая конверсия (пиролиз) является наиболее универсальной. Такая технология позволяет получать твердое, жидкое и газообразное топливо из практически любого сырья, содержащего органические компоненты. Основными видами источников биомассы являются древесные отходы (отходы лесохозяйственных и строительных комбинатов); лесосечные отходы; лесные массивы с коротким циклом (ива, тополь, эвкалипт); травяные лигноцеллюлозные культуры (мискантус); сахарные культуры (сахарная свекла, сахарный тростник, сорго); крахмальные культуры (кукуруза, пшеница, зерно, ячмень); масляные культуры (рапс, подсолнечники); сельскохозяйственные субпродукты и отходы (солома, навоз и т. д.); органические фракции коммунально-бытовых твердых отходов и осадки сточных вод); промышленные отходы (например, от пищевой и бумажно-целлюлозной промышленности).

Дополнительным сырьем для переработки в лесозаготовительном производстве могут служить отходы лесозаготовок и лесообработывающих производств, к которым относится вся неиспользованная биомасса древостоя, оставляемая в лесу после лесозаготовительных работ. К ним относят пни, корни, лесосечные отходы и целые деревья, которые остаются на лесосеке. К лесосечным отходам относят сучья, ветви, вершины и обломки стволов. Наряду с древесиной, дополнительными источниками сырья для переработки могут служить кора, хвоя, листья.

Продукты, получаемые в результате переработки отходов древесины, характеризуются специфическими свойствами. Их использование

в чистом виде в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок затруднительно. В связи с этим актуальной становится задача разработки технологий, позволяющих вовлекать получаемый биокомпонент в товарное топливо углеводородного происхождения, что позволит увеличить топливные ресурсы России с одновременным улучшением экологической обстановки и уменьшением вредных выбросов от использования топливных компаундов.

В рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации при выполнении контракта № П562 от 05.06.2009 г. на тему «Исследование факторов процесса пиролиза биомассы с целью разработки вариантов производства жидкого биопродукта для использования в качестве компонента топлива» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина были проведены исследования зависимости изменения свойств получаемых продуктов, факторов процесса пиролиза древесной биомассы от разновидностей пород деревьев и физико-химических свойств исходного сырья.

Состав и количество продуктов термического разложения зависит от ряда факторов — характеристики сырья (влажность, зольность, фракционный состав, порода древесного сырья), температура нагревания, продолжительность нахождения сырья в зоне высоких температур (регулируется скоростью подачи сырья).

Задачей эксперимента стояла необходимость выявить зависимость выхода продуктов пиролиза биомассы от вида (породы дерева) и физико-химических характеристик сырья, а также выявить закономерности, связывающие выход продуктов с основными факторами процесса (температурой и скоростью подачи сырья).

В ходе испытаний использовалась измельченная древесина и древесные отходы мелкой фракции (опилки, стружка) трех видов пород: твердолиственные (береза), мягколиственные (тополь) и хвойные (ель). Необходимо отметить, что ель, береза и тополь имеют громадную область распространения в европейской части России, на Урале и в Сибири.

Влияние влажности древесины на эффективность работы пиролизных установок существенно. Повышение влажности древесных отходов приводит к уменьшению теплоты сгорания топлива, увеличению объема продуктов сгорания и к снижению температуры горения. В результате уменьшается производительность установки и увеличивается расход топлива.

Результаты исследования процесса пиролиза древесины показали, что максимальный выход жидких продуктов наблюдался при минимальной относительной влажности сырья, а максимальный выход сухого газа при максимальной влажности. На рис. 1 представлены результаты пиролиза еловой древесины. Следует отметить, что породы деревьев не оказывают существенного влияния на изменение зависимости выхода продуктов от влажности сырья. При пиролизе древесины березы, тополя и ели графики зависимости изменения выхода жидких и газообразных продуктов от относительной влажности сырья были идентичны.

Древесина содержит различные примеси в виде частиц негорючих компонентов — золы. Зола древесины в основном формируется из частиц почвы и песка, которые поглощаются корой. Меньшая доля также попадает с солями, поглощенными в период роста деревьев. Зола также может содержать тяжелые металлы, вызывающие нежелательное экологическое воздействие при использовании древесины в качестве сырья процесса пиролиза. Однако следует

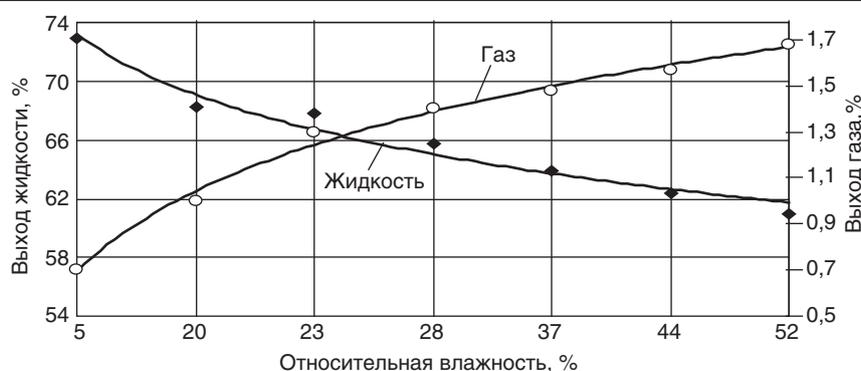


Рис. 1. Зависимость изменения выхода газообразных и жидких продуктов пиролиза еловой древесины от влажности сырья

**Количество содержания золы в частях дерева для различных пород древесины**

Порода	Количество золы в абсолютно сухой массе, %		
	Ствол	Кора	Ветви, сучья, корни
Береза	0,14	2,4	0,3–0,6
Тополь	0,21	2,3	0,3–0,5
Ель	0,28	2,3	0,3–0,4

акцентировать внимание на то, что содержание тяжелых металлов в золе древесины обычно более низкое, чем в золе других твердых видов топлива [3].

Установлена особая характеристика золы – ее свойство сохранения тепла. Например, в печаш слой золы формируют греющую поверхность на дне печи, которая передает тепло для догорания древесного угля.

В ходе эксперимента была определена зольность исследуемых пород древесины (различных частей дерева). Результаты проведения анализа представлены в таблице.

Таким образом, для применения в качестве сырья пиролиза предпочтительно использование измельченной стволовой древесины, а также ветвей, сучьев, корней, характеризующихся минимальной зольностью.

Необходимо отметить что, одним из важных факторов, оказывающих влияние на процесс пиролиза биомассы, является размер частиц

древесного материала. Для изучения влияния фракционного состава сырья и вида породы древесины были взяты несколько типов древесных отходов березы, тополя и ели, отличающихся по размеру частиц — щепя крупная (длина 25–35 мм, толщина — 5 мм), щепя мелкая (длина 5–15 мм, толщина — 5 мм), опилочно-стружечная фракция (длина 1–25 мм, толщина менее 5 мм). Применение измельченных древесных отходов облегчает процессы приготовления сырья и его подачи в реакционную зону. Уменьшение размера частиц древесного материала благоприятно влияет на скорость пиролиза, увеличивая производительность установки.

В работе был исследован фракционный состав древесного сырья. Под фракционным составом древесины понимается распределение по размеру измельченных частиц древесины.

Физико-механические свойства измельченных отходов, за исключением насыпного веса, мало отличаются от свойств цельной древесины. Основное отличие любого сыпучего материала от сплошного заключается в дискретности его частиц (щепя, опилки, стружка, пылинки).

Применение измельченных древесных отходов вместо кусковых позволяет повысить скорость протекания процесса при одновременной легкой осуществимой механизации топливоприготовления и топливоподачи, приводит к уменьшению норм расхода электроэнергии (или другого вида энергии, необходимого для

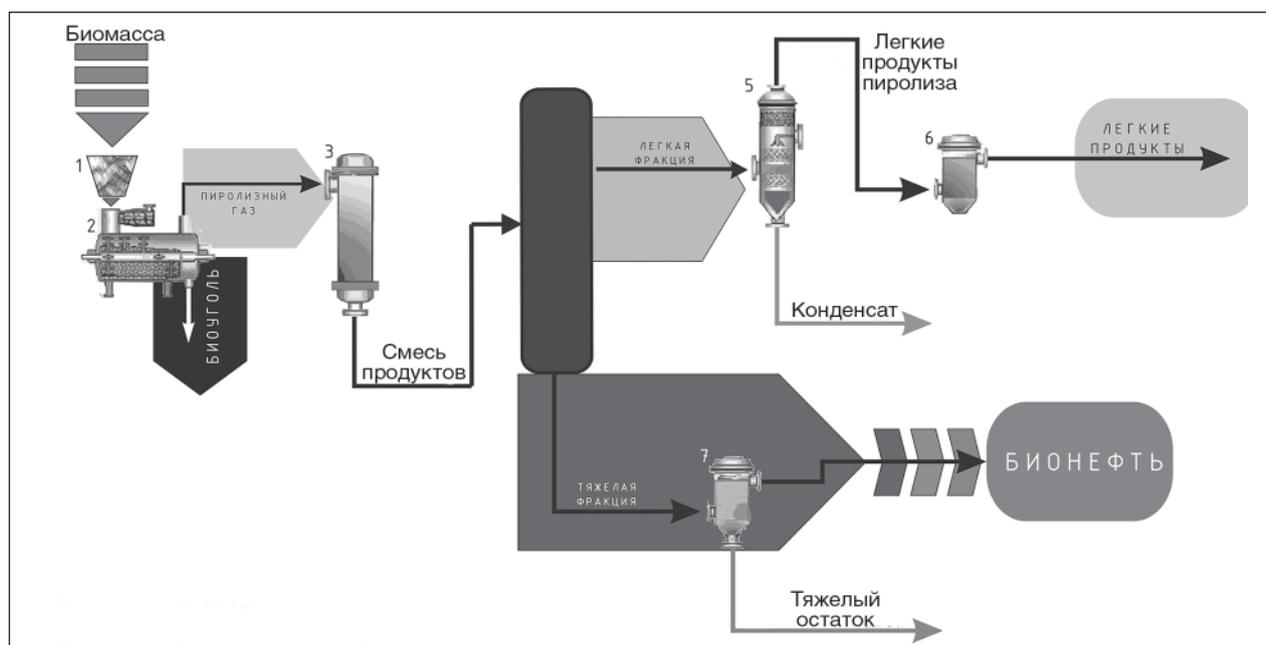


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема пиролиза биомассы: 1 — измельчитель; 2 — реактор; 3 — закалочно-испарительный аппарат; 4 — блок разделения; 5 — конденсатор; 6 — абсорбер

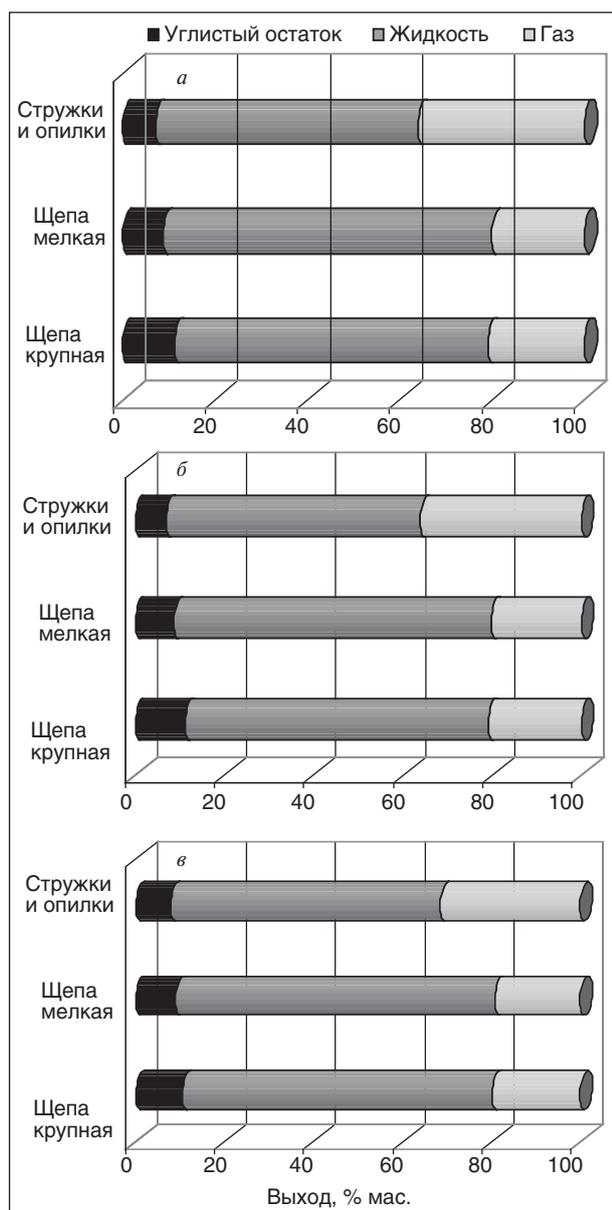


Рис. 3. Зависимость изменения выхода продуктов пиролиза от размера частиц сырья (древесины): а — березы; б — тополя; в — ели

протекания процесса) на единицу продукции. В результате этого увеличивается удельная производительность установки пиролиза биомассы.

На рис. 2 представлена принципиальная технологическая схема установки пиролиза биомассы.

Во всех случаях проведения процесса пиролиза было использовано древесное сырье, подвергнутое предварительной сушке до относительной влажности 20%.

Результаты исследований показали, что при постепенном снижении размеров частиц сырья происходит уменьшение количества образующегося углистого остатка (рис. 3).

Результаты проведенной работы (см. рис. 3) показали, что при пиролизе именно еловой древесины выделяется больше жидких продуктов, чем при пиролизе березы или тополя. Это может быть объяснено тем, что содержание смолистых веществ в еловой древесине больше. Массовая доля лигнина в древесине хвойных пород составляет в среднем 27–30%, а в древесине лиственных пород — 18–24%. [3]. Следует также отметить, что для процесса пиролиза биомассы лучше использовать воздушно-сухую древесину, (например, измельченную еловую щепу), характеризующуюся минимальной зольностью. В этом случае выход жидкой фракции максимален, а количество углистого осадка — золы — минимален.

Таким образом, пиролиз биомассы позволяет получить около 70% мас. (от исходного сырья) жидких продуктов, которые могут быть вовлечены в разнообразное углеродсодержащее сырье для получения компонентов топлива и топливного газа, что дает возможность использования компаундированного сырья, содержащего биокомпонент практически в любой местности, где есть отходы деревообрабатывающей или сельскохозяйственной промышленности. Полученное смесевое топливо можно использовать в различных энергетических установках, а также на мини-ТЭЦ. [5].

Использование продуктов в качестве компонентов товарного топлива требует дальнейших серьезных исследований в направлении оптимизации компонентного состава, улучшения эксплуатационных характеристик и введения специальных присадок.

Предварительный экономический анализ получения жидкого биопродукта путем пиролиза древесины показал инвестиционную привлекательность проекта создания пиролизных установок небольшой мощности.

Литература

1. Ляшков В. И., Кузьмин С. Н. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Учеб. пособ. — Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2003. — 96 с.
2. Данилевич Я. Б. Энергосбережение — веление времени // Энергия: экономика, техника, экология. — 2000. — №12. — С. 26–27.
3. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. — СПб: ЛТА, 1999. — 628 с.
4. Капустин В. М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. — М.: КолосС, 2008. — 232 с.
5. Малиновский Б. Н. Технологии использования растительных ресурсов в качестве альтернативных источников энергии в АПК России // Научно-практический журнал Агро XXI. — 2006. — №0709.

V. M. Kapustin, E. A. Chernysheva, Yu. V. Kozhevnikova, and V. Yu. Asaula  
**Biomass Pyrolysis Process as a Source for Alternative Fuel**

*The article deals with investigation of biomass pyrolysis process feedstock physical and chemical characteristics influence on technological parameters and product yield.*

*Varying technological parameters, such as temperature and feedstock residence time in high-temperature zone, products chemical composition can be changed, and respectively the yield of biofuel solid, liquid and gas fractions. The research has shown that the best feed for pyrolysis process is spruce timber with humidity 5%, mainly obtained from roots and branches of trees. The result of experimental study, being conducted at laboratory pyrolysis unit, is that optimal process parameters were determined, wherein liquid bioproduct yield is maximal.*

**Key words:** biomass, alternative energy, pyrolysis, bioproduct, biogas, fuel component.

**Вниманию специалистов!**

**Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин**

**ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ:  
технологический и экологический аспекты**

В книге обобщены сведения о методах и технологиях углубления переработки нефти. Описаны способы более полного извлечения топливных продуктов при прямой перегонке нефти, подбора оптимального состава топливных фракций, использования деструктивных процессов переработки нефтяных остатков.

Изложены научные основы и технологии каталитических и термических процессов, в частности направленных на улучшение экологических характеристик получаемых продуктов.

Книга интересна сотрудникам научно-исследовательских и проектных институтов, нефтеперерабатывающих заводов, студентам вузов нефтегазового профиля.

**М.: Издательство «Техника», 2002. — 334 с.**

**Б. П. Туманян**

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

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

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

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

## Робастное управление ректификационной колонной с компенсацией возмущений\*

П. А. Гуцин, В. А. Винокуров, И. Б. Фуртат  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,

Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург

*Решена задача робастного управления ректификационной колонной, математическая модель которой представлена параметрически, функционально и структурно неопределенным линейным дифференциальным уравнением. Для решения задачи предлагалось использовать вспомогательный контур, подключенный параллельно объекту управления, который позволил выделить внутренние и внешние возмущения. Полученный алгоритм компенсирует возмущения и обеспечивает заданную точность процесса. Результаты проиллюстрированы численными примерами моделирования.*

**Ключевые слова:** ректификационная колонна, робастное управление, компенсация возмущений, вспомогательный контур, наблюдатель.

### Введение

В настоящее время ректификационная колонна находит широкое применение в процессах нефтехимии, основного органического синтеза и переработки нефти. Область применения ректификационной колонны постоянно расширяется. Этому способствуют внедрение в производство новых продуктов и технологических процессов, повышение требований к защите окружающей среды.

Необходимым условием для качественного управления ректификационной колонной является создание простых и надежных регуляторов для управления ею. На сегодняшний день предложено достаточное множество решений этой задачи.

Так, в работах [1, 2] в предположении полной определенности параметров объекта управления и о том, что модель объекта описывается линейным дифференциальным уравнением, приводится расчет ПИ и ПИД регуляторов. В работе [3] регулятор строится на базе обращения передаточной функции объекта управления. В работе [4] предложен способ синтеза системы управления на базе подходов LGQ, LGQ/LTR, DNA/INA, IMC и т. д.

Однако, как отмечено в работе [5], процессы в ректификационной колонне в значительной степени чувствительны к изменению внешних потоков и в меньшей степени чувствительны к изменению внутренних процессов в колонне. Поэтому даже незначительное отличие параметров модели от исходной (прототипа) приведет к невыполнению заданных показателей качества или к потере устойчивости, если при проек-

тировании системы управления использовать алгоритмы [1–4].

В работах [5–7] математическая модель ректификационной колонны представлена линейным дифференциальным уравнением, подверженным двум типам возмущений: параметрическим и структурным. Для управления предлагалось использовать метод  $H^\infty$ -оптимизации. Причем для каждого типа возмущений строились регуляторы с соответствующей динамической структурой.

В работе [8] предложено управление ректификационной колонной на базе нейросети. Однако структура регулятора и расчет настраиваемых параметров в нем достаточно сложны.

В настоящей работе решена задача робастного управления ректификационной колонной, математическая модель которой определена параметрически, структурно и функционально неопределенным линейным дифференциальным уравнением, записанным в LV-форме [5–9]. Решение основано на использовании подхода [10], обобщенного на класс структурно неопределенных объектов в работе [11]. Цель управления состоит в поиске непрерывного закона управления, обеспечивающего необходимое качество процесса с заданной точностью. Результаты работы проиллюстрированы числовыми примерами для неопределенных моделей ректификационной колонны, взятых из работ [5–9].

### Постановка задачи

Рассмотрим ректификационную колонну, принципиальная схема которой представлена на рис. 1 [5–9].

\* Исследование проводится в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

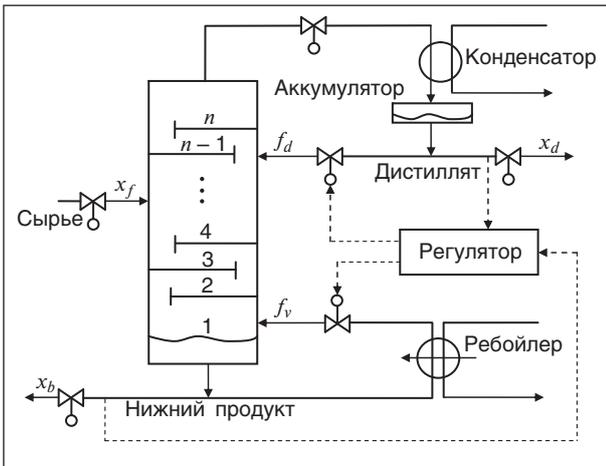


Рис. 1. Принципиальная схема ректификационной колонны

Пусть динамические процессы в ректификационной колонне описываются уравнением (LV-форма [5–9])

$$\begin{bmatrix} x_d(t) \\ x_b(t) \end{bmatrix} = G(p)(I + w_I(p)\Delta_I) \begin{bmatrix} f_d(t) \\ f_v(t) \end{bmatrix} + G_d(p)x_f(t), \quad (1)$$

где  $x_d(t)$  — расход ректификата, моль/с;  $x_b(t)$  — расход нижнего продукта, моль/с;  $f_d(t)$  — обратный расход ректификата, моль/с;  $f_v(t)$  — обратный расход нижнего продукта, моль/с;  $x_f(t)$  — поток исходного сырья, моль/с;  $G(\lambda)$  — номинальная составляющая передаточной функции математической модели объекта (1) с относительной степенью  $\gamma$ ;  $G_d(\lambda)$  — передаточная функция по подаче исходного сырья;  $I$  — единичная матрица;  $w_I(\lambda)$  — передаточная функция, содержащая структурные неопределенности математической модели объекта;  $\Delta_I$  — числовая матрица, содержащая параметрическую неопределенность модели объекта;  $p = d/dt$  — оператор дифференцирования;  $\lambda$  — комплексная переменная в преобразовании Лапласа.

Как отмечалось в работах [5, 6], LV-форма модели (1) выбрана потому, что она чаще используется в промышленной практике, чем DV- и DB-формы представления модели процесса ректификации.

В работах [5–8], при синтезе закона управления ректификационной колонной (1) (в [5–8] рассматривалась модель (1) без второго слагаемого в правой части) авторы рассматривают отдельно два типа возмущений: параметрические ( $w_I(\lambda) = 1$ ) и структурные ( $w_I(\lambda)$  — произвольная передаточная функция). Причем в работах [5–8] для каждого типа возмущений строится своя передаточная функция регулятора. В работе [9] предлагается модель класса (1), при этом

предполагается, что сигнал  $x_f(t)$  — внешнее неконтролируемое возмущение.

Ниже предложен алгоритм, позволяющий компенсировать все виды возмущений, действующие на объект управления с неизменной структурой регулятора.

При решении задачи на объект управления накладываются следующие ограничения.

**Предположения:**

1. Неизвестные коэффициенты передаточной функции  $w_I(\lambda)$  и матрицы  $\Delta_I$  зависят от некоторого вектора неизвестных параметров  $\vartheta \in \Xi$ , где  $\Xi$  — известное ограниченное множество.

2. В системе управления доступны измерению сигналы  $x_d(t)$ ,  $x_b(t)$ ,  $f_d(t)$  и  $f_v(t)$ .

Требуется спроектировать систему слежения выхода ректификационной колонны  $y(t) = [x_d(t), x_b(t)]^T$  за эталонным сигналом  $y_m(t) = [x_d^*(t), x_b^*(t)]^T$  в условиях неопределенности параметров, внешних возмущений и динамического порядка модели (1), чтобы было выполнено целевое условие

$$|y(t) - y_m(t)| < \delta \text{ при } t > T. \quad (2)$$

Здесь  $\delta > 0$ ;  $T$  — время, по истечении которого с начала работы системы должно выполняться неравенство (2) для  $\forall \vartheta \in \Xi$ ;  $y_m(t)$  — гладкая ограниченная функция.

**Метод решения**

Введем обозначение  $u(t) = [f_d(t), f_v(t)]^T$ . Тогда уравнение (1) можно переписать в виде

$$y(t) = G(p)(I + w_I(p)\Delta_I)u(t) + G_d(p)x_f(t).$$

Принимая во внимание последнее выражение, составим уравнение для ошибки слежения  $e(t) = y(t) - y_m(t)$  в виде

$$e(t) = G(p)(I + w_I(p)\Delta_I)u(t) + G_d(p)x_f(t) - y_m(t). \quad (3)$$

Следуя работе [10], введем вспомогательный контур

$$\tilde{e}(t) = \alpha G(p)u(t), \quad (4)$$

где  $\alpha > 0$ . С учетом (3) и (4) составим уравнение рассогласования  $\zeta(t) = e(t) - \tilde{e}(t)$ :

$$\zeta(t) = G(p)\phi(t),$$

$$\phi(t) = [(1 - \alpha)I + w_I(p)\Delta_I]u(t) + G^{-1}(p)G_d(p)x_f(t) + G^{-1}(p)y_m(t).$$

Здесь  $\phi(t)$  — новая функция возмущения, содержащая в себе параметрические, функциональные и структурные неопределенности, действующие на объект (1).

Для компенсации неопределенностей, действующих на ректификационную колонну, зададим сигнал управления в виде

$$u(t) = -\alpha^{-1} G^{-1}(p) \tilde{\zeta}(t), \quad (5)$$

где  $\tilde{\zeta}(t)$  – оценка сигнала  $z(t)$ , полученная с помощью наблюдателя [12]:

$$\dot{\tilde{\zeta}}_i(t) = G_0 \xi_i(t) + D_0 (\tilde{\zeta}_i(t) - \zeta_i(t)) \quad \tilde{\zeta}_i(t) = L \xi_i(t). \quad (6)$$

$$G_0 = \begin{bmatrix} 0 & I_{\gamma-1} \\ 0 & 0 \end{bmatrix},$$

Здесь  $\zeta_i(t)$ ,  $\tilde{\zeta}_i(t)$  –  $i$ -ые компоненты векторов  $\zeta(t)$  и  $\tilde{\zeta}(t)$ ,  $i = 1, 2$ ,  $\xi_i(t) \in R^r$ ;  $G_0$ ,  $I_{\gamma-1}$  – единичная матрица размерности  $(\gamma-1) \times (\gamma-1)$ ;  $D_0 = -[d_1 \mu^{-1}, \dots, d_\gamma \mu^{-\gamma}]$ , коэффициенты  $d_1, \dots, d_\gamma$  выбираются из условия гурвицевости матрицы  $G = G_0 - DL$ ;  $D = [d_1, \dots, d_\gamma]^T$ ;  $\mu$  – достаточно малая величина,  $L = [1, 0, \dots, 0]$ .

Для оценки точности наблюдения введем вектор отклонений

$$\bar{\eta}_i(t) = \Gamma^{-1} (\xi_i(t) - \theta_i(t)),$$

где

$$\Gamma = \text{diag} \{ \mu^{\gamma-1}, \dots, \mu, 1 \}$$

$$\theta_i(t) = [\zeta_i(t), \dot{\zeta}_i(t), \dots, \zeta_i^{(\gamma)}(t)]^T.$$

Продифференцировав  $\bar{\eta}_i(t)$  по времени с учетом уравнения (6), получим

$$\dot{\bar{\eta}}_i(t) = \mu^{-1} G \bar{\eta}_i(t) + \bar{b} \zeta_i^{(\gamma+1)}(t), \quad \bar{\Delta}_i(t) = \mu^{\gamma-1} L \bar{\eta}_i(t),$$

$$\bar{b} = [0, \dots, 0, 1]^T.$$

Преобразуем предпоследнее уравнение в эквивалентное относительно выхода  $\bar{\Delta}_i(t)$ :

$$\dot{\eta}_i(t) = \mu^{-1} G \eta_i(t) + b \dot{\zeta}_i(t), \quad \bar{\Delta}_i(t) = \mu^{\gamma-1} L \eta_i(t). \quad (7)$$

Здесь  $\eta_{i1}(t) = \bar{\eta}_{i1}(t)$ ,  $b = [1, 0, \dots, 0]^T$ . Последние два уравнения эквивалентны относительно переменных  $\eta_{i1}(t) = \bar{\eta}_{i1}(t)$  в виду того, что являют-

ся различными векторно-матричными формами записи одного уравнения:

$$(p^\gamma + d_1 \mu^{-1} p^{\gamma-1} + \dots + d_\gamma \mu^{-\gamma}) \bar{\eta}_{i1}(t) = p^\gamma \zeta_i(t).$$

Принимая во внимание (5) и (7), уравнение ошибки слежения (3) преобразуем к виду

$$e(t) = \mu^{\gamma-1} G(p) [L, L] [\eta_1(t), \eta_2(t)]^T.$$

**Утверждение.** Пусть выполнены условия предположений 1, 2. Тогда существуют числа  $T > 0$  и  $\mu_0 > 0$  такие, что при  $\mu \leq \mu_0$  система управления (4)–(6) обеспечивает выполнение целевого условия (2) для объектов класса (1) при  $t \geq T$  для  $\forall \vartheta \in \Xi$ .

Доказательство утверждения аналогично доказательству в работе [11], поэтому здесь не приводится.

На рис. 2 приведена структурная схема робастного регулятора для управления ректификационной колонной.

### Примеры моделирования

Рассмотрим ректификационную колонну, динамические процессы в которой описываются уравнением (1). Согласно работам [5–8] желаемое поведение процесса ректификации достигается, например, когда  $y_m(t) = [x_d^*(t), x_b^*(t)]^T = [0,99, 0,01]^T$  (моль/с).

Выберем номинальную составляющую передаточной функции объекта (1) как

$$G(p) = \frac{1}{4500p+1} \begin{pmatrix} 0,878 & -0,864 \\ 1,082 & -1,096 \end{pmatrix}$$

с относительной степенью  $\gamma = 1$  [5–8]. Сформируем систему управления, состоящую из:

- вспомогательного контура (4):

$$\tilde{e}(t) = \frac{1}{4500p+1} \begin{pmatrix} 0,878 & -0,864 \\ 1,082 & -1,096 \end{pmatrix} u(t),$$

где  $\alpha = 1$ ;

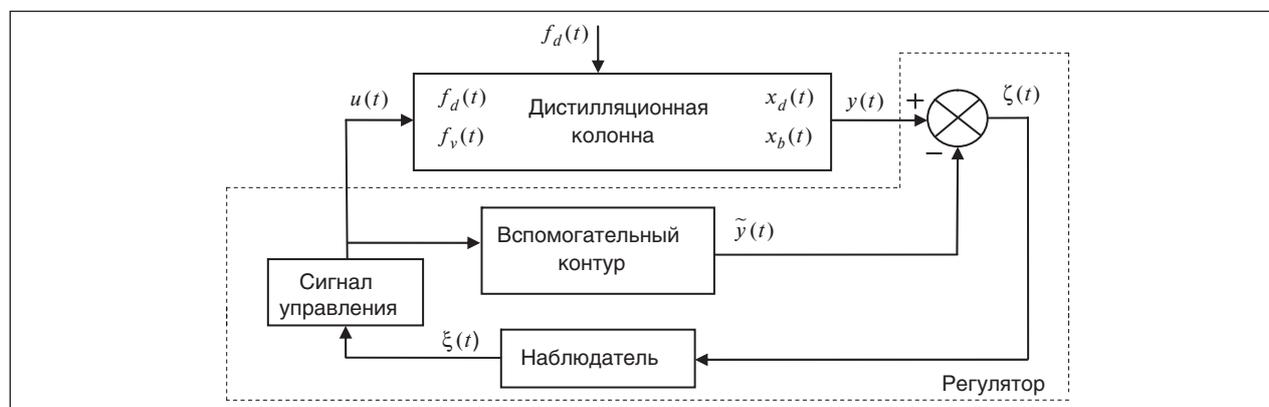


Рис. 2. Структурная схема робастного управления ректификационной колонной

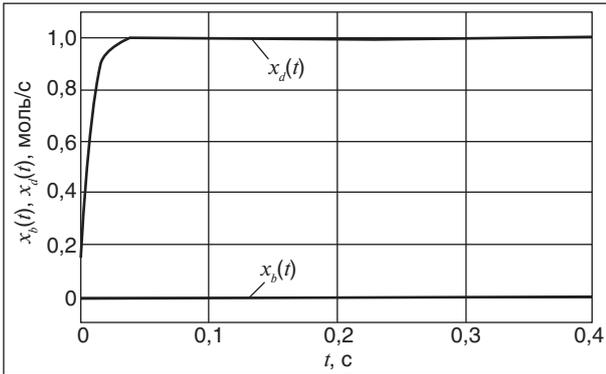


Рис. 3. Результаты моделирования по  $x_d(t)$  (расход ректификата) и  $x_b(t)$  (расход нижнего продукта)

- наблюдателя (6):

$$\dot{\xi}_{i1}(t) = -\xi_{i2}(t) - d_1 \mu^{-1} (\xi_{i1}(t) - \zeta_i(t)),$$

$$\dot{\xi}_{i2}(t) = -d_2 \mu^{-2} (\xi_{i1}(t) - \zeta_i(t)),$$

где  $D = [d_1, d_2]^T = [2, 1]^T$ ,  $\mu = 0,01$ ,  $i = 1, 2$ ;

- закона управления (5):

$$u(t) = - \begin{bmatrix} 39,942 & -31,487 \\ 39,432 & -31,997 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4500\xi_{12}(t) + \xi_{11}(t) \\ 4500\xi_{22}(t) + \xi_{21}(t) \end{bmatrix}.$$

На рис. 3 представлены результаты моделирования по  $x_d(t)$  и  $x_b(t)$  при следующих параметрах модели (1) (на объект (1) действуют только параметрические возмущения [5–8]):

$$y(t) = \frac{1}{4500p+1} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} -0,878 & 0,014 \\ -1,082 & -0,014 \end{pmatrix} \left( \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,2 & 0 \\ 0 & 0,2 \end{pmatrix} \right) u(t).$$

Рассмотрим также ректификационную колонну при следующих параметрах модели (1):

- на объект (1) действуют параметрические и структурные возмущения [5–8]:

$$y(t) = \frac{1}{4500p+1} \begin{pmatrix} 0,878 & -0,864 \\ 1,082 & -1,096 \end{pmatrix} \times \left( \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 0,2 \frac{5p+1}{0,5p+1} \begin{pmatrix} 0,2 & 0 \\ 0 & 0,2 \end{pmatrix} \right) u(t);$$

- на объект (1) действуют параметрические и структурные возмущения [5–8]:

$$y(t) = \frac{1}{4500p+1} \begin{pmatrix} 0,878 & -0,864 \\ 1,082 & -1,096 \end{pmatrix} \times \left( \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 0,5 \frac{10p+1}{10p} \begin{pmatrix} 0,2 & 0 \\ 0 & 0,2 \end{pmatrix} \right) u(t);$$

- на объект (1) действуют параметрические, структурные [5–8] и внешнее [9]  $x_f(t) = 2 + \sin t$  возмущения:

$$y(t) = \frac{1}{4500p+1} \begin{pmatrix} 0,878 & -0,864 \\ 1,082 & -1,096 \end{pmatrix} \left( \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 0,2 \frac{5p+1}{0,5p+1} \begin{pmatrix} 0,2 & 0 \\ 0 & 0,2 \end{pmatrix} \right) u(t) + \begin{pmatrix} 0,7 \\ 14,4p+1 \\ 1,3 \\ 12p+1 \end{pmatrix} x_f(t-1).$$

Графики переходных процессов по  $x_b(t)$  и  $x_d(t)$  в системе управления для последних трех моделей подобны графикам на рис. 3, поэтому они не приводятся. Такое подобие графиков говорит о том, что система управления обладает робастностью по отношению к внутренним и внешним неконтролируемым неопределенностям.

Численное моделирование показало, что предложенная система управления компенсирует параметрические, функциональные и структурные неопределенности модели (1) и обеспечивает выполнение целевого условия (2) с заданной точностью. Качество переходных процессов зависит от выбора передаточной функции и коэффициента  $\alpha$  во вспомогательном контуре (4), а также величины  $\mu$  в наблюдателе (6). Важно отметить, что результаты переходных процессов значительно лучше по сравнению с результатами в работах [5–9]. К тому же реализация системы управления и расчет параметров в ней проще, чем в работах [5–9], где для каждого вида возмущений использовался отдельный регулятор.

### Заключение

В статье синтезирован новый алгоритм робастного управления ректификационной колонной, математическая модель которой представлена параметрически, функционально и структурно неопределенным линейным дифференциальным уравнением. Задача решалась с использованием подхода [10], обобщенного на класс структурно неопределенных объектов в работе [11]. Моделирование показало хорошие показатели качества для всех видов неопределенностей объекта при использовании одного регулятора с постоянной структурой. В отличие от ранее предложенных способов управления ректификационной колонной [1–9], здесь предложен алгоритм, который прост в технической реализации и расчете настраиваемых параметров, а также обеспечивает лучшие показатели качества переходных процессов при любых типах возмущений, действующих на объект управления из указанного класса.

## Литература

1. Xianku Z., Yicheng J. Control of a multivariable high purity distillation column based on closed-loop gain shaping algorithm // International Journal of Information Technology. — 2005. — V. 11. — N. 5. — P. 116–123.
2. Hsu T. -S., Yu C. -C., Liou C. -T. Composition control of high-purity distillation columns // Journal of Chinese Institute of Chemistry Engineering. — 1990. — V. 21. — N. 2. — P. 105–113.
3. Tyreus B. D. Multivariable control system design for an industrial distillation column // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. — 1979. — V. 18. — N. 1. — P. 177–182.
4. Diggelen R. C., Kiss A. A., Heemink W. Comparison of control strategies for dividing-wall columns // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2010. — V. 49. — N. 1. — P. 288–307.
5. Skogestad S., Morari M., Doyle J. Robust control of ill-conditioned plants: high-purity distillation // IEEE Transaction on Automatic Control. — 1988. — V. 33. — N. 12. — P. 1092–1105.
6. Razzaghi K., Shahraki F. Robust control of a high-purity distillation column using  $\mu$ -synthesis // Iranian Journal of Chemical Engineering. — 2006. — V. 3. — N. 2. — P. 20–32.
7. Musch H. E., Steiner M. Robust PID control for an industrial distillation column // IEEE Control Systems Magazine. — 1995. — V. 15. — N. 4. — P. 46–55.
8. Yu W., Poznyak A. S., Alvarez J. Nero control multicomponent distillation column // 14th World Congress of IFAC. — Beijing, 1999. — P. 379–384.
9. Marlin T. E. Process control, design processes and control systems for dynamic performance. — Singapore: McGraw-Hill International Education, 1995.
10. Цыкунов А. М. Алгоритмы робастного управления с компенсацией ограниченных возмущений // Автоматика и телемеханика. — 2007. — № 7. — С. 103–115.
11. Фуртат И. Б., Цыкунов А. М. Робастное управление нестационарными нелинейными структурно неопределенными объектами // Проблемы управления. — 2008. — № 5. — С. 2–7.
12. Atassi A. N., Khalil H. K. A separation principle for the stabilization of class of nonlinear systems // IEEE Transaction on Automatic Control. — 1999. — V. 44. — N. 9. — P. 1672–1687.

P. A. Gushin, V. A. Vinokurov, and I. B. Furtat

### Robust Control of Distillation Column with Disturbances Compensation

*The problem of robust control of distillation column which mathematical model, represented parametrically, functionally and structurally via uncertain linear differential equation is solved. To solve the problem, using of an auxiliary circuit connected in parallel with control object, which allowed identifying internal and external disturbances, was offered. The resulting algorithm compensates disturbances and provides specified process accuracy. The results of numerical examples of modeling are illustrated.*

**Key words:** distillation column, robust control, disturbance compensation, auxiliary circuit, observer.

## 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.**

## Новые модели для расчета теплоемкости и теплосодержания углеводородных паров

С. А. Ахметов, Е. Ф. Трапезникова, Н. А. Шамова  
Уфимский государственный нефтяной технический университет

*Инженерные расчеты тепло-массообменных и реакционных аппаратов и особенно их тепловых балансов не обходятся без предварительных расчетов теплоемкости и теплосодержания углеводородных паров. В современных инженерных расчетах применяются низкоадекватные однофакторные формулы. В данной работе предлагаются новые высокоадекватные теоретически обоснованные модели для расчета теплоемкости и теплосодержания углеводородных паров.*

**Ключевые слова:** теплоемкость, теплосодержание, инженерные расчеты, адекватность модели, углеводородные пары.

Инженерные расчеты тепло-массообменных и реакционных аппаратов любых химико-технологических процессов нефтегазопереработки, особенно их тепловых балансов, не обходятся без предварительных расчетов теплофизических свойств жидко- или газо(паро)фазных индивидуальных углеводородов и многокомпонентных нефтяных систем при различных термобарических параметрах, таких как теплоемкость, теплосодержание (энтальпия), теплота испарения, тепловые эффекты химических реакций, теплота сгорания и др.

В связи с переходом на интенсивные методы технологии, строительство укрупненных и комбинированных высокоавтоматизированных процессов важную роль играет повышение качества расчетов проектируемых и подвергаемых интенсификации действующих процессов и аппаратов нефтегазопереработки [1]. Однако надо констатировать, что учение о методах расчетов физико-химических свойств (ФХС) веществ до сих пор полностью не разработано. Информация о ФХС индивидуальных веществ преимущественно представлена в многотомных физико-химических справочниках без или со слабой математической обработкой в виде таблиц, графических зависимостей или низкоадекватных эмпирических математических моделей. Используемые в инженерной практике до настоящего времени учебно-научные издания в области нефтехимической технологии [2–7] методически и теоретически сильно устарели, предложенные в них формулы для расчетов ФХС веществ, особенно применительно к теплофизическим свойствам, не удовлетворяют современным и перспективным требованиям по критериям универсальности и адекватности.

В данной работе предлагаются разработанные нами универсальные и достаточно высокоадекватные математические модели для расчетов

теплоемкостей и теплосодержания (энтальпии) углеводородов и узких нефтяных фракций.

Теплоемкость вещества — это количество теплоты, необходимое для нагрева единицы количества (массы, объема, кмолья) вещества на один градус. Единица измерения в СИ Дж/(кг·К).

Различают теплоемкости: изобарную (при постоянном давлении  $C_p$ ), изохорную (при постоянном объеме  $C_V$ ) и теплоемкости применительно к жидкости ( $C_p^*$ ) и газам или парам ( $C_p^r$ ).

Теплоемкость — термодинамическое свойство, зависящие от термобарических параметров, от химического состава и строения молекул веществ. Функциональную зависимость теплоемкости от температуры обычно выражают уравнением регрессионного типа

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + \dots, \quad (1)$$

где  $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots$  — индивидуальные для каждого химического вещества коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по массиву экспериментальных данных  $C_p$  при различных температурах  $T$  (в кельвинах). Значения коэффициентов (1) можно найти в справочной литературе [7–9].

Нами для некоторых неорганических газов и низкомолекулярных алкановых углеводородов предлагается следующая более простая и адекватная модель удельной теплоемкости ( $C_{pT}^r$ , кДж/(кг·К)):

$$C_{pT}^r = C_p^0 \cdot \tau^\alpha, \quad T \geq T_K^0, \quad (2)$$

где  $\tau = T/273,15$ ;  $C_p^0$  — стандартная при  $T = 273,12$  К теплоемкость газов;  $T_K^0$  — стандартная (при атмосферном давлении) температура кипения газов, К.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов  $\alpha$  модели (2) и средняя погрешность расчетов (%) в интервале температур 273–1000 К, а также

Табл. 1. Коэффициенты модели (2) для расчета теплоемкости индивидуальных углеводородных газов и стандартные значения теплоемкости и теплоты

Название	$L_{ис}^0$ , кДж/кг	$C_p^0$ , кДж/(кг·град)	$\alpha$	$\Delta_{ср}$ , %
N <sub>2</sub>	199,3	1,0392	0,0578	1,8
O <sub>2</sub>	213,3	0,9149	0,0843	0,9
H <sub>2</sub>	447,7	14,1956	0,0421	1,7
CO	215,9	1,0396	0,0630	1,6
H <sub>2</sub> S	547,9	0,9860	0,2371	1,8
CO <sub>2</sub>	573,9	0,8148	0,1991	1,0
SO <sub>2</sub>	389,3	0,6071	0,1660	0,2
CH <sub>4</sub>	510,3	2,1655	0,3418	3,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	489,4	1,6472	0,4614	1,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	426,1	1,5496	0,4894	0,6
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	385,6	1,5919	0,4621	0,6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	483,2	1,4596	0,4302	0,5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	437,8	1,4261	0,4510	0,6
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	390,9	1,4835	0,4512	0,6

стандартная теплоемкость  $C_p^0$  и стандартная теплота испарения  $L_{ис}^0$  для неорганических газов и низкомолекулярных алканов.

Для водяного пара предлагается следующая модель теплоемкости:

$$C_{pT}^r = 1,8594 \cdot \tau^{0,054+0,0083 \cdot \tau} \quad (3)$$

Применительно к газофазным углеводородным системам  $C_nH_m$  ( $n \geq 4$ ) и узким нефтяным фракциям нами разработана следующая универсальная и адекватная модель теплоемкости:

$$C_{pT}^r = \varphi \cdot \tau_k^{\alpha_0} \cdot (\rho_4^{20})^{\alpha_1} \cdot \tau^{\alpha_2 + \alpha_3 \cdot \tau}, \quad T \geq T_k^0, \quad (4)$$

где  $\tau = T/273,15$ ;  $\tau_k = T_k^0/273,15$ ;  $T_k^0$  — истинная (для индивидуальных углеводородов) и среднемольная (для нефтяных систем) температура кипения газов, К;  $\rho_4^{20}$  — относительная плотность веществ.

Значения коэффициентов модели (4) приведены в табл. 2. В табл. 3 приводится сравнение экспериментальных и расчетных значений теплоемкости при температурах 400 и 800 К для паров некоторых углеводородов.

Табл. 2. Коэффициенты модели (4) для расчета теплоемкости

Название	$\varphi$	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\Delta_{ср}$ , %
Нефтяные системы	0,8871	0,2811	-1,0939	1,0423	-0,0782	4,1
Алканы	1,4410	-0,0044	-0,1531	0,9435	-0,0651	0,4
Арены	0,8327	0,5215	-0,6949	0,9992	-0,0745	0,9
Цикланы	1,2941	0,1678	0,2609	1,1420	-0,0886	1,5

Приведенные выше результаты расчетов показывают, что модель (4) характеризуется достаточно высокой адекватностью ( $\Delta < 5\%$ ) и может быть рекомендована для инженерных расчетов.

В инженерной практике для расчетов теплоемкости жидких нефтепродуктов ( $C_{pT}^*$ ) с относительной плотностью  $\rho_{15}^{15} = 0,75-0,96$  при температурах до 473 К часто пользуются эмпирическим уравнением Крэга (кДж/кг·К) [1–5]:

$$C_{pT}^* = (0,762 - 0,0034 \cdot T) / \sqrt{\rho_{15}^{15}} \quad (5)$$

Для расчета теплоемкости паров парафинистых нефтепродуктов с  $\rho_{15}^{15} = 0,68-0,9$  и до 623 К известна формула Бальке и Кей (кДж/кг·К) [1, 3]

$$C_{pT}^r = (211 + 1,8 \cdot T) \cdot (4 - \rho_{15}^{15}) / 1541 \quad (6)$$

**Теплосодержание** (энтальпия) — количество теплоты (энергии), содержащееся в нагретом до температуры  $T$  единице количества (кг, м<sup>3</sup>, кмоль) вещества (кДж/кг). Различают:

- абсолютное теплосодержание  $q_T$ , рассчитываемое как произведение теплоемкости на термодинамическую температуру  $T$  (в К);
- относительное теплосодержание  $\Delta q_T$ , измеряемое по относительной температурной шкале с условно принятой температурой начала отсчета  $T = 273,15$  К.

При этом теплосодержание при  $T_0$  принимают равным нулю ( $\Delta q_{273}^* = 0$ ).

В инженерной практике при расчетах относительного теплосодержания часто ошибочно пользуются следующей формулой:

$$\Delta q_T^* = C_{pT}^* \cdot t, \quad (7)$$

где  $t$  — температура, °С.

Выражение (7) справедливо лишь при условии  $C_{pT}^* = \text{const}$ .

Правильное (легитимное) уравнение для расчетов относительного теплосодержания жидкостей должно иметь следующий вид:

$$\Delta q_T^* = C_{pT}^* \cdot T - C_{p273}^r \cdot 273,15, \quad T \leq T_k^p, \quad (8)$$

где  $T_k^p$  — температура кипения вещества при давлении  $P$ .

Табл. 3. Сравнение рассчитанных по формуле (4) и экспериментальных значений теплоемкости некоторых паров углеводородов (кДж/кг·К)

Углеводород	T, К	$C_{pT}^r$ (экс)	$C_{pT}^r$ (расч)	$\Delta$ , %
n-Гексан $\rho_4^{20} = 0,659, T_k^0 = 341,89$ К	400	2,1120	2,1663	-2,6
	800	3,4155	3,4004	0,4
n-Октан $\rho_4^{20} = 0,703, T_k^0 = 398,82$ К	400	2,1027	2,1521	-2,4
	800	3,3908	3,3782	0,4
Бензол $\rho_4^{20} = 0,879, T_k^0 = 353,25$ К	400	1,4332	1,4625	-2,0
	800	2,4151	2,4107	0,2
Метилбензол (толуол) $\rho_4^{20} = 0,867, T_k^0 = 383,78$ К	400	1,5109	1,5418	-2,0
	800	2,4151	2,4107	0,2
Циклопентан $\rho_4^{20} = 0,745, T_k^0 = 322,41$ К	400	1,6858	1,8129	-7,5
	800	3,1304	3,1809	-1,6
Циклогексан $\rho_4^{20} = 0,779, T_k^0 = 353,89$ К	400	1,7821	1,8631	-4,5
	800	3,3213	3,2689	1,6
Метилциклогексан $\rho_4^{20} = 0,769, T_k^0 = 374,08$ К	400	1,8912	1,8742	0,9
	800	3,3576	3,2884	2,1

Разумеется, что теплосодержание газов и паров веществ ( $\Delta q_T^r$ ) больше теплосодержания жидкости ( $\Delta q_T^*$ ) на величину теплоты испарения при температуре  $T$  ( $L_{ис(T)}$ ), т. е.:

$$\Delta q_T^r = \Delta q_T^* + L_{ис(T)}, T \geq T_k^p, \quad (9)$$

С учетом (8) и (9) для расчетов относительного теплосодержания газов и паров жидкостей применима следующая формула:

$$\Delta q_T^r = C_{pT}^r \cdot T - C_{pT_0}^r \cdot 273,15 + L_{ис}^0, T \geq T_k^p, \quad (10)$$

Как следует из (9) и (10), для расчетов  $\Delta q_T^r$  необходимо предварительно вычислить теплоту испарения нагретой до температуры  $T$  жидкости  $L_{ис(T)}$ . Для расчетов  $L_{ис(T)}$  известны следующие модели [1]:

• однофакторная низкоадекватная формула Крэга (кал/моль):

$$L_{ис(T)} = (354,1 - 0,3768 \cdot T) / \rho_{15}^{15}; \quad (11)$$

• двухфакторная удовлетворительно адекватная формула Ватсона (кал/моль)

$$L_{ис(T)} = L_{ис}^0 \cdot \left( \frac{1 - T/T_{кр}}{1 - T_k^0/T_{кр}} \right)^{0,38}, \quad (12)$$

где  $T_{кр}$  — критическая температура, К;  $L_{ис}^0$  — стандартная теплота испарения жидкости при температуре кипения  $T_k^0$ .

Значение  $L_{ис}^0$  можно вычислять по известной формуле Трутона — Кистяковского [1] (в кДж/кг):

$$L_{ис}^0 = (36,63 + 19,13 \cdot \lg T_k^0) \cdot T_k^0. \quad (13)$$

Нами для расчетов  $L_{ис(T)}$  (кал/моль) в работе [1] предлагается теоретически обоснованная высокоадекватная универсальная формула

$$L_{ис(T)} = L_{ис}^0 \cdot \Theta_{ис}^\Psi, \quad (14)$$

$$L_{ис}^0 = 1699,37 \cdot \tau_k^{1,487} \cdot (\rho_4^{20})^{0,0555}, \quad (14a)$$

$$\Theta_{ис} = (T_{кр}/T - 1) / (T_{кр}/T_k^0 - 1), \quad (14b)$$

где  $\tau_k = T_k^0/100$ ,  $\Psi$  — поправочный коэффициент, рассчитываемый применительно к углеводородным системам по уравнению

$$\Psi = 0,3217 + 0,00057/\Theta_{ис} - 0,2112 \cdot \Theta_{ис}^2. \quad (14в)$$

Из анализа формул (8–10) вытекает следующее однозначное определение для рассматриваемых теплофизических свойств:

• относительное теплосодержание жидкости при температуре  $T$  — количество теплоты, необходимое для нагрева единицы количества жидкости от температуры  $T = 273,15$  К до заданной температуры  $T$  (в системе СИ — кДж/кг);

• относительное теплосодержание газов и паров жидкости больше энтальпии  $\Delta q_T^*$  на величину теплоты испарения (парообразования) жидкости при температуре  $T$ .

В нефтехимической технологии для расчетов энтальпии нефтяных систем в паровой фазе используются следующие модели [1–5]:

• уравнение Уэйра и Итона, проверенное для нефтяных систем с  $\rho_{15}^{15} = 0,74$ – $0,96$  и при температурах до 813 К:

Табл. 4. Сравнение рассчитанных по формулам (10), (15)–(18) значений теплосодержания паров углеводородов (кДж/кг·К)

Углеводород	T, К	$\Delta q_T^n$ (10)	$\Delta q_T^n$ (15)	$\Delta$ , %	$\Delta q_T^n$ (16)	$\Delta$ , %	$\Delta q_T^n$ (17)	$\Delta$ , %	$\Delta q_T^n$ (18)	$\Delta$ , %	
н-Гексан	400	776,1	601,0	22,6	616,9	20,5	713,7	8,0	781,5	-0,7	
	800	2784,9	1716,8	38,4	1740,4	37,5	2623,9	5,8	2743,8	1,5	
н-Октан	400	731,9	590,7	19,3	604,8	17,4	600,7	17,9	756,0	-3,3	
	800	2686,4	1691,8	37,0	1713,5	36,2	2331,3	13,2	2654,4	1,2	
Бензол	400	719,8	549,8	23,6	556,2	22,7	670,4	6,9	629,1	12,6	
	800	2199,2	1592,0	27,6	1606,0	27,0	2233,0	-1,5	2208,9	-0,4	
Метилбензол	400	698,9	552,6	20,9	559,5	24,9	605,6	13,3	641,4	8,2	
	800	2236,0	1598,8	28,5	1613,3	27,8	2103,4	5,9	2251,9	-0,7	
Циклопентан	400	770,0	581,0	24,5	593,2	23	750,1	2,6	707,1	8,2	
	800	2497,8	1668,0	33,2	1687,8	32,4	2506,4	-0,3	2482,6	0,6	
Циклогексан	400	728,2	573,1	21,3	583,8	19,8	660,5	9,3	690,1	5,2	
	800	2417,4	1648,7	31,8	1667,1	31,0	2289,0	5,3	2423,1	-0,2	
Средняя погрешность модели, %				30,5			29,6	12,0			1,3

$$\Delta q_T^n = 165,67 - 86 \cdot \rho_{15}^{15} + (0,5409 - 0,134 \cdot \rho_{15}^{15}) \cdot T + (0,00234 - 0,00059 \cdot \rho_{15}^{15}) \cdot T^2; \quad (15)$$

• модифицированное уравнение Уэйра — Итона

$$\Delta q_T^n = (129,58 + 0,134 \cdot T + 0,00059 \cdot T^2) \times (4 - \rho_{15}^{15}) - 309; \quad (16)$$

• формула на основе модифицированного уравнения Крэга для определения теплосодержания жидкости и модифицированной формулы Кистяковского для теплоты парообразования

$$\Delta q_T^n = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (0,00167 \cdot T^2 + 0,7616 \cdot T - 334,27) \times (2,563 - 0,343 \cdot K + 0,00177 \cdot K^2) + \frac{T}{M} (36,63 + 19,138 \cdot \lg T). \quad (17)$$

Нами разработаны более адекватные и универсальные модели для расчетов относительного теплосодержания  $\Delta q_T^n$  применительно к нефтяным системам. Для этой цели по базовым формулам (4) и (10) и справочным данным  $C_{pT}^n$  [8–9] предварительно рассчитывались значения  $\Delta q_T^n$  в интервале температур 273–1000°С для всех классов индивидуальных углеводородов с числом углеродных атомов 4–20. Далее полученный

результат из более чем 500 значений  $\Delta q_T^n$  использовался в качестве массива экспериментальных данных для составления универсальной модели для углеводородных систем по разработанной в работе [1] методике моделирования ФХС веществ.

Рекомендуемая модель для применения в инженерных расчетах  $\Delta q_T^n$  углеводородных систем:

$$\Delta q_T^n = \varphi \cdot \tau_{\kappa}^{\alpha_0} (\rho_4^{20})^{\alpha_1} \cdot \tau^{\alpha_2 + \alpha_3 \cdot \tau}, \quad (18)$$

где  $\tau = T/273,15$ ;  $\tau_{\kappa} = T_{\kappa}^0/273,15$ .

Коэффициенты модели (18) для расчета теплосодержания углеводородных паров:

$\varphi$	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\Delta_{\text{ср}}, \%$
256,9	0,1059	-0,7648	2,1514	-0,0909	1,3

Сравнение значений  $\Delta q_T^n$  рассчитанных по формулам (10), (15)–(18) приведено в табл. 4.

Как видно, однофакторные модели (15) и (16) обладают очень низкой адекватностью, модель (17) более адекватна, но все-таки не достаточно точна для применения в массовых инженерных расчетах. Средняя погрешность предложенной нами модели составляет 1,3%, поэтому может быть рекомендована для использования в инженерных расчетах.

#### Литература

- Ахметов С. А., Гайсина А. Р. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем. — СПб: Недра, 2010. — 152 с.
- Сарданашвили А. Г., Львова А. И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. — М.: Химия, 1980. — 256 с.
- Кузнецов А. А., Кагерманов С. М., Судаков Е. Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. — Л.: Химия, 1974. — 344 с.
- Танатаров М. А., Ахметшина М. Н., Фасхутдинов Р. А. и др. Технологические расчеты установок переработки нефти. — М.: Химия, 1987. — 352 с.

5. Рабинович Г. Г., Рябых П. М., Хохряков П. А. и др. / Под ред. Е. Н. Судакова. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. — М.: Химия, 1979. — 568 с.
6. Татевский В. М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. — М.: МГУ, 1987. — 239 с.
7. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов в 5 т. / Под ред. М. Д. Тиличеева — М.-Л.: Гостоптехиздат, 1945–1954 гг.
8. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. — Л: Гостоптехиздат, 1960. — 570 с.
9. Дубовкин Н. Ф. Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962. — 288 с.

S. A. Akhmetov, E. F. Trapeznikova, and N. A. Shamova

### **New Models for Hydrocarbon Vapors Heat Capacity and Heat Content Calculation**

*Engineering evaluations of heat-mass-exchange and reaction equipment and particularly their heat balances can't be done without preliminary calculations of hydrocarbon vapors heat capacity and heat content. In modern engineering evaluations non-adequate unifactor equations are applied. In this article new high-adequate theoretically based models for hydrocarbon vapors heat capacity and heat content calculation are offered.*

**Key words:** *heat capacity, heat content, engineering evaluations, model adequacy, hydrocarbon vapors.*

## **Вниманию специалистов!**

**Г. Д. Чукин**

### **НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

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

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

**С. В. Дейнеко**

### **ОБЕСПЕЧЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ СИСТЕМ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА НЕФТИ И ГАЗА**

В учебном пособии излагаются основы теории надежности систем трубопроводного транспорта нефти и газа и их практическое применение для решения научных и инженерных задач. Приводится анализ и классификация отказов газонефтепроводов, а также обработка статистических данных по отказам.

Рассматриваются методы обеспечения надежности на стадии проектирования и оценки надежности газонефтепроводов на стадии эксплуатации. Рассматриваются теория, критерии и показатели надежности невосстанавливаемых и восстанавливаемых систем.

Представлены методология исследования и оценки эксплуатационной надежности систем трубопроводного транспорта; методика построения структурных схем надежности газонефтепроводов; методика построения моделей надежности объектов газонефтепроводов; методика компьютерного моделирования в Excel для решения задач надежности; методы оценки достоверности построенных моделей надежности. Практическая реализация методов приводится в ранее изданных книгах «Оценка надежности газонефтепроводов. Задачи с решениями» и «Построение моделей надежности газонефтепроводов методом компьютерного моделирования. Лабораторный практикум», которые дополняют данное учебное пособие.

Учебное пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов специальности 130501 «Проектирование, сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ», а также может быть использовано инженерно-техническим персоналом, связанным с оценкой эксплуатационной надежности газонефтепроводов.

**М.: Издательство «Техника», 2011. — 176 с.**

## Технологические процессы извлечения и утилизации метана на шахте им. С. М. Кирова

А. Д. Рубан, В. С. Забурдяев, В. Б. Артемьев, А. К. Логинов, Е. П. Ютяев  
Институт проблем комплексного освоения недр РАН,  
ОАО «СУЭК», ОАО «СУЭК-Кузбасс»

*Приведены объемы выделения метана в шахтах России, извлечения его средствами дегазации и способы использования, а также требования к содержанию метана в выработках и дегазационных системах угольных шахт. Дана информация о параметрах каптируемых метановоздушных смесей и объемах их утилизации. Обозначены перспективы реализации дегазационных проектов на других шахтах ОАО «СУЭК-Кузбасс» в соответствии с Промышленным регламентом технологии извлечения и утилизации шахтного метана при интенсивной разработке высокогазоносных угольных пластов.*

**Ключевые слова:** угольные шахты, шахтный метан, дегазационные системы шахт, метановоздушные смеси, высокогазоносные угольные пласты

В России подземным способом разрабатываются наиболее метаноносные в мире пласты угля с содержанием метана в среднем 8,3 кг в тонне угля против среднемирового показателя, равного 4,9 кг/т [1]. Метанообильность ряда шахт РФ при объеме добычи угля до 3–4 млн т в год достигает 150–200 м<sup>3</sup>/мин. Поэтому для угольной отрасли РФ крайне актуальным является устранение отрицательного влияния «газового фактора»: 1) на безопасность ведения горных работ в метанообильных шахтах; 2) применение современной угледобывающей техники, обеспечивающей высокий уровень производства угля и скоростное проведение подготовительных выработок; 3) состояние атмосферы Земли при ее загрязнении стойким парниковым газом, каковым является угольный метан. В этом случае извлечение и утилизация шахтного метана являются наиболее эффективными способами устранения негативного влияния «газового фактора» [2–4].

Объемы метана, выделяющегося в горные выработки и дегазационные системы шахт — это реально доступные ресурсы угольного метана, на которые можно ориентироваться при составлении проектов на его извлечение и утилизацию [5]. В настоящее время на угольных шахтах России выделяется 1,4–1,5 млрд м<sup>3</sup> метана в течение года, из них дегазационными системами извлекается третья его часть, преимущественно с содержанием метана более 25%, то есть каптируемые в шахтах метановоздушные смеси в основном пригодны для утилизации.

В соответствии с основными действующими нормативными документами, регламентирующими разработку высокогазоносных угольных пластов, — ПБ 05-618-03 [6], РД-15-09-2006 [7], «Руководство по проектированию венти-

ляции угольных шахт» [8]. Дегазация является обязательным технологическим процессом, осуществляемым для обеспечения нормативных показателей рудничной атмосферы в горных выработках при разработке угольных пластов с природной газоносностью более 13 м<sup>3</sup>/т с. б. м. Вместе с тем утилизация шахтного метана (ШМ) по действующим нормативным документам не является обязательной, и ее осуществление на шахтах РФ при существующей нормативной базе обусловлена двумя основными требованиями:

- концентрация метана в извлекаемых метановоздушных смесях, направляемых на утилизацию, должна превышать 25% (п. 11 РД 15-09-2006);
- обязательная экономическая целесообразность.

Первое условие может быть изменено в случае разработки технологии, обеспечивающей безопасную утилизацию метановоздушных смесей (МВС) с концентрацией метана менее 25%. В этом направлении ведутся разработки в РФ и за рубежом как для вентиляционных МВС с концентрацией метана 0,1–0,75%, так и для каптируемых МВС с концентрацией метана менее 25%. Однако пока преждевременно их рассматривать в качестве технологического обеспечения процесса утилизации МВС.

Устранение негативного влияния «газового фактора» предусматривает применение оптимальных в конкретных горнотехнических условиях технологических схем подготовки и отработки угольных пластов, способов вентиляции и дегазации угольных шахт, утилизации ШМ. Определяющая роль должна отводиться горнотехнологическим решениям по дегазации угольных пластов и выработанных пространств, которые не только обеспечивают снижение интенсив-

ности метановыделения в шахтах, но и добычу ШМ в объемах, пригодных для утилизации, улучшая производственные, экономические и экологические показатели работы шахт [2–5, 9]. Эффективность этих технико-технологических решений при разработке метаноносных угольных месторождений в значительной степени определяется документами законодательной, правовой и нормативной базы, способствующей безопасному использованию высокопроизводительной угледобывающей техники в метанообильных шахтах.

Вместе с тем, первые результаты действия РД-15-09–2006 с 01 марта 2007 г. показали, что помимо документации, содержащей нормативные требования по промышленной безопасности в части дегазации угольных шахт, необходима разработка технологической документации, содержащей рекомендации по составу технологических стадий процессов извлечения и утилизации шахтного метана, определению и выбору их параметров и другим вопросам дегазации шахт и утилизации ШМ применительно к конкретным горно-геологическим и горно-техническим условиям разработки газоносных угольных пластов.

Промышленный регламент (ПР) интегрированной технологии извлечения и утилизации шахтного метана (ШМ) является таким техническим документом наряду с «Методическими рекомендациями о порядке дегазации угольных шахт» (РД-15-09–2006) для разработки проекта дегазации шахты или участков в составе проекта шахты, определяющим технологический режим, порядок осуществления стадий и операций, выполнение требований по охране окружающей среды и выпуску продукции (шахтного метана) надлежащего качества, соответствующего требованиям процесса его утилизации.

Промышленный регламент предназначен для организаций, осуществляющих проектирование, строительство и эксплуатацию систем дегазации и утилизации метановоздушных смесей угольных шахт. При интенсивной разработке высокогазоносных угольных пластов промышленный регламент устанавливает в соответствии с РД-15-09–2006 необходимые требования:

- к проектированию, строительству, техническому обслуживанию, эксплуатации и капитальному ремонту систем извлечения и утилизации шахтного метана;
- обеспечения высокопроизводительной работы метанообильных угольных шахт по газовому фактору;

- безопасного воздействия на окружающую среду систем и процессов утилизации шахтного метана;

- обеспечения безопасных условий труда для здоровья человека при строительстве, техническом обслуживании, эксплуатации и капитальном ремонте систем извлечения и утилизации шахтного метана.

Перечень технологических стадий и операций извлечения и утилизации метана при подземной угледобыче в соответствии с ПР включает:

- характеристику угольной шахты или месторождения;
- прогноз газоносности углепородного массива, метанообильности выемочных участков и шахты;
- обоснование необходимости применения шахтных дегазационных систем, стадий и параметров технологии извлечения шахтного метана;
- прогноз объемов извлечения и утилизации шахтного метана;
- схемы подготовки и отработки выемочных участков шахтного поля для интенсивной отработки метаноносных пластов с применением средств дегазации, обеспечивающих извлечение кондиционных по метану газоздушных смесей;
- контроль и управление шахтной дегазационной системой с использованием автоматизированной системы контроля параметров извлекаемых МВС шахтной дегазационной системой;
- технологическое оборудование, используемое при утилизации каптируемого метана путем его сжигания в газомоторных, котельных и факельных установках с целью выработки электрической и тепловой энергии, снижения вредных выбросов шахтного метана в атмосферу Земли;
- ряд других технологических стадий и операций применительно к условиям разработки пластов угля, особо опасных по газодинамическим факторам;
- оценку экономической эффективности применения интегрированной технологии извлечения и утилизации шахтного метана в процессе разработки высокогазоносных угольных пластов подземным способом.

Проверка положений, изложенных в Промышленном регламенте, выполнена на шахте им. С. М. Кирова (ОАО «СУЭК-Кузбасс») при отработке пластов «Болдыревский» и «Поленовский», метаноносность которых на существую-

щих горизонтах составляет 15–16 м /т с.б.м. При среднесуточной добыче угля в течение 2008 года, равной 12–15 тыс. т, метанообильность шахты составила в среднем 177,9 м<sup>3</sup>/мин. В сложных газовых условиях первоочередной отработки пласта «Болдыревский», характеризующихся наличием сближенных пластов угля и надрабатываемым влиянием на выработку пласта «Поленовский», осложняется ведение горных работ и требуется своевременная и эффективная дегазация всех пластов угля, попадающих в зону влияния очистных работ.

Согласно положениям РД-15-09–2006 и Промышленного регламента извлечение метана на шахте осуществлялось с использованием способов дегазации:

- разрабатываемых угольных пластов «Болдыревский» и «Поленовский» в блоке №3 (лавы 24–48 ... 24–53, 25–90 ... 25–93) скважинами, пробуренными из соответствующих упомянутым пластам конвейерных и вентиляционных печей, водоспускных и промежуточных штреков;

- подрабатываемых сближенных пластов «Брусницинский» и «Майеровский» и выработанных пространств скважинами, пробуренными из выработок пласта «Болдыревский» над целиками угля между вентиляционными и конвейерными печами, а также скважинами, пробуренными с земной поверхности на действующих и ранее отработанных выемочных участках пласта «Болдыревский»;

- выработанного пространства на участках пласта «Поленовский» подземными скважинами, пробуренными над куполами обрушения из конвейерных печей.

Кроме скважинной дегазации угольных пластов и выработанных пространств, метановоздушные смеси отводились от очистных забоев с помощью газоотсасывающих вентиляторных установок, расположенных на земной поверхности.

Новая эффективная технология герметизации устьев пластовых скважин с использованием полиуретанового клея Шахтизол-100 (герметизатор ГСХУ), реализованная службой дегазации ОАО «СУЭК-Кузбасс», способствует снижению подсосов воздуха в дегазационную систему и повышению концентрации метана в каптируемой газозооной смеси, которая стабильно держалась в пределах 35–42%. При среднем расходе смеси 25 м<sup>3</sup>/мин метановыделение из пластовых скважин, пробуренных по пластам «Болдыревский» и «Поленовский», составило 9,8 м<sup>3</sup>/мин (14,1·10<sup>3</sup> м<sup>3</sup>/сут), а за нормированный срок дегазации, равный 180 суткам, извлечено

более 2,5 млн м<sup>3</sup> метана, поданного потребителям шахтного метана дополнительно к метану, каптированному из сближенных угольных пластов.

Из сближенных подрабатываемых угольных пластов «Брусницинский» и «Майеровский» метан извлекался на участке действующей лавы 24–53 через 3 вертикальные скважины с использованием передвижных дегазационных установок (ПДУ) в объеме 44 м<sup>3</sup>/мин (расход смеси 63–68 м<sup>3</sup>/мин при концентрации метана 61–65%) или 63,4·10<sup>3</sup> м<sup>3</sup>/сут. Кроме того, из выработанных пространств ранее отработанных участков метан извлекался через 4 наземные вертикальные скважины, расположенные в верхней части ранее отработанных лав по пласту «Болдыревский», с расходом смеси 28,2 м<sup>3</sup>/мин при концентрации метана 53%. Таким способом каптированный из старых выработанных пространств метан (после отработки пласта «Болдыревский» на участках лав 24–50, 24–51 и 24–52) подавался через сборную вертикальную скважину в магистральный дегазационный трубопровод, расположенный в 24–03 центральном магистральном конвейерном штреке, и далее – на центральную вакуум-насосную станцию.

Метан, извлекаемый из разрабатываемых угольных пластов «Болдыревский» и «Поленовский» и из старых выработанных пространств, в объеме 38 м<sup>3</sup>/мин поступал от центральной ВНС к потребителям каптированного шахтного метана (2 газомоторные установки (ГМУ) установленной мощностью по 1,55 МВт и котельная установка (КУ) из 3 котлов). Для выработки электрической энергии на ГМУ подавалось 14 м<sup>3</sup>/мин метана, а для выработки тепловой энергии КУ при работе 1 котла — 24 м<sup>3</sup>/мин метана.

Для дожигания избытка каптированного шахтного метана центральной ВНС дополнительно к ГМУ и КУ предусмотрена низкотемпературная факельная установка (ФУ), которая расположена на центральной промплощадке шахты им. С. М. Кирова. Установки для утилизации каптируемого шахтного метана функционируют при оптимальном содержании метана в извлекаемой смеси не менее 35% — на ГМУ, 30% — на КУ и 25% — на ФУ. Средствами дегазации в октябре 2009 г. извлекалось в среднем 65 м<sup>3</sup>/мин метана и утилизировалось 38 м<sup>3</sup>/мин метана при средней его концентрации в каптируемой смеси 58%.

Для более полного извлечения и утилизации шахтного метана предусматривается задействовать максимальные возможности имеющихся на шахте средств дегазации, исключив при этом применение газоотсасывающих вентиляторных

установок, которые отводят метановоздушные смеси из выработанных пространств действующих лав на пластах «Болдыревский» и «Поленовский», с последующим выбросом их в атмосферу Земли с концентрацией метана 3% в объемах 30–40 м<sup>3</sup>/мин метана. Такие объемы выбрасываемого в атмосферу шахтного метана при условии его извлечения средствами дегазации являются резервом для увеличения объемов его утилизации в ГМУ, КУ и ФУ, что позволит существенно уменьшить выбросы метана в атмосферу Земли и выработать дополнительные объемы электрической и тепловой энергии.

Оценка экономической целесообразности проектов по утилизации шахтного метана в определенной степени зависит от действующей национальной нормативной базы. В ряде зарубежных стран приняты нормативные акты на государственном и региональном уровне, стимулирующие утилизацию шахтного метана действующих и ликвидированных шахт. В Российской Федерации к настоящему времени отсутствует сформировавшаяся аналогичная нормативная база. Первым реальным шагом в направлении ее формирования является Распоряжение Правительства РФ от 08.01.09 №1-р «Основные направления государственной политики в сфере повышения энергетической эффективности электроэнергетики на основе использования возобновляемых источников энергии на период до 2020 года». Этим распоряжением устанавливаются значения целевых показателей объема производства и потребления электрической энергии с использованием возобновляемых источников энергии (кроме гидроэлектростанций установленной мощностью более 35 МВт). Минэнерго РФ, по-видимому, будет осуществлять дифференцирование установленных значений по каждому из видов возобновляемых источников энергии, а также вводить дополнительные индикативные целевые показатели, такие как установленная мощность, производство электрической энергии и другие показатели, характеризующие достижение намеченных целей.

В соответствии с принятыми в мировой практике подходами к классификации возобновляемых источников энергии (ВИЭ) шахтный метан, т. е. капируемые и вентиляционные МВС, следует относить к ВИЭ. В настоящее время выбросы ШМ квалифицируются как вредные выбросы в атмосферу и в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 410 от 01.07.05 на них установлены размеры платы. Однако размеры штрафных выплат не создают значимого стимула

для достижения кондиционности капируемых МВС и, соответственно, их утилизации. Так, размер платежей по Кузнецкому бассейну в 2007 году составил около 350 млн рублей, или менее 3 рублей на тонну добытого угля.

В условиях отсутствия государственных и региональных мер, повышающих инвестиционную привлекательность проектов по утилизации шахтного метана, большое значение приобретает оценка экономической эффективности данных проектов. Очевидно, что в условиях разнообразия горногеологических и горнотехнических условий функционирования шахт, их географического положения, действующих тарифов на электро- и теплоэнергию, волатильности рынка единиц сокращенных выбросов и других показателей оценка экономической эффективности подобных проектов будет существенно индивидуальной. Поэтому целесообразно рассматривать методику оценки экономической эффективности проектов извлечения и утилизации метана на конкретном примере, в том числе при шахтном способе его добычи или при добыче за пределами горных отводов шахт, то есть при промысловой добыче метана.

Шахты ОАО «Воркутауголь», работающие с дегазацией сближенных угольных пластов, являются в РФ в определенной степени показательными как по объемам извлечения метана, так и по объемам его утилизации: утилизируется только 36–38% капируемого метана или 18–20% выделившегося в шахтах. Основной причиной такого относительно низкого уровня утилизации шахтного метана является наличие традиционно применяемых конкурирующих источников энергоснабжения. Дегазационный метан используется в качестве дополнительного источника тепла в котельных 4 шахт и при подогреве газовыми калориферами воздуха, подаваемого в шахту, при сушке угля класса 0–6 и обезвоженного шлама в сушильных отделениях на обогатительной фабрике (шахта «Северная»), а также с помощью газомоторной установки «Катерпиллар» при потреблении 5,3–5,5 м<sup>3</sup>/мин метана вырабатывается 1000 кВт·ч электроэнергии и 1 Гкал/ч тепловой энергии.

Опыт дегазационных работ показывает, что при высокотехнологичных способах извлечения и использования шахтного метана [10, 11] можно не только обеспечивать нормативные параметры рудничной атмосферы по газу при ведении горных работ в метанообильных шахтах, но и иметь высокие экономические показатели от использования капируемого метана. Наибольший эффект при извлечении

шахтного метана достигается при применении комплексной дегазации источников метановыделения на выемочных полях с использованием новых способов дегазации разрабатываемых и сближенных угольных пластов, обеспечивающих эффективность дегазации участка 60–70% и более. В наиболее газообильных шахтах РФ без применения комплексной дегазации невозможно обеспечить рентабельность добычи угля. Как сближенные пласты, так и разрабатываемые должны дегазироваться с максимально возможной эффективностью: разрабатываемые пласты до 35–45%; сближенные пласты с применением фланговых и участковых скважин либо скважин, пробуренных с земной поверхности, — не менее 50–70%.

Применение высокоинтенсивных технологий ведения очистных работ в метанообильных шахтах невозможно без рационального сочетания способов управления газовыделением средствами вентиляции и дегазации. При этом преимущество следует отдавать дегазации с последующей утилизацией капируемого метана, что соответствует современным требованиям безопасности ведения подземных работ по газовому фактору и рационального использования природных ресурсов и защиты атмосферы от вредных выбросов парниковых газов, в том числе метана.

В 2008–2009 гг. в рамках реализации проекта извлечения и утилизации метана на шахтах ОАО «СУЭК-Кузбасс» разработана проектно-техническая документация на проект совместного осуществления (ПСО) работ по снижению выбросов парниковых газов путем извлечения средствами дегазации метана с последующим его использованием на 5 шахтах для выработки электрической и тепловой энергии, а также получения единиц сокращенных выбросов (ЕСВ) с последующей продажей их на углеродном рынке в рамках механизмов Киотского протокола. Проект ПСО охватывает временные рамки с 2009 г. по 2017 г. Пилот-шахтой является шахта им. С. М. Кирова, где проект извлечения и утилизации метана уже осуществляется.

Опыт утилизации капируемых метановоздушных смесей на шахтах Воркуты с 1975 г. и на шахте им. С. М. Кирова с 2009 г. свидетельствует об имеющихся в России технологиях извлечения и утилизации шахтного метана и необходимости расширения области эффективной дегазации угольных пластов и выработанных пространств на шахтах Кузбасса, для чего по инициативе ОАО «СУЭК» Институт проблем комплексного освоения недр РАН разработал Промышлен-

ный регламент интегрированной технологии извлечения и утилизации шахтного метана при интенсивной разработке высокогазоносных угольных пластов.

Развитие шахтных дегазационных систем на других шахтах будет осуществляться за счет применения мобильных средств извлечения МВС — контейнерных или передвижных дегазационных установок. Затраты на строительство шахтных дегазационных систем не учитываются при оценке экономической эффективности проектов утилизации ШМ, поскольку дегазация является обязательным технологическим процессом, затраты на выполнение которого относятся на себестоимость добытого угля. На шахте им. С. М. Кирова тестируется новая технология дегазации в составе интегрированной технологии извлечения и утилизации шахтного метана, разработанная в соответствии с государственным проектом Федерального агентства по науке и инновациям, выполненным ОАО «СУЭК» и УРАН ИПКОН РАН.

Утилизационные установки шахт им. С. М. Кирова, «Полысаевская» и «Октябрьская» будут потреблять МВС, извлекаемые дегазационными системами данных шахт. Установка на шахте им. 7 Ноября будет потреблять МВС дегазационной системы шахты «Комсомолец». Функционирование утилизационных установок будет осуществляться в соответствии с Промышленным регламентом интегрированной технологии извлечения и утилизации шахтного метана при интенсивной разработке высокогазоносных угольных пластов. Электрическая энергия будет вырабатываться газомоторными установками на собственные нужды шахт.

#### Выводы

1. Потенциал вовлечения в хозяйственный оборот ШМ составляет на угольных шахтах России:

- консервативный сценарий — до 200 млн м<sup>3</sup>;
- базовый (при внедрении интегрированной технологии) — до 700 млн м<sup>3</sup>.

2. Разработана интегрированная технология извлечения и утилизации ШМ, которая создала необходимую технологическую базу для проектирования и выполнения данного процесса и повышения безопасности и производительности горных работ на метанообильных шахтах. В составе технологии впервые разработан ряд принципиально новых компонентов, в т. ч. технология выявления локальных коллекторов ШМ, автоматизированная система контроля параметров МВС и др.

3. Интегрированная технология извлечения и утилизации ШМ при интенсивной разработке высокогазоносных угольных пластов подземным способом прошла приемочные испытания в условиях одной из наиболее производительных и высокопроизводительных шахт России — шахты им. С. М. Кирова ОАО «СУЭК-Кузбасс».

4. За счет средств ОАО «СУЭК» выполнено строительство высокоэффективной шахтной дегазационной системы для извлечения ШМ и комплекса установок для энергетической утилизации ШМ на шахте им. С. М. Кирова, обеспечивающих реализацию интегрированной технологии.

5. Научно-техническое обоснование технологии представлено в 3 монографиях, более чем в 40 статьях и докладах. Основные технико-технологические решения защищены 6 патентами РФ и решениями по их выдаче и зафиксированы в отраслевом нормативно-методическом документе «Методические рекомендации по порядку дегазации угольных шахт» (утв. Ростехнадзором).

6. Впервые в РФ реализуется корпоративный ПСО по извлечению и утилизации ШМ на метанообильных шахтах ОАО «СУЭК-Кузбасс» с прогнозным объемом ЕСВ ПГ в 2009–2012 гг. до 3,2 млн т CO<sub>2</sub>.

### Литература

1. Гейл Дж., Фроинд П. Снижение метановой эмиссии для предотвращения глобального изменения климата. Роль России // Труды II Международной конференции «Сокращение эмиссии метана». — Новосибирск, 2000. — С. 70–78.
2. Забурдяев В. С., Рубан А. Д., Забурдяев Г. С. и др. Методические основы проектирования дегазации на действующих и ликвидируемых шахтах. — М.: ННЦ ГП-ИГД им. А. А. Скочинского, 2002. — 316 с.
3. Рубан А. Д., Забурдяев В. С., Забурдяев Г. С. и др. Метан в шахтах и рудниках России: прогноз, извлечение и использование. — М.: ИПКОН РАН, 2006. — 312 с.
4. Рубан А. Д., Забурдяев Г. С., Забурдяев В. С. Геотехнологические проблемы разработки опасных по газу и пыли угольных пластов. — М.: Наука, 2007. — 279 с.
5. Рубан А. Д., Забурдяев В. С., Забурдяев Г. С. Оценка ресурсов и объемов извлечения метана при подземной разработке угольных месторождений России. — М.: Институт проблем комплексного освоения недр РАН, 2005. — 152 с.
6. Правила безопасности в угольных шахтах (ПБ 05-618–03). Серия 05. Выпуск 11. — М.: ГУП «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2003. — 296 с.
7. Методические рекомендации о порядке дегазации угольных шахт (РД-15-09–2006). Серия 05. Выпуск 14. — М.: ОАО «Научно-технический центр по безопасности в промышленности», 2007. — 256 с.
8. Руководство по проектированию вентиляции угольных шахт. — Макеевка-Донбасс, 1989. — 319 с.
9. Рубан А. Д., Артемьев В. Б., Забурдяев В. С. и др. Проблемы обеспечения высокой производительности очистных забоев в метанообильных шахтах. — М.: ИПКОН РАН, 2009. — 396 с.
10. Сергеев И. В., Забурдяев В. С., Рубан А. Д. и др. Проблемы разработки угольных пластов, извлечения и использования шахтного метана в Печорском бассейне. — М.: ННЦ ГП-ИГД им. А. А. Скочинского, 2002. — 350 с.
11. Рубан А. Д. Технология извлечения и использования метана угольных шахт: опыт и перспективы // Труды II Межд. конференции «Сокращение эмиссии метана». — Новосибирск, 2000. — С. 563–567.

A. D. Ruban, V. S. Zaburdyaev, V. B. Artem'ev, A. K. Loginov, and E. P. Yutyaev

### Technological Processes of Methane Recovery and Utilization at Mine Named by S. M. Kirov

*Data on methane evolution volumes in Russian mines, methane recovery by mean of degassing and ways for it utilization are given. Requirements for methane content in workings and degassing systems of coal mines are also presented. Information on capture methane-air mixtures parameters and volumes of their utilization is given. Perspectives of degassing projects realization at other mines of JSC «SUEK-Kuzbass» in accordance with Industrial regulations of intensive technology for coal mine methane recovery and utilization at intensive high-gas-bearing coal beds development are defi.*

**Key words:** coal mines, coalmine methane, degassing mine systems, methane-air mixtures, high-gas-bearing coal beds.

## О гидравлическом и других методах разрыва нефтяных и газовых пластов

В. И. Иванников  
ОАО «Газ-Ойл», г. Москва

*В статье обосновываются негативные последствия широко применяемого гидравлического разрыва пластов для интенсификации притоков пластовых флюидов в добывающих скважинах и приемистости пластов в нагнетательных скважинах.*

**Ключевые слова:** гидравлический разрыв пластов, трещины (магистральные, макро- и микротектонические), скважины (добывающие, нагнетательные), кавитационный и гидроударный разрыв пород.

Гидроразрыв пластов (ГРП) в системе разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений является базовым методом интенсификации добычи жидких и газообразных углеводородов, а также способом повышения приемистости нагнетательных скважин [1, 2 и др. ]

ГРП в России продолжают в массовом порядке, причем делается это на свежевскрытых месторождениях. Так, в частности, в конце 2006 года ОАО «Роснефть» при участии специалистов компании «Newco Well Service» произвели один из крупнейших гидроразрывов в скважине №5678 куста 243 Приобского месторождения ООО «Юганскнефтегаз». Рекордный ГРП велся 7 часов силами четырех насосных агрегатов. Рекорд состоял в том, что в скважину закачали 536 т проппанта.

Оценим критически эффективность этого широко применяемого метода увеличения продуктивности скважин.

Создание в пласте протяженных магистральных трещин и закрепление их наполнителем (песок, проппант) действительно дает 2–4-кратное увеличение притоков пластовых флюидов на начальной стадии эксплуатации залежей углеводородов (УВ).

После окончания фонтанного периода добычи созданные магистральные трещины гидроразрыва начинают играть вредную роль, так как коротко замыкают нагнетательные и добывающие скважины при заводнении нефтяных пластов (электроаналогия). А далее эту картину изменить уже нельзя. Ручьевая система движения закачиваемой воды разрезает нефтяную залежь на куски и блокирует выход нефти из целиков капиллярно-поровой части коллектора навсегда (а это около 70% запасов). Кроме того, за время фонтанирования скважин газонефтяная залежь лишается упругой энергии газовой фазы за счет опережающего выноса попутного газа.

Процесс дегазации месторождения при фонтанировании скважин хотя и вполне очевиден, но плохо понимаем. Наши разъяснения по этому вопросу даны в работе [3].

История советского ГРП была опубликована автором в работе [4].

Некоторые промысловые данные массового применения ГРП сегодня на месторождениях Западной Сибири приводятся в публикациях [5,6]. Из них следует, что ведутся поиски и испытания новых технологических решений по ГРП. В частности, ограничить рост трещин разрыва в высоту (во избежание соединения стратификаций газ — нефть — вода), используя следующие приемы и реагенты:

- снижение эффективного давления в трещине, в основном за счет снижения вязкости жидкости разрыва вводом линейных гелей или специальных составов ClearFRAC и FiberFRAC (разработки компании Schlumberger);
- создание механических барьеров путем предварительной закачки цементных или глинистых растворов или проппантной пачки (многостадийные ГРП, BracketFRAC, J-FRAC);
- установку химических барьеров (закачка реагентов, снижающих относительную фазовую проницаемость по воде, так называемых модификаторов фазовой проницаемости): AquaCon (BJ Services), Cw-Frac (Halliburton), WCA-I (Newco Well Service) и другие.

Это достаточно дорогое и, по мнению автора, очень сомнительное удовольствие, если не учитывать коммерческий интерес подрядчика. Результаты при этом весьма скромные, как указано в вышеназванных публикациях.

Такое усовершенствование ГРП, как установка барьеров, вряд ли будет способствовать остановке вертикальных трещин, однако будет препятствием для обратного движения нефти из пласта в скважину.

Вообще говоря, будущее ГРП состоит не в том, чтобы создавать одну или несколько очень длинных трещин для сбора нефти, а породить тысячи и десятки тысяч микротрещин в ПЗП, чтобы снять гидросопротивление в зоне стока и тем самым облегчить выход нефти в скважину.

При создании сети микротрещин в ПЗП даже не имеет значения необходимость их закрепления песком или проппантом. Часть из этих микротрещин, лежащих в плоскости действия вертикальной компоненты горного давления, могут закрыться, но другие останутся в открытом положении.

О том, что при продвижении магистральных трещин по пласту происходит не разрыв породы, а слияние тектонически заложенных микро- и макротрещин, явно свидетельствует обратный вынос проппанта во время вызова притока. На этот счет у нефтедобытчиков есть даже такое выражение — «гробовой насос», т. е. насос, который забивается проппантом и преждевременно выходит из строя.

Поскольку стандартный ГРП — слепой и идет по линии минимального сопротивления, то его повторение (тем более многократное) бессмысленно. Очевидно, что повторение ГРП и его результативность могут быть значительными только в том случае, если будут появляться новые трещины при проведении последующего разрыва. Такой результат можно ожидать от гидроударного способа ГРП (ГУРП), разработанного автором. Его главное отличие от обычного ГРП состоит в том, что он дает развитие зачаточных трещин и их ветвление (рис. 1), тогда как при обычной накачке давления в подпакерном объеме скважины идет процесс слияния и продолжения тектонически заложенных трещин.

Рассмотрим потенциальную эффективность ГРП для стимулирования добычи УВ из плотных и сверхплотных коллекторов. Для газовых залежей ГРП во всех его видах однозначно необходимо производить. В то же время вопрос о применении обычного (широко практикуемого) ГРП для газонефтяных и нефтегазовых месторождений спорный.

ГРП — это фактически способ как можно быстрее взять легко добываемую часть запасов нефти в залежах.

Более широкую перспективу автор видит во внедрении волновых методов воздействия на нефтегазовые пласты с целью повышения их нефтеотдачи. Это достигается за счет массового порождения микротрещин в матрице пласта от внешних волновых источников с использованием её полей напряженности (дренаж пласта), а

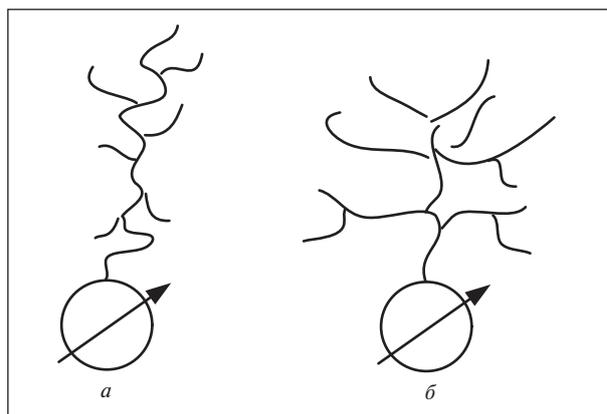


Рис. 1. Распространение трещин гидроразрыва: *а* — при обычном глубокопроникающем гидроразрыве пород (ГРП); *б* — при гидроударном разрыве пород (ГУРП)

также созданием градиентного волнового поля в пласте для реализации «насосного» эффекта извлечения нефти из поровой емкости коллектора в его проточно-дренажную систему трещин. Согласно оценочным расчетам таким путем можно довести коэффициент нефтеотдачи до 0,6 против 0,3. Технические возможности для этого существуют, а технология известна и может быть задействована с привязкой к конкретному месторождению.

ГРП в сочетании с волновыми методами воздействия на газовые и нефтяные залежи в плотных и сверхплотных коллекторах в масштабах целого месторождения или его блока может быть оправданным для формирования каналов стока.

О чем говорит пескование нефтяной продукции скважин? Во-первых о том, что продуктивный пласт находится в деструктивном состоянии (несцементированный коллектор), как показано в работе [7]. Предположения авторов о выносе песка вместе с жидкостью и газом сквозь проницаемую породу несостоятельны. Песок представляет собой собственно матрицу породы-коллектора в виде сыпучей среды, которая выносится под действием «псевдооживления» в ПЗП и проникает через фильтр вследствие его дефектов. Пласт АС<sub>4-8</sub> Федоровского месторождения довольно типичный пример нахождения нефти в несцементированных песчаниках.

Пескование скважин — это отдельная проблема, а вот гидроразрыв в подобных породах лишен смысла. Именно поэтому кустовое разбуривание пласта горизонтальными отводами позволило ОАО «Сургутнефтегаз» реанимировать добычу на Федоровском месторождении.

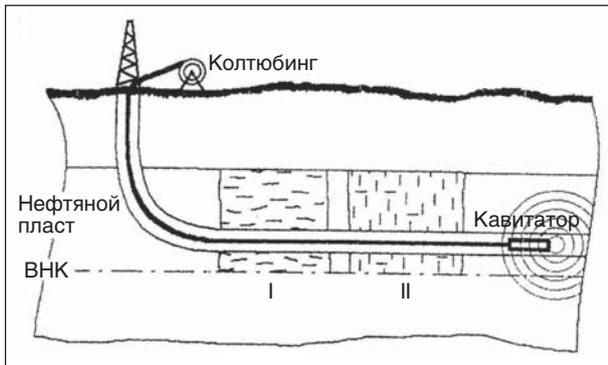


Рис. 2. Создание дренажных трещин в объеме пласта из горизонтальной скважины при использовании колтюбинга с кавитатором: I, II — варианты ориентации тектонических трещин в объеме продуктивного пласта

Что касается «оводнения» продукции нефтяных скважин, то здесь пора переходить на технологии селективного ГРП, так как стандартный гидроразрыв пласта только ускоряет оводнение. Селективность подразумевает создание множественной системы трещин в зоне стока только в пределах нефтенасыщенной толщи пласта. А при реализации обычного ГРП не исключается проникновение трещин разрыва в водяную или газовую части коллектора с последующей подтяжкой газовых и водных конусов. Селективность достигается, например, кавитационной пошаговой обработкой пласта с предварительным расчленением каротажниками продуктивной толщи и выделением ГНК и ВНК.

Стандартный ГРП и его модификации в горизонтальных скважинах и отводах вообще остаются проблемным вопросом. Направление развития трещин здесь (рис. 2) планировать не представляется возможным из-за неизвестности напряженно-деформированного состояния (НДС) пласта. Околонуancedные рассуждения на эту тему не выдерживают критики. Исключение в какой-то

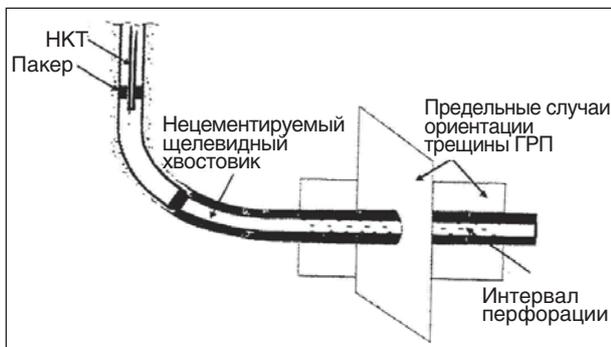


Рис. 3. Схема конструкции скважины с горизонтальным окончанием и предельные случаи ориентации трещин ГРП

мере может быть сделано для нецементированных пород песчаника (сыпучая среда), но в этом случае само понятие ГРП теряет смысл.

В горизонтальных отводах скважин, если трещины разрыва пойдут в крест простирания пласта, то неизбежно соединение нефтяной залежи с газовой шапкой и подстилающей водой.

В работе [5] такие случаи имеют место. Отсюда прогрессирующий рост обводнения продукции и вполне предсказуемые последствия.

Для горизонтальных скважин единственно приемлемым и пока безальтернативным ГРП является кавитационный метод [4], позволяющий создавать в нефтяной части пласта сеть оперяющихся трещин, не затрагивая газовую и водяную зоны. Кроме того, работа кавитатором в горизонтальной скважине может быть поточечной с шагом 0,2–1 м (т. е. селективной в отличие от обычного ГРП, когда жидкость разрыва идет туда, где легче пробиться).

Несомненным преимуществом (как показано на рис. 3) кавитационного разрыва пласта явля-

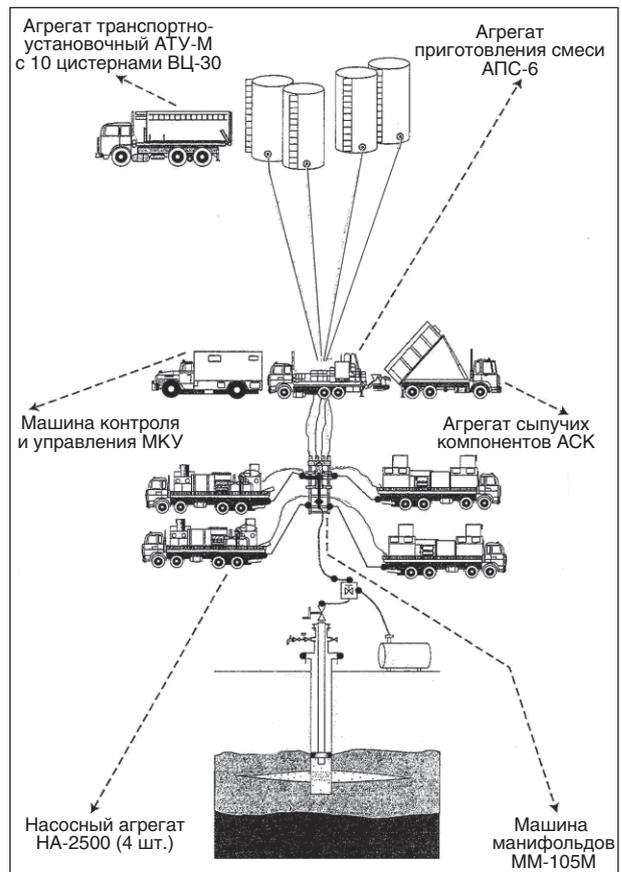


Рис. 4. Схема размещения у скважины комплекса МК ГРП-М у скважины при проведении глубокопроникающего гидроразрыва пласта

ется также обстоятельство, что тектонические трещины в объеме пласта могут быть заложены как в крест простирания пласта, так и параллельно скважине.

В первом варианте дебитность объекта добычи будет сама по себе очень высокой, а во втором она будет предельно низкой. Каков же выход?

Проработать на колтюбинге кавитатором или ротокавитатором горизонтальный отвод ствола скважины, чтобы получить в ПЗП дренажную сеть микротрещин. Иначе говоря, если природа не подарила вам нужную трещиноватость пласта — создайте ее сами.

Производство глубокого гидроразрыва пластов — достаточно дорогая операция, в которой обычно участвует до десятка машин спецтехники (как показано на рис. 4), не считая вспомогательных машин и агрегатов. Тем не менее стоимость работ и материалов окупается дополнительно добытыми объемами нефти или газа. Это, например, подтверждается результатами ГРП, проведенными в Казахстане [8] за период 1999–2004 гг. (327 операций на добывающих скважинах и 42 операции на нагнетательных скважинах).

Для сравнения, кавитационный и гидроударный разрыв пластов (ГУРП) может осуществляться одним или двумя гидроагрегатами типа ЦА-400 или АН-700 при той же результативности. Исключаются также расход закрепляющего материала (песок, пропант) и специальные растворы-носители.

Итак, следует признать, что обычный ГРП во всех его модификациях уже изжил себя и, в итоге, приносит больше вреда, чем пользы. Для эффективного дренажа нефтяных пластов и интенсификации добычи нефти и повышения коэффициента извлечения нефти необходимо вводить в практику новые методы воздействия на продуктивные нефтегазовые объекты. Нельзя мириться с таким положением, когда 70% запасов нефти, сосредоточенных в залежах, остаются в недрах при полной выработке УВ-флюидов. Технические средства и технологии для реализации старых месторождений в настоящее время разработаны и прошли промышленную апробацию. Необходимо отметить, что уже в начале разработки новых месторождений нужно менять общую идеологию добычи углеводородов, включая гидроразрывы пластов для стимулирования притока.

#### Литература

1. Муравьев И. М., Базлов М. Н., Жуков А. И. и др. Технология и техника добычи нефти и газа. — М.: Недра, 1971. — 496 с.
2. Желтов Ю. П. Деформации горных пород. — М.: Недра, 1966. — 197 с.
3. Иванников В. И., Чеглаков И. Д. Применение ГСПП для повышения продуктивности нефтяных скважин // Нефть. Газ. Новации. — 2009. — №11–12. — С. 105–107.
4. Иванников В. И. История и перспектива применения методов и технологий разрыва продуктивных пластов в скважинах // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — М.: ВНИИОЭНГ, 2004. — №7. — С. 46–53.
5. Цыганова Э. Ф. и др. Опыт применения ГРП на горизонтальных скважинах месторождений ООО «ЛУКОЙЛ — Западная Сибирь» // Нефть. Газ. Новации. — 2009. — №5–6. — С. 58–64.
6. Виноградова И. А. Результаты применения технологий ГРП по снижению риска неконтролируемых водопроявлений на месторождениях Западной Сибири // Нефть. Газ. Новации. — 2009. — №5–6. — С. 29–34.
7. Бурштейн М. А., Гилаев Г. Г., Кошелев А. Т. и др. Анализ динамики и причины пескований горизонтальных скважин пласта А4–8 Федоровского месторождения // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. — М.: ВНИИОЭНГ, 2003. — №1. — С. 11–15.
8. Костенко В. Д., Раушанов А. Гидроразрыв увеличивает добычу нефти в Западном Казахстане // Технологии ТЭК. — 2004. — №5. — С. 60–62.

V. I. Ivannikov

#### About Hydraulic and Other Methods of Oil and Gas Formations Fracturing

*The article is concerned with negative effects of widely applicable hydraulic formation fracturing for fluid inflow intensification in producing wells and for bed intake in injection wells.*

**Key words:** *hydraulic formation fracturing, fissures (trunk, macro- and micro-tectonic), wells (producing, injection), cavitation and hydropercussion formation fracturing.*

## О возможности образования техногенных конденсатных оторочек в истощенных газоконденсатных залежах пластового типа

А. В. Кашуба, А. В. Назаров  
Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Ухта

*Проведены математические эксперименты с целью исследования сегрегационных процессов ретроградного конденсата при истощении газоконденсатной залежи пластового типа. Фильтрационно-емкостные характеристики соответствуют Вуктыльскому НГКМ.*

**Ключевые слова:** математическое моделирование, техногенная конденсатная оторочка, залежь пластового типа, сегрегационные процессы.

Газоконденсатные месторождения России разрабатываются, как правило, на естественном режиме истощения пластовой энергии. При высоком содержании конденсата это приводит к его значительным потерям в пласте вследствие ретроградных процессов. В то же время под действием капиллярных и гравитационных сил возможно перераспределение в продуктивной толще выпавшего конденсата и вследствие этого образование техногенной конденсатной оторочки в процессе истощения залежи. Для изучения закономерностей данного процесса была поставлена серия математических экспериментов.

Для оценки возможности образования техногенных оторочек ретроградного конденсата использовалась трехмерная трехфазная гидродинамическая модель, реализованная в программном комплексе «Протей», прошедшем государственную регистрацию и экспертизу ЦКР Роснедра.

При использовании указанной модели учитываются:

- растворимости компонентов в фазах;
- неоднородность коллектора;
- гравитационные и капиллярные силы, первые задаются уравнениями течения и геометрией залежи.

Сущность математического моделирования процесса разработки заключается в численном решении дифференциальных уравнений фильтрации трехфазной смеси в пористой среде, которые имеют вид

$$\operatorname{div}\left(\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} I_{\alpha}^k \bar{v}_{\alpha}\right) + \frac{\partial}{\partial t}\left(m \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} I_{\alpha}^k s_{\alpha}\right) + q^k = 0,$$

$$\alpha = \theta, n, \varepsilon; k = \text{H}_2\text{O}, \text{C}_{5+}, \text{C}_{1-4},$$

где  $\rho_{\alpha}$  — плотность фазы « $\alpha$ »;  $I_{\alpha}^k$  — массовая доля компонента « $k$ » в фазе « $\alpha$ »;  $\bar{v}_{\alpha}$  — скорость фазы « $\alpha$ »;  $m$  — пористость;  $s_{\alpha}$  — насыщенность;  $q^k$  — массовая плотность источника по компо-

ненту « $k$ ». Система дополняется замыкающими соотношениями, а также начальными и граничными условиями, что делает задачу корректной (т. е. имеющей, вообще говоря, единственное решение).

Замыкающие соотношения:

$$\sum_{\alpha} S_{\alpha} = 1, \quad \sum_k I_{\alpha}^k = 1 \quad \forall \alpha.$$

Начальные условия:

$$\text{при } t = 0 \quad p = p(x, y, z),$$

$$s_{\theta} = s_{\theta}(x, y, z),$$

$$s_{\varepsilon} = s_{\varepsilon}(x, y, z)$$

(в каждой точке пласта заданы начальные давление и насыщенности фазами).

Граничные условия:

условие непроницаемости внешней границы  $G$ ,

$$\left. \frac{\partial p}{\partial \eta} \right|_G = 0,$$

где  $h$  — нормаль к внешней границе;  $G$  — граница залежи.

В качестве закона движения выбирается обобщенный закон Дарси

$$\bar{v} = -\frac{k f_{\alpha}}{\mu_{\alpha}} \operatorname{grad}(p_{\alpha} - \int \gamma_{\alpha} dH),$$

где  $k$  — тензор абсолютной проницаемости;  $f_{\alpha}$  — относительная проницаемость по фазе « $\alpha$ »;  $\mu_{\alpha}$  — динамическая вязкость фазы « $\alpha$ »;  $p_{\alpha}$  — давление в фазе « $\alpha$ »;  $\gamma_{\alpha}$  — удельный вес фазы « $\alpha$ »;  $H$  — гипсометрия.

Решение системы уравнений неразрывности фаз, дополненной начальными и граничными условиями, позволяет найти распределение давления и насыщенностей фазами в пласте в каждый момент времени. Для численного интегрирования использована полностью неявная разностная схема, на каждом шаге по времени разностные уравнения решались методом Нью-

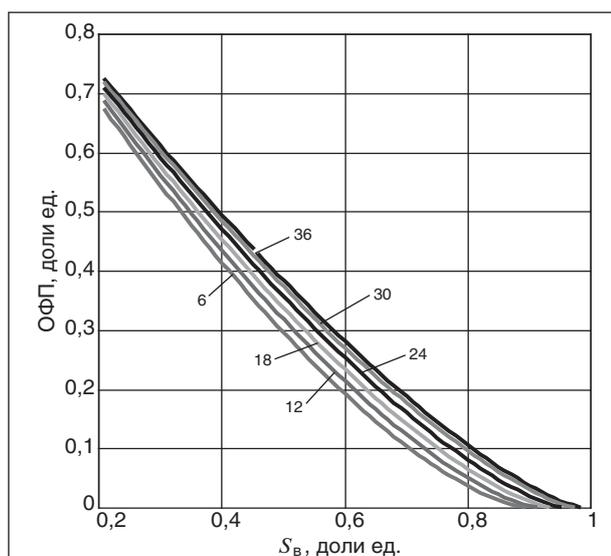


Рис. 1. Зависимость ОФП по конденсату от давления (МПа, см. цифры на кривых) и насыщенности водой

тона, для решения систем линейных уравнений на каждой ньютоновской итерации применен обобщенный метод сопряженных градиентов (процедура ORTHOMIN).

Относительные фазовые проницаемости в системе «конденсат-вода» зависят от водонасыщенности, в системе «газ — конденсат» — от газонасыщенности. Фазовая проницаемость по

конденсату  $f_o$  комбинируется с использованием второй модели Стоуна, задаваемой формулами:

$$f_o = f_{ocw} \left[ \left( \frac{f_{ow}}{f_{ocw}} + f_w \right) \left( \frac{f_{og}}{f_{ocw}} + f_g \right) - (f_w + f_g) \right],$$

$$f_{ocw} = f_{ow}(s_{wc}),$$

где  $f_{ow}$ ,  $f_{og}$  — относительные фазовые проницаемости по конденсату, соответственно, в системах «конденсат — вода» и «конденсат — газ»;  $f_w$  — проницаемость по воде;  $f_g$  — проницаемость по газу;  $s_{wc}$  — остаточная водонасыщенность.

Относительные фазовые проницаемости по конденсату считались зависящими не только от конденсатонасыщенности, но и от давления, что иллюстрируется рис. 1, где представлена ОФП в системе «конденсат — вода». Физико-химические свойства углеводородных флюидов в условиях насыщенности флюидальной системы и изотермичности процесса зависят только от давления (рис. 2). Фильтрационно-емкостные характеристики соответствуют Вуктыльскому НГКМ.

Для моделирования образования техногенных конденсатных оторочек в истощенных газоконденсатных залежах пластового типа использована модель, представленная на рис. 3. Она соответствует участку залежи пластового типа.

Модель (рис. 3), созданная для исследования механизма латеральной сегрегации, представля-

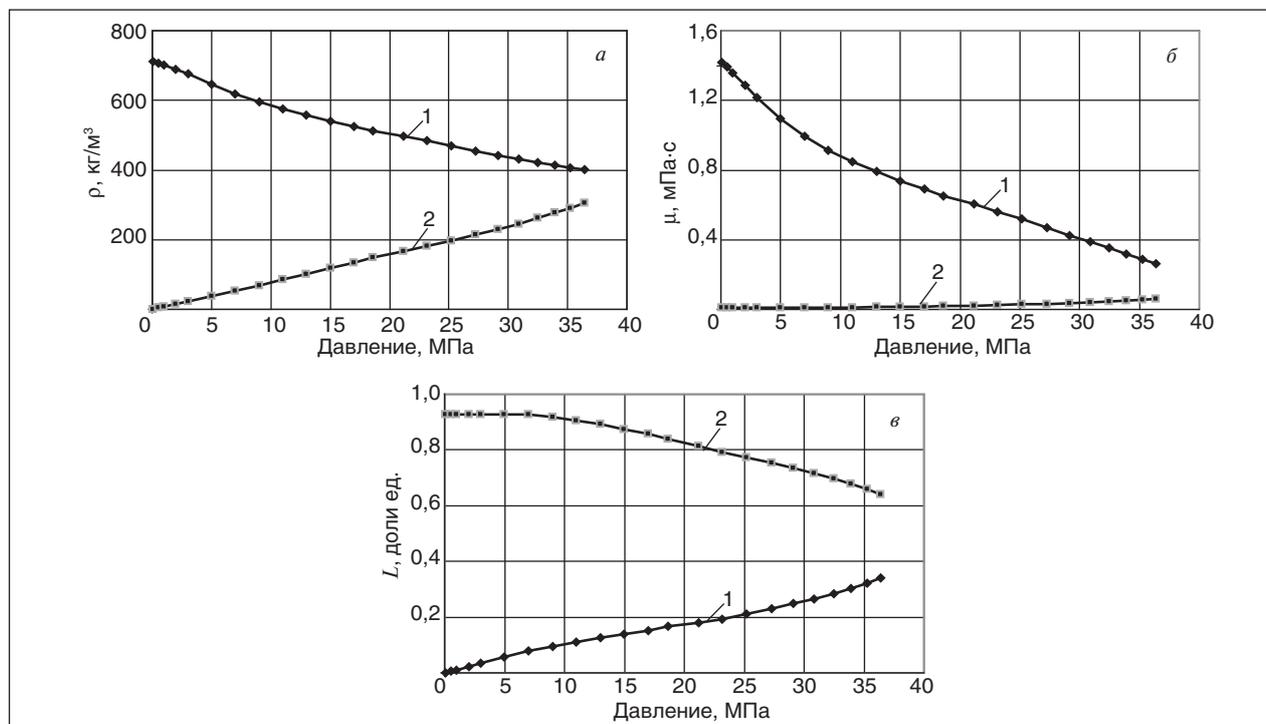


Рис. 2. Зависимость плотности (а), вязкости (б) фаз и массовой доли фракций  $C_1-C_4$  (в) в фазах от давления: 1 — нефть; 2 — газ

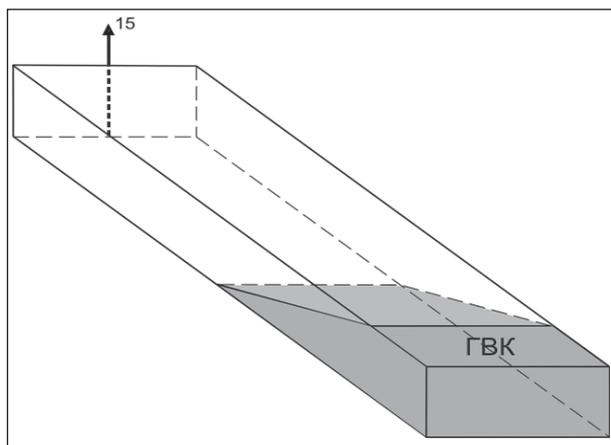


Рис. 3. Схема участка пластовой залежи

ет собой участок наклонного пласта и характеризуется параметрами, представленными в таблице. Пласт характеризуется вертикальной неоднородностью и представляет собой переслаивание высоко- и низкопроницаемых пропластков, проницаемости которых относятся как 4:1. Участок вскрыт одной добывающей скважиной (№ 15), расположенной в наиболее верхней точке.

В течение первых 35 лет залежь отрабатывается скважиной № 15 в режиме истощения пластовой энергии: расположение скважины и характер начального флюидонасыщения показаны на рис. 3. За данный период извлечено 3,42 млрд м<sup>3</sup> «сухого» газа и 502 тыс. т стабильного конденсата (соответственно фракций C<sub>1-4</sub> и C<sub>5+</sub>). Коэффициенты извлечения составляют соответственно 0,80 и 0,326.

Давление в залежи вследствие высокой проницаемости снижалось достаточно равномерно, и

**Количественная характеристика модели**

Параметр	Значение
Размерность	45×255×21
Гипсометрия, м	от 2750 до 3756
Линейный размер ячейки, м	
направление O <sub>x</sub>	20
направление O <sub>y</sub>	38
Пористость, доли ед.	0,11
Проницаемость по латерали, мкм <sup>2</sup>	0,3-1,2
Проницаемость по вертикали, мкм <sup>2</sup>	10 <sup>-5</sup>
Начальное пластовое давление, МПа	34,6-39,1
Содержание конденсата, г/м <sup>3</sup>	360
Уровень ГВК, м	3518
Запасы газа, млрд м <sup>3</sup>	4,28
Запасы конденсата, млн т	1,54
Годовой отбор газа от запасов, %	4,5

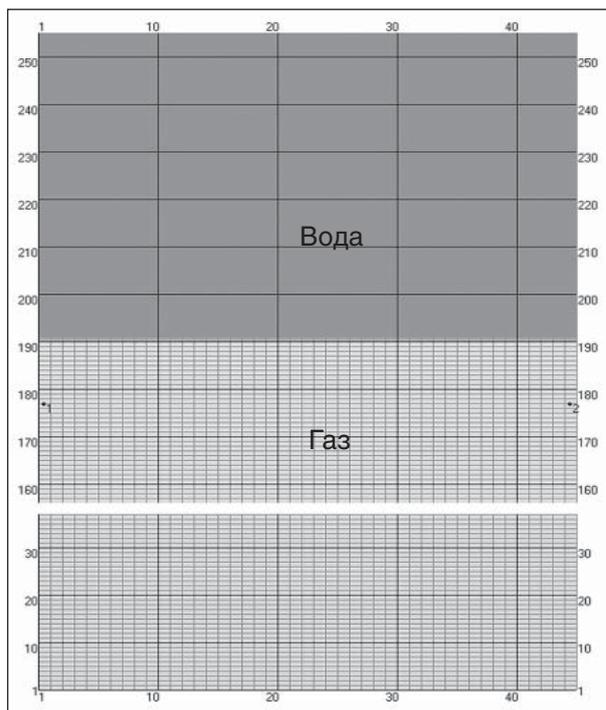


Рис. 4. Характер флюидонасыщенности на 0-й год (высокопроницаемый слой)

его распределение в большей степени детерминировалось геометрией залежи и гравитационными силами. Динамика основных технологических показателей разработки представлена на рис. 5.

Процесс гравитационного разделения фаз происходит с различной скоростью в пластах разной проницаемости (рис. 6), однако к концу расчетного периода во всех из них формируется техногенная конденсатная оторочка толщиной примерно 44 м. Конденсатонасыщенность в среднем составляет 0,55.

В результате проведенных исследований на масштабной математической модели залежи

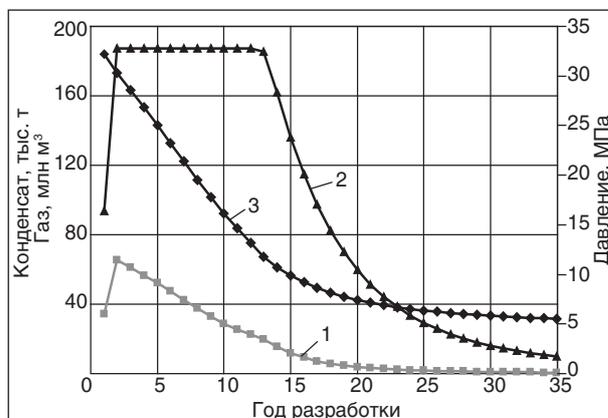


Рис. 5. Показатели разработки в режиме истощения: 1 — извлечение конденсата; 2 — извлечение газа; 3 — пластовое давление

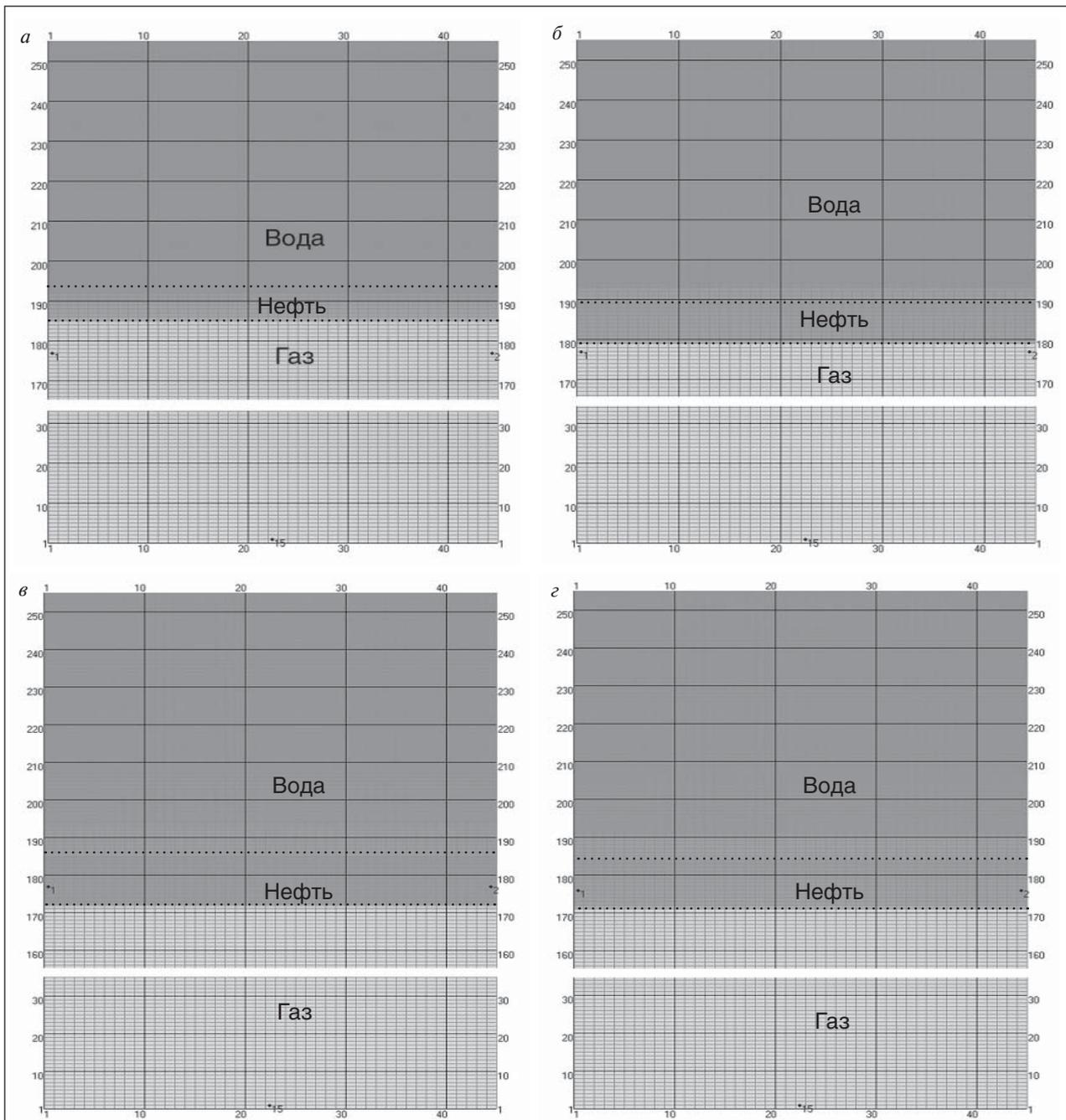


Рис. 6. Характер флюидонасыщенности на 10-й (а), 20-й (б), 35-й (в) год (высокопроницаемый слой) и 35-й год (низкопроницаемый слой) (з)

пластового типа установлена возможность проявления сегрегационных процессов в истощенных газоконденсатных залежах с высокопро-

ницаемыми коллекторами, которые могут приводить к образованию вторичной конденсатной оторочки вблизи газовой контакта.

A. V. Kashuba and A. V. Nazarov

**About the Possibility of Technogenic Gas-condensate Banks Evolution in Depleted Gas-condensate Sheet-like Accumulations**

*Mathematical experiments aimed at investigation of retrograde condensate segregative processes at depletion of gas-condensate sheet-like accumulation are presented. Porosity and permeability properties fit to Vuktyl'skoe oil-gas condensate field.*

**Key words:** *mathematical modeling, technogenic gas-condensate bank, sheet-like accumulation, segregative processes.*

## Нахождение положения газодонефтяных контактов по спектрам аномалий силы тяжести

В. В. Черепанов  
ОАО «Газпром»

*В работе дано решение задачи определения положения газодонефтяного контакта по спектрам аномалий гравитационного поля для случаев движения краевых пластовых и подошвенных вод при разработке месторождений нефти и газа. При этом для пластовых вод рассмотрен двухмерный вариант решения задачи, для подошвенных вод — трехмерный вариант.*

**Ключевые слова:** гравиметрический мониторинг, разработка нефтяных и газовых месторождений, вариации силы тяжести, дебит скважин, пластовое давление, мощности нефтеносных отложений, спектр аномалий.

Одной из важных задач, которую необходимо решать при контроле за процессом эксплуатации нефтегазовых месторождений, является задача определения положений газодонефтяного и водонефтяного контактов (ГВК и ВНК) и прогнозирования возможных зон обводнения скважин. Эта задача успешно решается в настоящее время гравиметрическим методом контроля разработки месторождений нефти и газа. [1].

В данной работе рассматривается задача определения положения ГВК или ВНК по значениям спектров вариаций силы тяжести в двухмерном и трехмерном вариантах. В двухмерном случае граница контакта аппроксимируется бесконечной горизонтальной материальной полосой (краевая пластовая вода), в трехмерном осесимметричном случае — материальным круговым диском (подошвенная вода).

Рассмотрим вначале двухмерный случай. Обозначим аномалию силы тяжести через  $\Delta V_x(x)$ , а ее спектр через  $S(\omega)$ . Тогда спектр аномалии от бесконечной горизонтальной материальной полосы определяется равенством\*

$$S(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V_z(x) \exp(-i\omega x) dx = 2\sqrt{2\pi} G \mu \frac{\sin \omega L}{\omega} \exp(-|\omega| h), \quad (1)$$

где  $L$  — ширина полосы;  $\mu$  — поверхностная плотность полосы;  $h$  — глубина залегания;  $G$  — гравитационная постоянная.

В этом выражении поверхностная плотность

$$\mu = \sigma \Delta h,$$

где  $\sigma$  — плотность пластовой воды;  $\Delta h$  — мощность слоя воды.

Здесь переменными, зависящими от времени величинами являются  $\Delta h$ ,  $L$  и  $h$ . Записывая равенство (1) для двух моментов времени  $t_1$  и  $t_2$ , беря их разность, после небольших преобразований получим спектр вариаций силы тяжести:

$$S_2(\omega, t_2) - S_1(\omega, t_1) = S_1(\omega, t_1) \left[ \frac{\Delta h_2 \sin(\omega L_2)}{\Delta h_1 \sin(\omega L_1)} \exp(+|\omega| \Delta H) - 1 \right], \quad (2)$$

где  $\Delta h_1$  и  $\Delta h_2$  — мощности слоя воды в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ .

При  $\omega = 0$  из равенств (1) и (2) получим

$$S_1(0) = \alpha \Delta h_1 L_1, \quad (3)$$

$$S_2(0) = \alpha \Delta h_2 L_2, \quad (4)$$

$$S_2(0) - S_1(0) = \alpha (\Delta h_2 L_2 - \Delta h_1 L_1), \quad (5)$$

$$\frac{S_2(0)}{S_1(0)} = \frac{\Delta h_2 L_2}{\Delta h_1 L_1}, \quad (6)$$

где постоянная  $\alpha = 2\sqrt{2\pi} G \sigma$ .

К этим равенствам можно добавить и выражения, определяющие максимальное значение силы тяжести от рассматриваемого источника поля [1]:

$$V_z(0, t_1) = 4G\sigma \Delta h_1 \operatorname{arctg} \frac{L_1}{h_1}, \quad (7)$$

$$V_z(0, t_2) = 4G\sigma \Delta h_2 \operatorname{arctg} \frac{L_2}{h_2}. \quad (8)$$

В этих выражениях известными являются  $\sigma$ ,  $L_1$  и  $h_1$ , а также значения силы тяжести  $V_z$ . Неизвестными являются значения  $\Delta h_2$ ,  $L_2$  и  $h_2$  или определяемые из них две величины — приращения  $\Delta l$  и  $\Delta H$ :

$$\Delta l = L_2 - L_1; \quad \Delta H = h_1 - h_2 = \Delta h_2 - \Delta h_1.$$

\* Серкеров С. А. Применение гравиразведки и магниторазведки в нефтегазовом деле. — М: Нефть и газ. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2006. — 512 с.

Здесь  $\Delta l$  определяет расстояние горизонтального смещения границы ГВК или ВНК,  $\Delta H$  — это высота подъема границы или расстояние вертикального ее смещения за промежуток времени  $\Delta t = t_2 - t_1$ . Значения  $\Delta l$  и  $\Delta H$  легко определяются из равенств (3)–(8). Порядок их определения заключается в следующем.

По формуле (1) вычисляются значения спектра гравитационного поля  $S(\omega)$  [1]. Из равенств (3) и (7) определяется величина  $\Delta h_1$ . Тогда значение произведения

$$\Delta h_2 L_2 = (\Delta h_1 + \Delta H)(L_1 + \Delta l) \quad (9)$$

независимо можно определить из равенств (4), (5) и (6). При этом, если учесть связь между величинами приращений  $\Delta l$  и  $\Delta H$ , а именно

$$\Delta H = \Delta l \operatorname{tg} \alpha, \quad (10)$$

где  $\alpha$  — угол наклона пласта на интервале продвижения границы воды за промежуток времени  $\Delta t$ , то из этих трех равенств независимо определяются в отдельности значения  $\Delta l$  и  $\Delta H$ .

Если пласт горизонтальный или слабо наклонный, то величина  $\Delta H = 0$ , продвижение воды происходит по горизонтали, задача намного облегчается, необходимо определить только значение  $\Delta l$ .

Таким образом, по известному положению границы пластовой воды с залежью нефти или газа в момент времени  $t_1$  определяется или прогнозируется ее положение в момент  $t_2$  по измеренным значениям гравитационного поля в эти моменты времени.

Рассмотрим теперь осесимметричный трехмерный случай подошвенных вод, подпирающих водоплавающую залежь нефти или газа. В этом случае границу воды (ГВК или ВНК) можно аппроксимировать круговым материальным диском, в центре которого находится эксплуатационная скважина. В отличие от рассмотренного выше случая краевых пластовых вод считается, что подошвенные воды двигаются только по вертикали. Поэтому значение  $\Delta L = 0$ , определить нужно только высоту подъема воды  $\Delta H$ .

Максимальное значение аномалии силы тяжести (в точках осевой линии диска) определяется выражением

$$V_z(0) = 2\pi G \sigma \Delta h \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{R^2 + h^2}} \right), \quad (11)$$

где  $R$  — радиус диска;  $h$  — глубина его залегания.

Спектр аномалии от данного тела определяется выражением [1]

$$S(\rho) = b \Delta h e^{-\rho h} R \frac{J_1(\rho R)}{\rho}, \quad (12)$$

где  $b = 2\pi G \sigma$ .

Записывая этот спектр для двух моментов времени  $t_1$  и  $t_2$ , получим

$$S_1(\rho, t_1) = b \Delta h_1 e^{-\rho h_1} R \frac{J_1(\rho R)}{\rho}, \quad (13)$$

$$S_2(\rho, t_2) = b \Delta h_2 e^{-\rho h_2} R \frac{J_1(\rho R)}{\rho}, \quad (14)$$

где  $h_2 = h_1 - \Delta H$ ;  $\Delta H = \Delta h_2 - \Delta h_1$ ;  $R$  — постоянная величина.

Из этих равенств получим спектр вариаций силы тяжести:

$$\begin{aligned} S_2(\rho, t_2) - S_1(\rho, t_1) &= \\ &= b R \frac{J_1(\rho R)}{\rho} (\Delta h_2 e^{-\rho h_2} - \Delta h_1 e^{-\rho h_1}), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{S_2(\rho, t_2)}{S_1(\rho, t_1)} = \frac{\Delta h_2}{\Delta h_1} e^{+\rho \Delta H}. \quad (16)$$

При  $\rho = 0$  с учетом предела

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{J_1(\rho R)}{\rho} = \frac{R}{2}$$

найдем

$$S_1(0) = b \Delta h_1 \frac{R^2}{2}, \quad (17)$$

$$S_2(0) = b \Delta h_2 \frac{R^2}{2},$$

$$S_2(0) - S_1(0) = b \frac{R^2}{2} (\Delta h_2 - \Delta h_1) = b \Delta H \frac{R^2}{2}, \quad (18)$$

$$\frac{S_2(0)}{S_1(0)} = \frac{\Delta h_2}{\Delta h_1} = 1 + \frac{\Delta H}{\Delta h_1}. \quad (19)$$

Из этих выражений сразу же можно определить значения  $\Delta h_1$ ,  $R$  и  $\Delta H$ .

### Выводы

Найдены спектры вариаций силы тяжести, соответствующих гравитационному полю, возникающему от движения краевых пластовых вод к скважине, и подъему подошвенных вод к залежи в процессе эксплуатации месторождений нефти и газа.

Дано решение задачи определения положения газоводонефтяного контакта по спектрам

аномалий гравитационного поля для случаев движения краевых пластовых и подошвенных вод при разработке месторождений. При этом для пластовых вод рассмотрен двухмерный вариант решения задачи, для подошвенных вод — трехмерный.

Показано, что применение спектров аномалий при решении данной задачи позволяет перейти от громоздких выражений к простейшим и тем самым облегчает ее решение. Рассмотрены применения полученных выражений.

V. V. Cherepanov

### Determination of Gas-water-oil Contacts Location Using Gravity Force Anomalies Spectra

*The solution of a problem of gas-water-oil contacts location determination using gravity force anomalies spectra for cases of reservoir margin water and bottom water motion at oil and gas fields development process is presented. In this regard bidimensional variant of the problem solution is considered for reservoir water and tridimensional variant — for bottom water.*

**Key words:** gravimetric monitoring, oil and gas fields development, gravity force variations, well flow rate, formation pressure, capacity of oil-bearing deposits, anomalies spectrum.

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

## Оценка снижения продуктивности скважин в результате образования песчаных пробок в фильтровой части скважин

А. В. Шестакова  
ООО «Газпром добыча Надым»

*Основной причиной снижения фильтрационных характеристик обводняющихся газовых скважин является наличие песчанно-глинистых пробок на забое. Неустойчивость призабойной зоны и вынос песка резко увеличиваются при поступлении воды на забой скважины. Поэтому является актуальным определение снижения продуктивности скважин в результате образования песчаных пробок в фильтровой части скважин.*

**Ключевые слова:** газовая скважина, расход жидкости, выносимой на устье газовым потоком и стекающей на забой скважины, забойное давление, дополнительное давление на забое, производительность скважины.

К основным особенностям сеноманских залежей относится низкая устойчивость пород к разрушению и высокая проницаемость. При эксплуатации скважин, вскрывающих пласт, сложенный в основном из рыхлых пород, вынос песка начинается сразу после поступления воды на забой скважины даже при очень маленьких депрессиях, т. е. практически независимо от изменения напряженного состояния пород призабойной зоны. В этом случае технологический режим работы скважины должен определяться из условия обводнения, а не прочностными характеристиками.

Для оценки снижения продуктивности скважин в результате образования песчаных пробок исследовалось изменение относительной скорости осаждения твердых частиц. В результате была установлена зависимость расхода газа в фильтровой части, ниже которой происходит заиливание:

$$q_{\text{ф}} = \frac{0,255\pi v_s D^2 q_{\text{ж.у}} q_{\text{ж.заб}}}{q_a^2 \frac{ZT}{P_{\text{заб}}^*}}, \quad (1)$$

где  $D$  — внутренний диаметр обсадных колонн, м;  $ZT/P_a^* T_a$  — безразмерный параметр, рассчитывается так:

$$\frac{ZT}{P_a^* T_a} = 0,01385 \left( 1,8052 T_{\text{заб}}^* - 0,3831 \right) \left( \frac{46,951}{P_{\text{узаб}}^*} \right)^{\frac{1,03436}{T_{\text{заб}}^{*0,0567}}};$$

$T_{\text{заб}}^* = T_{\text{заб}}/T_a$ ,  $P_{\text{заб}}^* = P_{\text{заб}}/P_a$  — приведенное к атмосферному давлению и температура на забое скважины;  $q_{\text{ж.у}}$ ,  $q_{\text{ж.заб}}$  — расходы жидкости, выносимой на устье газовым потоком и стекающей на забой скважины, которые можно определить согласно методике, представленной в работах [1, 2].

Расходное и объемное содержание песка в газожидкостной смеси можно определить так:

$$\alpha_o = \left( 0,379 \frac{q_{\text{заб}}}{q_{\text{ж.заб}}} \right)^{8,55}, \quad (2)$$

$$\alpha_x = \left( 0,268 \frac{q_{\text{заб}}}{q_{\text{ж.заб}}} \right)^{5,44}. \quad (3)$$

Расход и скорость осаждения песка в фильтровой части пласта можно рассчитать, используя следующие зависимости:

$$q_n = q_{\text{ф}} \frac{ZT}{P_{\text{заб}}^* T_a} \frac{\alpha_o}{(1 - \alpha_o)}, \quad (4)$$

$$v_n = \frac{4q_n}{\pi D^2 \alpha_x}. \quad (5)$$

За время  $t$  (сут) образуется песчанно-глинистая пробка высотой

$$h_n = v_n t. \quad (6)$$

Образующаяся песчаная пробка обуславливает дополнительное давление на забое:

$$\Delta P = h_n \gamma_n m_n, \quad (7)$$

где  $m_n$  — пористость пробки.

Расчеты показали, что при эксплуатации скважины через НКТ диаметром 0,07 м с дебитом 100000 м<sup>3</sup>/сут дополнительное давление на забой составит 0,002 · 10<sup>5</sup> Па. Поскольку темп снижения пластового давления составляет для скважин месторождения Медвежье 0,04...0,08 · 10<sup>5</sup> Па на каждый млрд м<sup>3</sup> добычи газа в год, то дополнительное давление  $\Delta P = 0,002 \cdot 10^5$  Па обусловит снижение производительности приблизительно на 500000 м<sup>3</sup>/год.

Из-за отсутствия промысловых данных для расчета пористость пробки принимали равной 0,2. Однако на практике эта величина должна быть

больше. Даже при увеличении пористости пробки в 2 раза дополнительное давление приведет к значительному снижению дебитов скважин.

A. V. Shestakova

### Assessment of Wells Production Loss in Consequence of Sanding-up in Filtering Part of Wells

*The main reason for filtration characteristics of watering out gas wells decrease is presence of sandy-argillaceous dead-end plugs. Instability of bottom-hole area and sand production increase significantly at water inflow down the hole. Therefore determination of wells production loss in consequence of sanding-up in filtering part of wells appears to be up-to-date.*

**Key words:** *gas well, fluid flow rate, which is carried out to collar with gas stream and flowing off down the hole, bottom hole pressure, overpressure down the hole, well output.*

### Памяти Кнары Мамбреевны Бадыштовой (к 95-летию со дня рождения)

Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке (ОАО «СвНИИНП») своим созданием, становлением и формированием научной ориентации в значительной степени обязан ушедшей от нас в 2006 г. Кнаре Мамбреевне Бадыштовой.

К. М. Бадыштова родилась в 1916 г. в г. Грозном. Более 60 лет ее трудовой деятельности были посвящены отечественной нефтепереработке. В 1939 г. после окончания Грозненского нефтяного института она работала на Хабаровском крекинг-заводе. В годы Великой Отечественной войны на всех должностях, от «вокешиста» до заведующей лабораторией, осуществляла контроль за качеством авиационных бензинов, поставляемых на фронт. После войны трудилась на нефтеперерабатывающем заводе в Комсомольске-на-Амуре. После окончания с отличием Академии нефтяной промышленности была направлена в Австрию для работы в составе группы специалистов по поставкам в СССР оборудования и нефтепродуктов. По возвращении К. М. Бадыштова стала работать на Новокуйбышевском НПЗ в должности начальника центральной заводской лаборатории, активно участвовала в освоении производства заводом по новой технологии масел, парафинов и церезинов из восточных сернистых нефтей.

Глубокая теоретическая подготовка и богатый производственный опыт были реализованы ею при организации Новокуйбышевского НИИ по переработке нефти (в настоящее время — ОАО «СвНИИНП»), где на протяжении 28 лет она возглавляла отдел масел. В 1965 г. успешно защитила кандидатскую диссертацию по гидрогенизационной очистке твердых парафинов, полученных из сернистых нефтей.

В 1965–1967 гг. К. М. Бадыштова работала в Индии, куда она была командирована для оказания помощи по освоению процессов производства масел и битумов, а также для подготовки кадров строящегося НПЗ в г. Барауни, где с глубокой благодарностью отмечали высокие результаты ее деятельности.

Неоценимо значим вклад К. М. Бадыштовой в решение проблемы обеспечения современными отечественными индустриальными маслами различного назначения промышленного оборудования ВАЗа, КамАЗа, Атоммаша, Новолипецкого и других металлургических и машиностроительных предприятий. Ею была создана научная школа по разработке, производству и эксплуатации легированных индустриальных масел, осуществлена классификация индустриальных масел, разработаны и внедрены 6 серий и 18 марок новых легированных индустриальных масел. В 1985 г. К. М. Бадыштова стала первым в ОАО «СвНИИНП» доктором технических наук.

Много сил и труда К. М. Бадыштова отдавала воспитанию и подготовке научных кадров. Под ее руководством, а также при ее участии и поддержке были выполнены и успешно защищены 18 кандидатских и 2 докторские диссертации.

К. М. Бадыштова — соавтор 9 монографий, справочников, тематических обзоров, 30 изобретений, более 200 научных публикаций, «Изобретатель СССР», «Заслуженный работник Минтопэнерго России». За свой труд была награждена орденом «Дружбы народов» и шестью медалями.

Высокий профессионализм и научная эрудиция, требовательность в сочетании с редкой отзывчивостью, простотой и сердечностью в общении обусловили ее непререкаемый авторитет, признательность и любовь коллег, соратников и учеников.

Кнара Мамбреевна навсегда останется в памяти тех, кому посчастливилось жить и работать рядом с ней.

В. А. Тыщенко, Т. Н. Шабалина