

ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

научно-технологический журнал

№2⁽⁷⁹⁾ 2012

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

Н. В. Бусыгина, А. Н. Андреев

УТИЛИЗАЦИЯ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ
ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ
КАК ПРИОРИТЕТНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ
ПРИРОДООХРАННОГО ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВА.....3

ИССЛЕДОВАНИЯ

А. А. Мухамедзянова, Р. Н. Гимаев,

А. А. Хайбуллин, Э. Г. Теляшев

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАКУУМА
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ γ -ФРАКЦИИ
ИЗ ОСТАТКА ТЕРМОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА.....8

Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина,

О. Ю. Ефанова, К. А. Потешкина

ПРОБЛЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИИ ГИБКИХ ТРУБ,
ВОЗНИКАЮЩАЯ ПРИ КИСЛОТНЫХ ОБРАБОТКАХ..... 12

М. Я. Быховский, О. В. Удалова, Т. И. Хоменко,

Д. П. Шашкин, М. Д. Шибанова, В. Н. Корчак

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ
СВЕРХМАЛЫМИ ДОБАВКАМИ МЕТАЛЛОВ
ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ 16

Н. А. Гайдай, К. Есмаили, А. Б. Карпов

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТВИИ
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА НАНЕСЕННЫХ
МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ..... 22

Хуман Занд, С. Т. Башкатова, В. А. Винокуров

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПРИСАДОК
В ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВА..... 25

С. К. Ахмедсафин, С. А. Кирсанов,

В. Н. Хлебников, П. М. Зобов

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ВОДОИЗОЛЯЦИОННЫХ РАБОТ В ГАЗОВЫХ СКВАЖИНАХ..... 29

ИЗВЕСТИЯ РАЕН

Р. Р. Хузин, А. Ш. Мияссаров, А. А. Липаев

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ
ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ
ПРИ ИХ РАЗЛИЧНОМ НАСЫЩЕНИИ 36

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ГАЗА

С. А. Кирсанов, С. К. Ахмедсафин, Ю. Н. Васильев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСХОДА ГАЗА,
ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕГО ВЫНОС ЖИДКОСТИ С ЗАБОЯ..... 39

А. Н. Шорохов, М. А. Азаматов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОППАНТОВ МЕЛКИХ ФРАКЦИЙ
ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ ДАВЛЕНИЯ НА ТРЕНИЕ
В ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ СКВАЖИН
ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПЛАСТА 44

А. В. Старковский

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАВНИВАНИЯ ПРОФИЛЯ ПРИЕМИСТОСТИ
НАГНЕТАТЕЛЬНЫХ СКВАЖИН СИЛИКАТНЫМИ ГЕЛЯМИ
КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ 48

ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА

А. С. Ганзиков

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ТРУБ
В ГАЗОРАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ СЕТЯХ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ 51

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

С. А. Арыстанбекова, А. Е. Скрыбина, Н. С. Миронова

ОТБОР ПРОБ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ,
НАХОДЯЩЕГОСЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ,
В ПРОБООТБОРНИКИ ПОРШНЕВОГО ТИПА..... 56

В. А. Батрамеев, А. П. Варламов, Л. В. Илясов

ЛАБОРАТОРНЫЙ АНАЛИЗАТОР НИЗШЕЙ
ОБЪЕМНОЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ГАЗОВ..... 61

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

№2⁽⁷⁹⁾ 2012

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

Утилизация кислых компонентов природных и попутных нефтяных газов как приоритетное направление природоохранного законодательства

Н. В. Бусыгина, А. Н. Андреев
 Филиал РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина в г. Оренбурге,
 ООО «ВолгоУралНИПИгаз»

В статье рассмотрена актуальность вопросов утилизации попутных нефтяных газов, содержащих кислые компоненты. Анализируются основные существующие направления утилизации кислых газов и получаемые в результате этого продукты. Выдвинуто предложение альтернативного процесса утилизации кислых газов с получением серной кислоты.

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, сернистые соединения, газовая сера, серная кислота, электромагнитное излучение.

Одной из важнейших задач государственной политики в сфере повышения энергетической эффективности экономики является рациональное использование энергетических ресурсов [1].

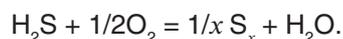
Согласно постановлению «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках», целевой показатель сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках начиная с 2012 г. не должен превышать 5% от объема добытого попутного газа. Некоторые предприятия нефтегазового комплекса оказались не готовы к такому решению в столь короткие сроки. Расширение производства с учетом ввода новых технологических линий требует значительных инвестиций, что является трудной задачей в сложившейся экономической ситуации. Увеличение нормативов платы за сверхлимитное сжигание попутного нефтяного газа, а также стоимость самого газа привели к необходимости поиска путей его использования.

Внедрение широко предлагаемых технологий по утилизации и использованию попутного нефтяного газа на предприятиях нефтегазового комплекса зачастую осложняются требованиями, предъявляемыми к качеству исходного сырья. Присутствие сернистых соединений ограничивает возможности его использования. В процессе переработки природного и попутного нефтяного газа, содержащего сернистые соединения (сероводород, меркаптаны и др.), образуется кислый газ, зачастую рассматриваемый как побочный и нежелательный продукт для предприятия.

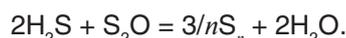
В настоящее время одним из основных направлений утилизации кислых газов, образующихся при переработке сернистого газа на крупных газоперерабатывающих предприятиях,

является производство газовой серы методом Клауса [2, 3]. Например, на Оренбургском газоперерабатывающем заводе применяется прямоточный (пламенный) процесс Клауса (рис. 1).

Установка прямоточного процесса Клауса состоит из 2 ступеней получения серы: термической и каталитической. На термической ступени происходит сжигание кислого газа в печи-реакторе, причем кислород воздуха подается в топку в количестве, необходимом для протекания окисления сероводорода до серы:



На каталитической ступени протекает основная реакция в слое катализатора. Каталитических ступеней, как правило, бывает две или три:



Крупными производителями газовой серы в СНГ являются предприятия нефтегазового комплекса, такие как: ООО «Газпром добыча Астрахань», ООО «Газпром добыча Оренбург», ТОО «Тенгизшевройл» и др. В результате низкой востребованности на складах предприятий — производителей серы — скопилось значительное количество товарной серы, являющейся взрывопожароопасным веществом и представляющей угрозу в случае возгорания для людей и окружающей среды.

Приоритетное направление нефтехимической и газовой промышленности в области соблюдения природоохранного законодательства и применение ресурсосберегающих технологий создали необходимость поиска альтернативных путей утилизации кислого газа. Одним из наиболее перспективных вариантов переработки кислого газа является производство серной кис-

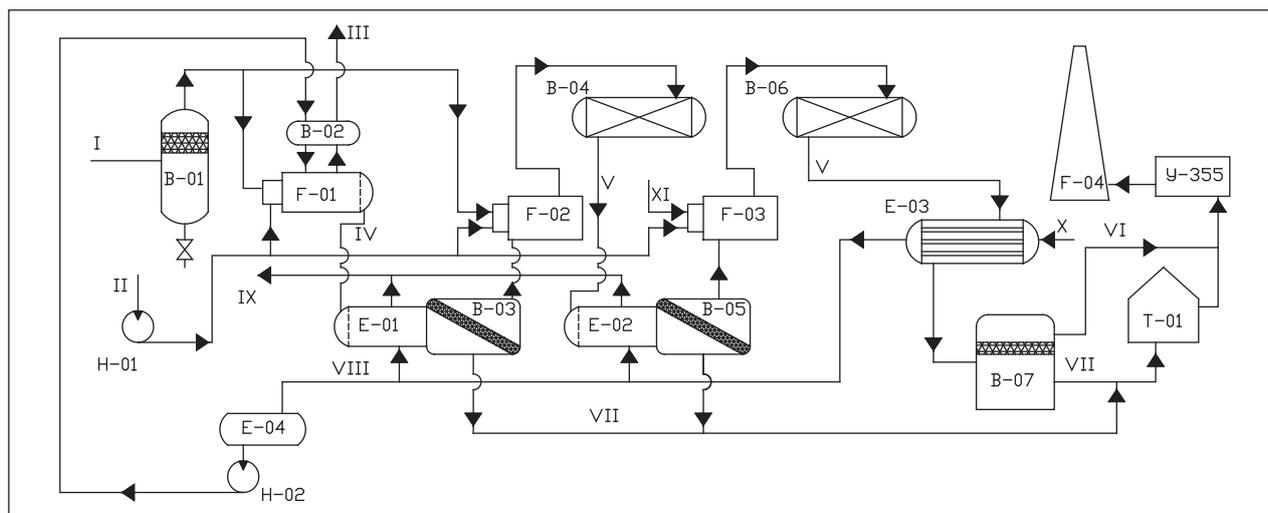


Рис. 1. Технологическая схема установки Клауса: В-01 – сепаратор; В-02 – барабан первого котла; В-04, В-06 – каталитические реакторы первой и второй ступеней; В-03, В-05, В-07 – коагуляторы серы; F-01 – печь-реактор; F-02, F-03 – печи подогрева технологического газа; F-04 – печь дожига и дымовая труба; E-01, E-02 – конденсаторы серы; E-03 – экономайзер; E-04 – емкость горячей воды; T-01 – серная яма; H-01 – воздуходувка; H-02 – насос; Y-355 – установка доочистки хвостовых газов; I – кислый газ; II – воздух; III – пар среднего давления; IV, V – продукты реакции; VI – отходящие газы; VII – жидкая сера; VIII – горячая вода для питания котлов; IX – пар низкого давления; X – химически очищенная вода; XI – топливный газ

лоты. Развитие этого направления представляет большой интерес с экономической точки зрения, так как установка производства серной кислоты не требует значительных капиталовложений, а её продукт широко востребован. Производство серной кислоты наряду с традиционной переработкой кислого газа в элементарную серу на предприятиях нефтегазового комплекса не только повысит рентабельность предприятий, но и даст ощутимый экономический эффект отрасли в целом.

При потреблении более 185 млн т в год серная кислота является самым распространенным неорганическим веществом, которое продается на мировом рынке, и имеет более широкий спектр применения, чем элементарная сера [4]. Серная кислота не дымит, в концентрированном виде не разрушает черные металлы, в то же время является одной из самых сильных кислот и используется в производстве минеральных удобрений, волокон, различных солей и кислот, всевозможных органических продуктов, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ и т. д. Серная кислота находит разнообразное применение в нефтяной, металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности, используется в качестве водоотталкивающего и осушающего средства, применяется в процессах нейтрализации, травления и т. д.

С увеличением объемов производства серной кислоты расширяется ассортимент продукции серноокислотных заводов, организуется выпуск особо чистой кислоты, высококачественного олеума, 100%-ного SO_2 , а также увеличивается производство новых продуктов на основе диоксида серы.

В настоящее время серная кислота производится двумя способами: нитрозным и контактным. Контактный способ вытесняет нитрозный (башенный), так как имеет ряд преимуществ — получение серной кислоты высокой концентрации, отсутствие примесей и др. Первой стадией серноокислотного производства, независимо от способа производства, является получение диоксида серы сжиганием сернистого сырья. После очистки диоксида серы (особенно в контактном методе) его окисляют до триоксида серы, который соединяют с водой с получением серной кислоты. Окисление диоксида серы в триоксид при обычных условиях протекает крайне медленно. Поэтому для ускорения протекания реакции применяют катализаторы.

Одним из первых опытов эксплуатации крупного месторождения сероводородсодержащего газа является опыт Франции (Лак). Первая промышленная установка была в 1965 г. привязана в Лаке к установке Клауса, производительностью 1000 т серы в сутки. На этой установке из отходящих газов производится методом мокрого катализа примерно 200 т 94%-ной серной кислоты в

сутки. Содержание SO_2 в конечных газах менее 200 ppm. Выхлопные газы не содержат тумана серной кислоты. Капиталовложения на этой установке составляют 30–35% от капиталовложений на установке Клауса с двумя контактными ступенями и одной камерой дожига [5].

Относительно новой для России, но уже хорошо зарекомендовавшей себя в промышленном масштабе не только за рубежом, но и в России, является технология WSA от Haldor Topsoe [4]. На рис. 2 представлена технологическая схема процесса WSA для сероводородсодержащего газа.

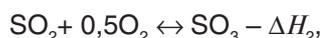
Основным отличием модификации указанной технологии мокрого катализа от традиционной схемы мокрого катализа является отсутствие стадии абсорбции SO_3 . Весь процесс состоит из трех последовательных стадий [6]:

1. Сжигание сероводорода:



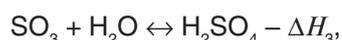
где $\Delta H_1 = 519$ кДж, с образованием смеси оксида серы (IV) и паров воды эквимолярного состава (1:1).

2. Окисление оксида серы (IV) до оксида серы (VI):



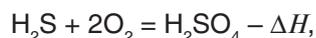
где $\Delta H_2 = 96$ кДж, с сохранением эквимолярности состава смеси оксида серы (IV) и паров воды (1:1).

3. Гидратация и конденсация паров серной кислоты:



где $\Delta H_3 = 92$ кДж.

Таким образом, процесс мокрого катализа описывается суммарным уравнением



где $\Delta H = 707$ кДж.

Сероводородный газ (например, с установок очистки алканаминами) и воздух в избытке подаются в печь для сжигания (1-я стадия), после чего поступает в котёл-утилизатор, где температура газа, выходящего из печи, снижается до необходимой температуры «зажигания» катализатора. Охлажденный газ (сернистый ангидрид, пары воды и воздух) поступает в контактный аппарат, в котором на катализаторе происходит окисление кислородом воздуха сернистого ангидрида до серного в присутствии паров воды (2-я стадия). Снижение температуры газа, выходящего из слоев контактной массы, осуществляется вдуванием неосушенного холодного воздуха в межполочное пространство или охлаждением во внешних холодильниках. На выходе из реактора технологический газ охлаждают до температуры ниже 300°C , при этом происходит гидратация серного ангидрида с образованием газообразной серной кислоты. После этого технологический газ поступает в конденсатор (3-я стадия). Условия конденсации подбираются таким образом, чтобы минимизировать образование сернокислотного тумана, следы которого на выходе из конденсатора улавливает электрофильтр.

В обычных условиях реакция окисления сернистого ангидрида протекает очень медленно, поэтому, как описывалось выше, для ускорения

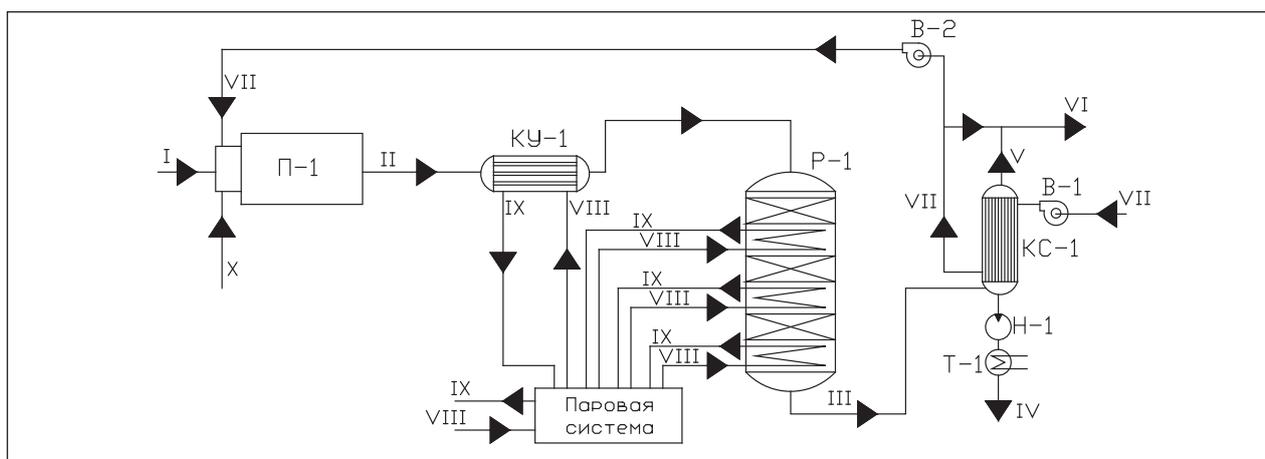


Рис. 2. Технологическая схема процесса WSA для сероводородсодержащего газа: П-1 – печь; КУ-1 – котёл-утилизатор; Р-1 – контактный аппарат (реактор); КС-1 – конденсатор серной кислоты; В-1, В-2 – воздухоподувка; Н-1 – насос; Т-1 – теплообменник; I – кислый газ; II – сернистый газ и пары воды; III – серная кислота (газ); IV – серная кислота (жидк.); V – отходящие газы; VI – газ на дымовую трубу; VII – воздух; VIII – конденсат паровой; IX – пар; X – топливный газ (для пуска установки)

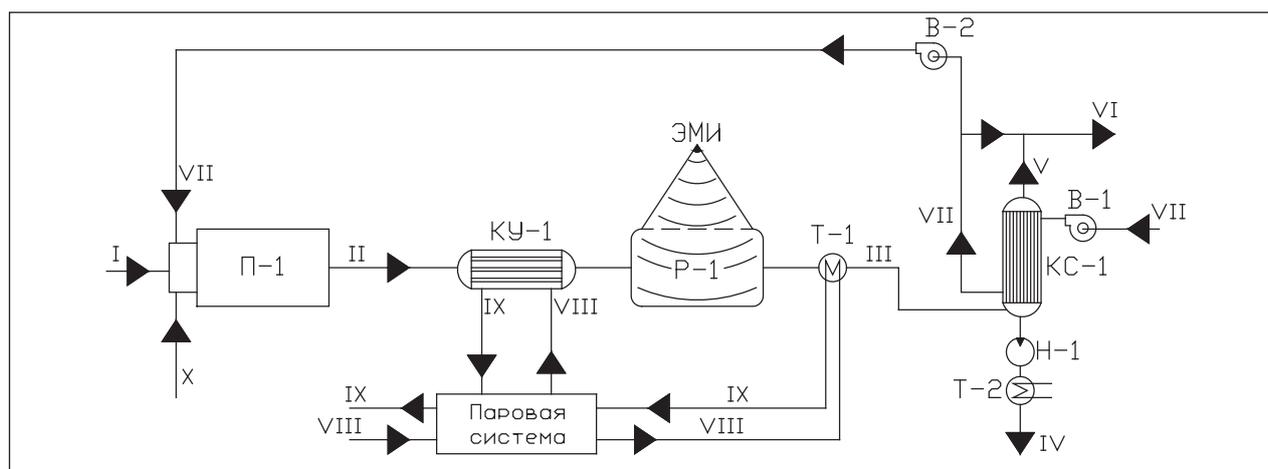


Рис. 3. Технологическая схема с использованием электромагнитного излучения в качестве катализатора: П-1 – печь; КУ-1 – котёл-утилизатор; Р-1 – реактор; ЭМИ – электромагнитное излучение; КС-1 – конденсатор серной кислоты; В-1, В-2 – воздухоудувки; Н-1 – насос; Т-1, Т-2 – теплообменники; I – кислый газ; II – сернистый газ и пары воды; III – серная кислота (газ); IV – серная кислота (жидк.); V – отходящие газы; VI – газ на дымовую трубу; VII – воздух; VIII – конденсат паровой; IX – пар; X – топливный газ (для пуска установки)

реакции ее проводят на катализаторе. Процесс имеет некоторые недостатки:

- проведение реакции окисления SO_2 в SO_3 при повышенной температуре (минимальной температуре «зажигания» катализатора) неблагоприятно для протекания реакции, так как реакция экзотермическая;

- необходимо тонкое регулирование технологического режима контактного отделения, прежде всего температуры контактной массы (снижение температуры приводит к «погасанию» катализатора и полному прекращению реакций; повышение температуры может привести к местному перегреву катализатора, распаду активного комплекса и его спеканию);

- необходима периодическая замена катализатора и последующая его утилизация вследствие снижения активности катализатора из-за отравления ядами и блокирования активных центров (замена катализатора через 3–5 лет, при строгом соблюдении правил эксплуатации: поддержание постоянного температурного режима в контактном аппарате; продувка его перед остановкой горячим сухим воздухом и т. д.);

- повышенный расход электроэнергии в результате гидравлического сопротивления контактной массы;

- требования к составу газа, так как это влияет на скорость реакции. При непостоянном составе газовой смеси оптимальные температуры для одной и той же степени окисления различны, т. е. постоянной оптимальной температуры для процесса окисления сернистого ангидрида при меняющемся составе не существует;

- при температуре, превышающей температуру конденсации паров серной кислоты, пары воды не оказывают влияния на ванадиевую контактную массу, но при низкой температуре влага разрушает контактную массу.

Перечисленные выше недостатки технологического процесса указывают на необходимость продолжения исследований в данной области и поиска новых альтернативных путей, носящих универсальный характер применения в масштабах от промышленных установок комплексной подготовки газа до нефте- и газоперерабатывающих заводов, отвечающих современным требованиям. Несомненный интерес представляют результаты исследований по замене традиционного катализатора на воздействие электромагнитным излучением в реакции окисления сернистого ангидрида в серный ангидрид. На рис. 3 представлена предлагаемая технологическая схема опытной установки.

Принцип предлагаемого процесса аналогичен рассмотренному выше (рис. 2). Отличительной особенностью его является отказ от классического контактного аппарата с катализатором и замена его на реактор, использующий в качестве активатора в реакции окисления сернистого ангидрида источник электромагнитного излучения.

Интеграция предлагаемых технологий с типовыми установками Клауса позволит решить ряд проблем, возникающих при утилизации кислых газов, и расширить ассортимент востребованных товарных продуктов.

Литература

1. <http://правительство.рф>.
2. Бусыгина Н. В., Бусыгин И. Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. — Оренбург, ИПК «Газпромпечатъ» ООО «Оренбурггазпромсервис», 2002. — С 182–204.
3. Грунвальд В. Р. Технология газовой серы. — М: Химия, 1992. — 272 с.
4. <http://www.topsoe.ru>.
5. Васильев Б. Т., Отвагина М. И. Технология серной кислоты. — М: Химия, 1985. — 384 с.
6. <http://www.newchemistry.ru>.

N. V. Busygina and A. N. Andreyev

**Utilization of Sour Components of Natural and Associated Petroleum Gases —
a Priority Trend of Environmental Legislation**

The article discusses relevancy of associated petroleum gas utilization, which contains sour components. The main current directions of sour gas utilization and obtained products are analyzed. An alternative process for sour gas utilization with sulphuric acid production is proposed.

Key words: *associated petroleum gas, sulphur compounds, sulphur produced from gas, sulphuric acid, electromagnetic emission.*

Вниманию специалистов!

**ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ:
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

Под ред. проф. Н. Г. Дигурова и проф. Б. П. Туманяна

В учебном пособии рассмотрены основные теоретические и технологические аспекты переработки нефти. Отражены базовые аспекты теории нефтяных дисперсных систем. Особое внимание обращено на прикладную кинетику и моделирование химических реакторов, а также на анализ и синтез химико-технологических систем. Приведены примеры расчетов технологического оборудования.

Учебное пособие ориентировано на студентов, магистрантов и аспирантов, обучающихся в направлении технологии переработки нефти и газа. Может быть полезно широкому кругу инженерно-технических и научных работников, специализирующихся в области нефтепереработки и нефтехимии.

М.: Издательство «Техника», 2012. — 496 с.

В. Е. Емельянов

ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

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

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

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

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

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

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

Изучение влияния вакуума на эффективность удаления γ -фракции из остатка термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза

А. А. Мухамедзянова, Р. Н. Гимаев, А. А. Хайбуллин, Э. Г. Теляшев
Башкирский государственный университет,
филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета в г. Салават,
Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан

Исследована технология получения нефтяного изотропного волокнообразующего пека методом термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза бензина. Показано, что увеличение глубины вакуума способствует удалению γ -фракции и возрастанию температуры размягчения пеков. Установлено, что выдержка под вакуумом 4–6 кПа при температуре не выше 300°C и продолжительности не менее 10 ч после изотермической стадии термополиконденсации позволяет снизить содержание низкомолекулярных компонентов в пеке до величины менее 5% мас., повысить температуру размягчения до 189°C и получить нефтяные пеки, пригодные для формования.

Ключевые слова: тяжелая смола пиролиза; термополиконденсация, вакуумная стадия, нефтяные волокнообразующие пеки, углеводородный состав, температура размягчения, низкомолекулярные компоненты, выход пека, продолжительность пиролиза.

Совершенствование производства углеродных материалов и разработка технологии получения новых высокоэффективных материалов на основе углерода требуют применения качественного сырья, обладающего низкой канцерогенной активностью и обеспечивающего выпуск конкурентноспособной продукции. Одним из перспективных и доступных источников сырья для получения углеродных материалов являются нефтяные пеки. В настоящее время возникли реальные предпосылки и необходимость создания промышленного производства нефтяных пеков в России, что важно и для углубления переработки нефти и рационального использования нефтяного сырья [1,2]. В Башкирском государственном университете совместно с Научно-техническим центром ОАО «Газпром нефтехим Салават», Уфимским государственным нефтяным техническим университетом и ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан» ведутся работы по разработке технологии получения волокнообразующих пеков из остаточных продуктов нефтепереработки. Поведение пека на стадиях получения углеродного волокна определяется его физико-химическими свойствами, в частности температурой размягчения и углеводородным составом.

Одним из важных показателей качества волокнообразующего пека является содержание компонентов, растворимых в кипящем изооктане, или γ -фракции. Компоненты, входящие в состав γ -фракции, оказывают растворяющее, сольвати-

рующее, сольбилизирующее и в целом пластифицирующее действие на более высокомолекулярные и менее растворимые соединения пека. Это проявляется через структурно-реологические свойства и формуемость (прядомость) расплава пека. От содержания γ -фракции зависят также выход, пористость, слипаемость и прочностные свойства углеродных волокон, получаемых из пека. Причем влияние рассматриваемого фактора на волокнообразующие свойства пека имеет антагонистический характер. Например, с повышением доли γ -фракции при формовании возрастает слипаемость волокон и усиливается газовыделение, что нежелательно. Поэтому для получения пека с улучшенными волокнообразующими характеристиками содержание γ -фракции в пеке должно иметь некоторое оптимальное значение $[\gamma]_{\text{опт}}$. Для изотропных волокнообразующих пеков, полученных из ТСП газа и бензина, экспериментально установлено, что величина $[\gamma]_{\text{опт}}$ находится в интервале 2–5% мас. [3].

Известно, что температура размягчения пеков, полученных на основе ТСП бензина, снижается с ростом содержания в них низкомолекулярных компонентов. Температура размягчения пека зависит не только от содержания γ -фракции, но и от содержания асфальтенов, карбенов и карбоидов, от молекулярной структуры и молекулярно-массового распределения компонентов всех фракций пека. Содержание низкомолекулярных компонентов в пеке, составляющих его γ -фракцию, можно регулировать различными

воздействиями на процесс формирования пека на различных стадиях (крекингом до газа, поликонденсацией до асфальтенов и карбенов, отгонкой под вакуумом, в токе инертного газа, сольвентным фракционированием).

Интенсивность отгонки низкомолекулярных компонентов из карбонизирующей массы и, следовательно, содержание γ -фракции в изотропном волокнообразующем пеке зависят от многих факторов технологического процесса его формирования: температуры, давления и продолжительности отдельных стадий, удельной поверхности зеркала испарения жидкой карбонизирующей массы, удельного расхода, степени диспергирования и температуры газового дутья, температурного поля газопаровой зоны реактора-испарителя, его конструктивного оформления. Большое значение имеет природа исходного сырья, определяющая химизм, механизм, термодинамику и кинетику накопления групповых компонентов пека, изменение их молекулярно-массового распределения, интенсивность межмолекулярного взаимодействия и структурно-реологическое состояние карбонизирующей массы, интенсивность диффузионных процессов на стадии отгонки низкомолекулярных компонентов. Важны также интенсивность теплообмена между карбонизирующей массой, с одной стороны, и стенкой реактора и потоком газопарового дутья, с другой стороны, необходимо учитывать влияние суммарного теплового эффекта химических реакций.

Процесс отгонки низкомолекулярных компонентов карбонизирующей массы сопровождается непрерывным уменьшением содержания γ -фракции в ней. В начальный сравнительно короткий период содержание γ -фракции уменьшается быстро, а в последующий период этот процесс резко замедляется и в тем большей степени, чем меньше требуемое конечное содержание γ -фракции в пеке. Удаление низкомолекулярных компонентов из реакционной массы осложняется химическими реакциями: компоненты γ -фракции отгоняются, вступают в реакции уплотнения с образованием более высокомолекулярных компонентов пека, подвергаются реакциям распада и деполимеризации. По мере отгона в реакционной массе происходит накопление асфальтенов, карбенов и карбоидов (до 90% мас. на конечном этапе процесса), и физико-химические и химические превращения этих компонентов оказывают тормозящее влияние на удаление γ -фракции. Так, снижение отгона γ -фракции из реакционной массы может быть обусловлено участием ее компонентов в формировании частиц дисперсной

фазы по механизму сольватации и сольюбилизации. К накоплению γ -фракции может приводить также рекомбинация свободных радикалов, растворимых в изооктане, но не удаляемых из карбонизирующей массы в процессе отгона из-за высокой температуры кипения.

Следовательно, в глубокой отгонке компонентов, растворимых в изооктане, нет необходимости. Более того, даже в мезофазных пеках необходимо присутствие в оптимальных, достаточно ощутимых количествах, компонентов, составляющих γ -фракцию. Стремление к глубокой отгонке компонентов γ -фракции приводит к чрезмерному повышению температуры размягчения T_p пека (до 230–250°C) и появлению в нем нерастворимых в хиолине компонентов, карбоидов, в количествах, превышающих требования технических условий к волокнообразующим пекам.

В процессе термополиконденсации нефтяного сырья с выводом летучих продуктов по мере их образования содержание γ -фракции в карбонизирующей массе $\gamma_{км}$ как функцию температуры T , давления p и времени t гипотетически можно описать уравнением

$$\gamma_{км}(T, \tau, p) = \gamma_{км}^0 - \gamma_{пк}(T, \tau_1, p) - \gamma_{л}(T, \tau_1, p) + \gamma_g(T, \tau_1, p),$$

где $\gamma_{км}^0$ — количество γ -фракции в карбонизирующей массе в начале процесса ($\tau = 0$); $\gamma_{пк}$ — количество γ -фракции, идущей на образование более высокомолекулярных компонентов пека — асфальтенов, карбенов и карбоидов, их сольватацию и сольюбилизацию; $\gamma_{л}$ — количество γ -фракции, удаляющейся из карбонизирующей массы в виде летучих продуктов (испарение и деструкция); γ_g — количество γ -фракции, образующейся за счет деструкции более высокомолекулярных компонентов пека — асфальтенов, карбенов и карбоидов, их десольватации и десольюбилизации.

При прочих равных условиях величины $\gamma_{пк}$, $\gamma_{л}$ и γ_g определяются кинетикой и термодинамикой химических реакций, физико-химических и физических процессов как функций температуры и времени, точнее температурного профиля процесса (непрерывный или ступенчатый подъем температуры, наличие и продолжительность изотермических стадий и т. д.). Ограничивающим фактором при получении изотропного волокнообразующего пека является образование карбоидов (компонентов, нерастворимых в хиолине). Как отмечалось выше, их содержание в

**Физико-химические свойства тяжелой смолы
пиролиза бензина**

Показатель	Тяжелая смола пиролиза
Плотность, кг/м ³	1024,3
Коксуемость, % мас.	11,4
Углеводородный состав, % мас.:	
парафино-нафтеновые	5,3
легкие ароматические	3,0
средние ароматические	2,7
тяжелые ароматические	47,4
смолы	20,3
асфальтены	8,0
карбены и карбоиды	13,3
Элементный состав, % мас.:	
С	90,8
Н	8,0
(100 – С – Н)	1,2

изотропном волокнообразующем пеке не должно превышать 0,5% мас.

Для получения пеков, удовлетворяющих требованиям к групповому составу, предъявляемым технологией формования волокон, необходимо снизить содержание γ -фракции в них до 5% мас. без превышения норм по содержанию карбенов и карбоидов. Глубина отгонки дистиллята в основном определяется температурой и давлением процесса. Но повышение температуры приводит к чрезмерному накоплению неплавких компонентов, ухудшающих формуемость пека. Поэтому применение пониженного давления

становится обязательным условием получения пека, пригодного для формования волокон высокого качества.

В данной работе представлены результаты изучения изменения углеводородного состава и температуры размягчения пека в процессе термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза бензина (ТСП), отобранной с установки производства этилена ЭП-300 ОАО «Газпром нефтехим Салават» (таблица).

На первой стадии процесса тяжелую смолу пиролиза закачивали в пустотелый, опрессованный под давлением 0,6 МПа реактор ($V = 80$ л) и нагревали со скоростью 3 град./мин до температуры 360°C, что сопровождалось отгонкой легкокипящих фракций смолы пиролиза и газопаровых продуктов ее превращения. На второй стадии карбонизирующую массу выдерживали при температуре 360°C, давлении 1,0 МПа в течение 5–12 ч. По истечении заданного времени проводили третью стадию процесса — под давлением 0,1 МПа реактор охлаждали до температуры 300°C, после чего в системе устанавливали остаточное давление 0,1–6,0 кПа и переходили к четвертой стадии процесса — изотермической выдержке под вакуумом в течение 5–12 ч.

Установлено, что увеличение глубины вакуума способствует удалению γ -фракции и возрастанию температуры размягчения пеков: при изотермической выдержке при $T_{is} = 300^\circ\text{C}$, понижая остаточное давление с 4 до 0,1 кПа, в течение 30 мин удается уменьшить содержание γ -фракции с 14,7 до 7,3% мас. и повысить темпе-

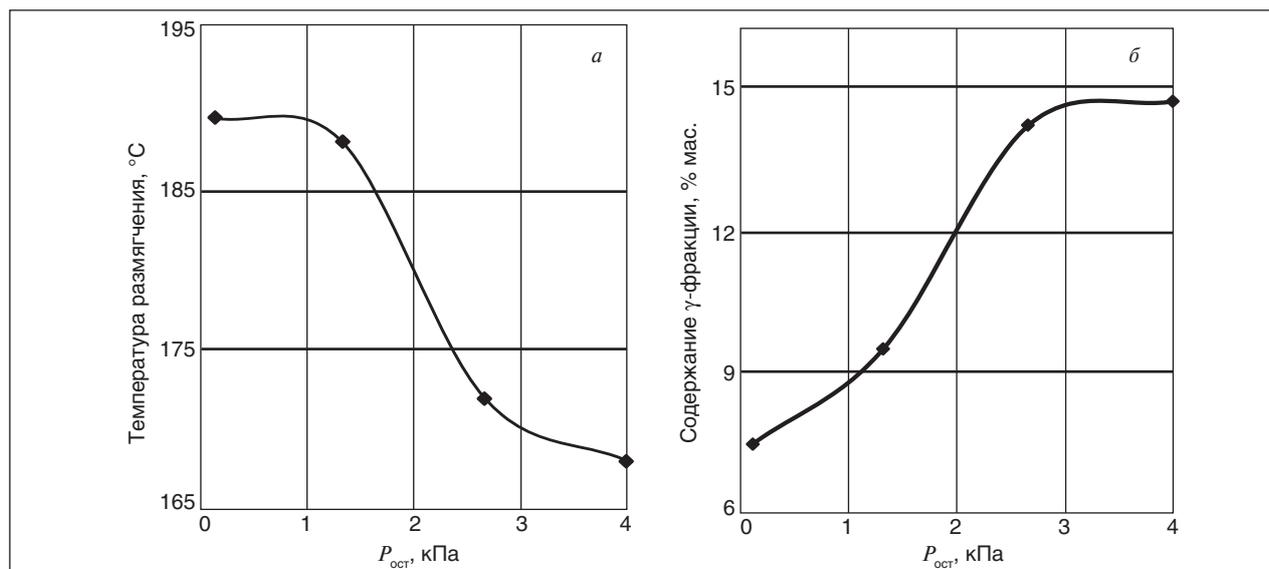


Рис. 1. Влияние глубины вакуума на температуру размягчения пека (а) и на содержание γ -фракции в пеке (б). Условия стадии при пониженном давлении: температура изотермической выдержки 300°C, продолжительность 0,5 ч

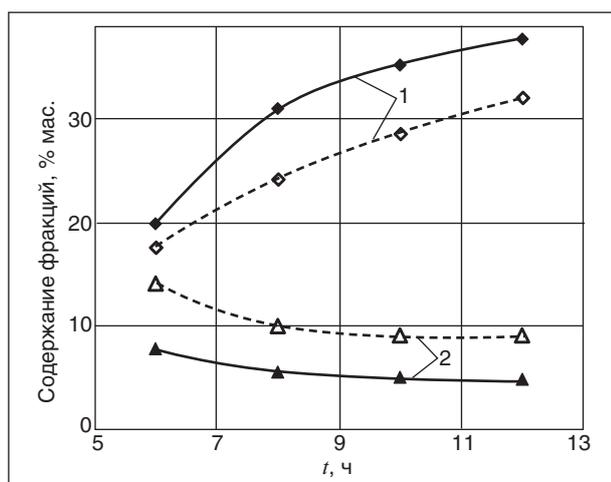


Рис. 2. Влияние продолжительности изотермической выдержки на содержание α - (1) и γ -фракций (2) в пеке при различном остаточном давлении (расход пара 0,015 кг/кг сырья-кг): сплошная линия — $P_{\text{ост}} = 0,006$ МПа, $T_{\text{ис}} = 300^{\circ}\text{C}$; штриховая линия — $P_{\text{ост}} = 0,1$ МПа, $T_{\text{ис}} = 360^{\circ}\text{C}$

ратуру размягчения пека со 168 до 189 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 1). Применение пониженного давления достаточно эффективно: для достижения требуемых зна-

чений содержания γ -фракции в пеке требуется сравнительно неглубокий вакуум (остаточное давление 6 кПа). Как видно из рис. 2, в процессе, проводимом под атмосферным давлением, содержание γ -фракции в пеке практически стабилизируется на уровне около 9% мас., для чего требуется продолжительность изотермической выдержки около 10 ч. Достижение концентрации γ -фракции 5% мас. при этих условиях требует выдержки в течение нескольких суток. В то же время снижение давления до 0,006 МПа позволяет достичь $[\gamma] \leq 5$ за 8–10 ч изотермической выдержки при значительно более низкой температуре (300 $^{\circ}\text{C}$).

В результате проведенных исследований технологии получения изотропного волокнообразующего пека на основе тяжелой смолы пиролиза бензина методом двухступенчатой термополиконденсации установлено, что выдержка под вакуумом 4–6 кПа при температуре не выше 300 $^{\circ}\text{C}$ и продолжительности не менее десяти часов после изотермической стадии позволяет снизить содержание низкомолекулярных компонентов — γ -фракции — в пеке до 5% мас. и менее, что соответствует условиям формования волокон.

Литература

1. Блеск и нищета российской нефтепереработки // «Московский центр Карнеги». Рабочие материалы. — 2008. — №2. — С. 11.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. — London: Taylor and Francis, 2005. — 1166 p.
3. Варшавский В. Я. Углеродные волокна. — М.: Изд. Варшавский В. Я., 2005. — 496 с.

A. A. Mukhamedzyanova, R. N. Gimayev, A. A. Khaybullin, and E. G. Telyashev

Research on Vacuum Influence on the Viability of γ -Fraction Removal from the Residue of Heavy Pyrolysis Tar Thermopolycondensation Process

The article considers the technology of petroleum isotropic fiber-forming pitch production through thermopolycondensation of heavy tar, obtained by gasoline pyrolysis. It is shown, that pressure decrease (vacuum level increase) facilitates γ -fraction removal and increase of pitch melting point. It is also established, that soaking under vacuum (4–6 kPa), at the temperature not above 300 $^{\circ}\text{C}$ and residence time at least 10 hours after isothermal thermopolycondensation stage provides decrease of low-molecular-weight components content in pitch up to 5 wt. % and lower, melting point increase up to 189 $^{\circ}\text{C}$ and allows to obtain petroleum pitch, suited for molding.

Key words: heavy pyrolysis tar, thermopolycondensation, vacuum stage, petroleum fiber-forming pitch, group composition, melting point, low-molecular-weight components, pitch yield, thermolysis time.

Проблема исследования коррозии гибких труб, возникающая при кислотных обработках

Л. А. Магадова, Л. Ф. Давлетшина, О. Ю. Ефанова, К. А. Потешкина
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Исследование коррозии гибких труб требует изучения в максимально приближенных к промышленным условиям. Проанализировано влияние времени выдержки в агрессивной среде и скорости потока на коррозию стали колтюбинговых труб. Разработана методика исследования коррозии стали гибких труб в динамических условиях, которая дает возможность оценивать эффективность разрабатываемых методов защиты металла гибких труб от воздействия кислотных растворов при обработках пластов.

Ключевые слова: скорость коррозии, кислотные обработки, колтюбинговые технологии, скорость потока (динамические условия), методика исследования.

Коррозия — это процесс разрушения металла вследствие химической или электрохимической реакции. Разнообразие видов коррозии связано с широким распространением условий и сред, в которых они протекают [1]. Например, углекислотная и сероводородная коррозия отличается высокой интенсивностью и вызывает растрескивание под действием напряжений [2]. Коррозия наносит наибольший урон участкам металла, где присутствуют сварочные и резьбовые соединения, неоднородность поверхности металла (нарушения в структуре, задиры, царапины).

В связи с большим количеством видов коррозии применяют различные способы защиты: коррозионно-стойкие материалы, защитные покрытия, ингибиторную и электрохимическую защиту. Большое распространение получили защитные покрытия, которые образуют на поверхности металла слои, не допускающие контакта с коррозионно-активной средой. Существуют как металлические покрытия — цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, так и неметаллические — оксиды металлов, соединения хрома, фосфора. Выбор метода защиты от коррозии всегда основан на сопоставлении экономичности и применимости метода в данных условиях.

На сегодняшний день коррозия наносит значительный ущерб и нефтедобывающей промышленности. Этой проблеме уделяется все больше внимания: в процессе эксплуатации осуществляется коррозионный мониторинг; как добываемая, так и закачиваемая продукция анализируются на коррозионную агрессивность; определяют причины коррозии внутрискважинного оборудования.

Коррозия нефтепромышленного оборудования зависит от многих факторов: температуры и pH, содержания кислорода и углекислого газа

в пластовых флюидах, минерализации воды и скорости потока жидкости.

Большое внимание уделяется процессу коррозии оборудования при кислотных обработках скважин, применяемых для интенсификации притока. На промысле эту проблему решают, применяя кислоту, ингибированную при производстве в заводских условиях. При этом не учитывают высокую активность ингибитора коррозии и его потери при транспортировке и хранении кислоты. Таким образом, на месторождение кислоты приходит уже с недостаточным количеством ингибитора, тем самым повышая риск коррозионного разрушения внутрискважинного оборудования, в частности насосно-компрессорных труб (НКТ), после кислотных обработок пласта.

Проблема коррозионного разрушения становится все более и более актуальной, так как кислотные обработки пластов — операции, довольно часто проводимые на скважинах. Карбонатные пласты в основном обрабатывают соляной кислотой с концентрацией от 8 до 24% мас. (наиболее часто встречается 10–18%), терригенные — грязевой кислотой, где 3–5% плавиковой кислоты и 12–15% соляной.

В последнее время все чаще для проведения ремонтных работ на скважине, а также для кислотных обработок применяется колтюбинг. Колтюбинговые технологии основаны на использовании гибкой трубы (ГТ), намотанной на барабан и имеющей небольшой диаметр, что позволяет проводить работы как в трубном, так и в межтрубном пространстве без осуществления спуско-подъемных операций НКТ. При кислотных обработках с применением гибкой трубы существенно снижаются затраты в основном за счет сокращения времени проведения работ. Однако гибкие трубы, помимо нагрузок на изгиб,

подвержены влиянию агрессивных сред, вследствие чего подвергаются разрушению и требуют постоянной замены. Поэтому коррозия гибких труб заслуживает особого внимания и требует подробного изучения.

На кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина были проведены работы по исследованию коррозии стали гибких труб. «Классическая методика», которой пользуются на промыслах, по определению скорости коррозии стали СТ-3 в кислотных составах проводится гравиметрическим методом в течение 24 ч в статических условиях. Иногда используют для анализа стали, из которых изготовлены трубы НКТ, и снижают время реагирования кислоты, приближая его к реальному времени проведения операции.

Скорость коррозии (г/м²·ч) определяют по формуле

$$V_k = q \cdot 10^4 / S \cdot t, (1)$$

где q — потеря массы пластинки от коррозии, г; t — время испытания, ч; S — площадь поверхности образца, см².

Для исследования брались образцы стали колтюбинговых труб двух видов: ГТ-1 (QT-800, Quality tubing) и ГТ-2 (HS-70TM CM, Teneris). В качестве агрессивной среды была взята соляная кислота с добавлением различных ингибиторов, которые применяются в промышленности. В таблице представлены данные по анализу скорости коррозии по классической методике определения в течение 24 ч.

Допустимым значением скорости коррозии металла в кислотной среде, принятым в нефтяной промышленности, считается 0,2 г/м²·ч. Из таблицы следует, что ингибиторы снижают скорость коррозии до требуемой величины, что свидетельствует об эффективности их работы в 12%-ной соляной кислоте. Интересно и то, что при исследовании скорости коррозии ГТ-2 (HS-70TM CM, Teneris) в неингибированной 12%-ной соляной кислоте она достигла значения

Скорость коррозии гибких труб в кислотной среде		
Соляная кислота (12%)	Скорость коррозии в образцах труб, г/м ² ·ч	
	ГТ-1	ГТ-2
Неингибированная	0,32	0,14
С ингибитором 1	0,14	0,07
С ингибитором 2	0,13	0,06

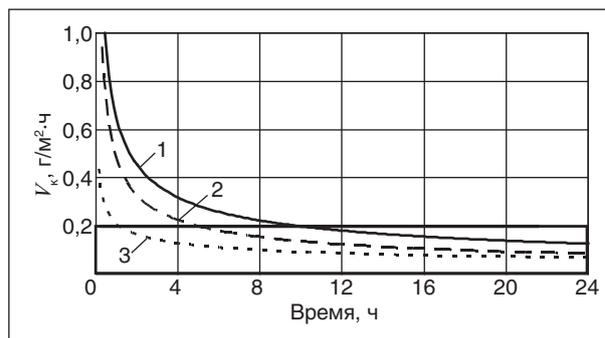


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии ГТ-2 в 12%-ной соляной кислоте от времени воздействия: 1 — неингибированная HCl; 2, 3 — HCl с ингибитором 1 и 2, соответственно

0,15 г/м²·ч, такая низкая скорость коррозии связана с коррозионно-стойкими сплавами, из которых изготавливается гибкая труба.

Несмотря на такие низкие значения скорости коррозии, определенные согласно «классической методике», на производстве постоянно контактирующая с кислотными составами гибкая труба требует частой замены из-за коррозионных разрушений. Таким образом, вопрос изучения коррозии стали гибких труб требует более детального анализа.

Следующим этапом исследований была проанализирована зависимость скорости коррозии ГТ-2 (HS-70TM CM, Teneris) в кислотной среде в зависимости от времени воздействия: 0,5; 1; 2; 4; 6; 14; 24 ч. Результат работы представлен на рис. 1.

Наилучшим образом экспериментальную зависимость скорости коррозии от времени описывает степенная функция. Из рис. 1 следует, что наибольшее значение скорости коррозии приходится на начальный этап — 2 ч. Неингибированная кислота и кислота с ингибитором 1 по отношению к металлу ведут себя практически одинаково, это объясняется низкими ингибирующими свойствами ингибитора, который в предварительном опыте (см. таблицу) в статических условиях, при воздействии в течение 24 ч показал положительный результат. Ингибитор 2 в кислоте также начинает работать только после 2 ч воздействия. Далее скорость коррозии в агрессивной среде (неингибированной и ингибированной кислотами) уменьшается в 5–6 раз и попадает в область допустимых значений 0,2 г/м²·ч (выделенная область). Таким образом, можно сделать вывод, что основные коррозионные процессы на гибкой трубе происходят в первые 2 ч, и это подтверждает рис. 2, где представлена экспериментальная зависимость

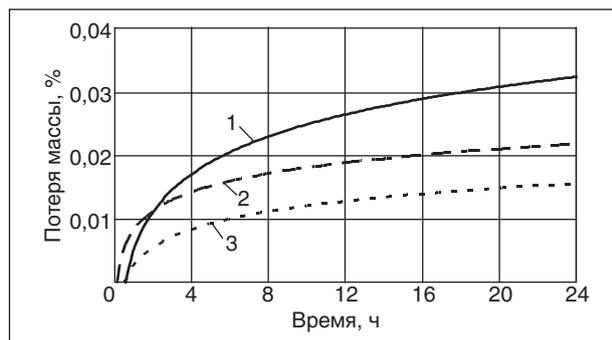


Рис. 2. Потеря массы образцов металла ГТ-2 в зависимости от времени нахождения их в агрессивной среде (12%-ная соляная кислота) (расшифровка кривых см. рис. 1)

потери массы образцов ГТ-2 от времени их контакта с агрессивной средой.

На рис. 2 видно, что основная потеря массы происходит в первые часы воздействия кислоты на образцы. Так, например, для неингибированной кислоты потеря массы ГТ-2 за 30 мин составляла 0,003%, за 2 ч — 0,013%, если образец ГТ-2 контактировал с кислотой 24 ч, то потери составляли 0,039%. Такая же тенденция сохраняется и для агрессивных сред, представленных ингибированными кислотами.

Из практики известно, что процесс кислотных обработок длится в течение 2 ч (максимальная продолжительность кислотной обработки 10 ч), а на основании данных наших исследований основные коррозионные разрушения происходят в течение первых часов, таким образом, изучение коррозии в статических условиях в течение 24 ч не показывает истинного значения скорости коррозии. Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния скорости потока агрессивной среды на скорость коррозии ГТ. Исследования проводились на установке «Переносная лаборатория по оценке эффективности ингибиторов коррозии».

На приборе (рис. 3) устанавливается максимальная скорость потока, равная 1,5 м/с, близкая к скорости потока при кислотных обработках. Время проведения анализа ограничено до 2 ч, так как лабораторные исследования показали, что именно в этот период времени происходят максимальные коррозионные разрушения, и это соответствует реальному времени проведения кислотных обработок. Для оценки зависимости скорости коррозии ГТ-2 от скорости потока, задавались две скорости потока: 0,5 и 1,5 м/с. Результаты исследований представлены на рис. 4.

На рис. 4 явно прослеживается значительное увеличение скорости коррозии ГТ-2 в



Рис. 3. Переносная лаборатория по оценке эффективности ингибиторов коррозии

зависимости от возрастания скорости потока коррозионной среды, и это значение превышает значение допустимой нормы 0,2 г/м²·ч (выделенная область). При максимальной скорости потока, соответствующей средней скорости потока раствора в ГТ при кислотных обработках, скорость коррозии ГТ-2 в неингибированной кислоте вырастает до 2,5 г/м²·ч против 0,49 г/м²·ч, определенной в статических условиях за этот же период времени. Такая же тенденция сохраняется для ингибированных кислот, однако ингибитор 1 не выдерживает влияния скорости потока и показывает значения скорости коррозии до 1,5 г/м²·ч против 0,34 г/м²·ч, определенной в статических условиях. Для кислотного состава с ингибитором 2 при увеличении скорости потока скорость коррозии также возрастает.

Этим можно объяснить значительное разрушение гибкой трубы на промысле после кислотной обработки, когда применяют ингибированные кислоты, которые соответствуют всем нормам и требованиям (скорость коррозии 0,2 г/м²·ч). В лаборатории НОЦ «Промысловая химия» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина уже несколько лет ведутся исследования по разработке различных методов защиты промышленного оборудования, в частности ГТ, от воздействия агрессивных сред. На основании всех работ

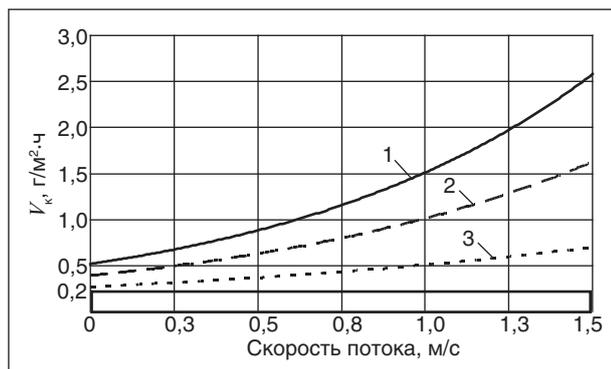


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии ГТ-2 в 12%-ной соляной кислоте от скорости потока (расшифровка кривых — см. рис. 1)

наблюдается необходимость использования защитных покрытий (в случае отсутствия возможности применения коррозионно-стойких труб). Наиболее оптимальным является применение пассивирующих растворов, которые перед началом кислотной обработки прокачиваются через трубу и образуют защитную пленку [5].

Анализ влияния времени контакта и скорости потока на коррозию стали гибких труб показывает несовершенство определения скорости коррозии для кислотных составов по «классической

методике». В наших исследованиях при сокращении времени анализа с 24 до 2 ч и создании динамических условий коррозия ГТ возросла на порядок с 0,06 (см. таблицу) до 1,5 г/м²·ч (рис. 4) для ингибированных кислот и с 0,14 до 2,5 г/м²·ч для неингибированной кислоты.

Для достоверной оценки влияния агрессивной среды (кислотных составов) необходимо пользоваться ГОСТ 9.506–87 (Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах), согласно которому необходимо максимально приближать условия эксперимента к реальным. В нашем случае мы разработали методику исследования скорости коррозии в динамических условиях, близких к реальным скоростям потока. Стадии подготовки образцов и агрессивной среды соответствуют ГОСТ 9.506–87, однако сокращается время эксперимента до 2 ч, и создаются динамические условия. Исследования проводятся на экспериментальной установке по оценке эффективности ингибиторов коррозии НОЦ «Промысловая химия». Эта методика дает также возможность оценивать эффективность разрабатываемых методов защиты металла ГТ, в том числе применимость того или иного пассивирующего состава, от воздействия кислотных растворов при обработках пластов.

Литература

1. Ивановский В. Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромышленного оборудования // Инженерная практика. — 2010. — № 6. — С. 4–14.
2. Атти Ж. Углекислотная и сероводородная коррозия гибких НКТ // Время колтюбинга. — 2005. — № 14. — С. 57–58.
3. ОСТ-39-099–79. Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых водах.
4. ГОСТ 9.506–87. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах.
5. Силин М. А., Магадова Л. А., Давлетшина Л. Ф. Разработка метода пассивации поверхности гибких труб с целью снижения их коррозии при кислотных обработках // Время колтюбинга. — 2010. — №34. — С. 53–58.

L. A. Magadova, L. F. Davletshina, O. Yu. Yefanova, K. A. Poteshkina

The Problem of Investigation of Coiled Tubing Corrosion during Acid Treatment

Research of coiled tubing corrosion requires investigation at conditions similar to the field ones.

The influence of residence time in aggressive medium and flow velocity on coiled tubing steel corrosion was investigated. The technique of research of coiled tubing steel corrosion in dynamic conditions was developed, which gives the opportunity of estimation the effectiveness of methods being developed for coiled tubing metal protection, against acid solutions during reservoir treatment.

Key words: corrosion rate, acid treatment, coiled tubing technologies, flow velocity (dynamic conditions), research technique.

Модифицирование катализаторов гидрирования на основе оксидов кобальта и никеля сверхмалыми добавками металлов платиновой группы*

М. Я. Быховский, О. В. Удалова, Т. И. Хоменко,
Д. П. Шашкин, М. Д. Шибанова, В. Н. Корчак
Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН

Синтезирована серия катализаторов на основе оксидов никеля и кобальта, нанесенных на оксид алюминия и силикагель. Каталитические свойства образцов оценивали по реакции гидрирования изобутена в интервале температур 40–120°С. Образцы, содержащие оксид никеля, заметно активнее образцов с нанесенным оксидом кобальта. Установлено, что природа носителя влияет на каталитические свойства катализаторов.

Модифицирование образцов ионами платины или палладия заметно повышает активность катализаторов. Исследование межфазной диффузии водорода между металлической фазой катализатора и носителем показало отсутствие перехода водорода с нанесенной фазы на носитель. Повышение активности образцов при введении в их состав сверхмалых добавок платины или палладия может быть обусловлено тем, что металлы платиновой группы активируют образование атомарного водорода, который поддерживает восстановленную форму оксида и обеспечивает высокую гидрирующую способность металлической фазы катализатора в реакции гидрирования.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, оксиды, гидрирование, изобутен.

Каталитическое гидрирование включает большую группу реакций присоединения водорода по ненасыщенным связям различных групп углеводородов. Гидрирование органических молекул широко применяется при получении жиров, витаминов, в процессах гидроочистки нефтепродуктов. При разработке современных технологий получения моторных топлив важным фактором является оптимизация стадий гидрооблагораживания углеводородного сырья, содержащего, в частности, нежелательные примеси олефинов, альдегидов и непредельных ароматических углеводородов.

Для усовершенствования этих стадий требуется разработка и изучение эффективных катализаторов, необходимых для протекания реакций гидрирования. Как правило, для этой реакции катализаторами служат металлы или оксиды хрома, кобальта, никеля, железа, часто с добавками платины или палладия. Металлы на несколько порядков активнее оксидов. Чаще всего в качестве катализаторов гидрирования используются различные формы никеля: скелетный никель или никель, нанесенный на различные носители, такие как оксид алюминия, кремния, цеолиты, активированный уголь и другие [1–3]. В связи с этим в данной работе была синтезирована серия никелевых и кобальтовых катализаторов, модифицированных сверхмалыми добавками металлов платиновой группы

и нанесенных на оксиды кремния и алюминия. В качестве модельной реакции была выбрана реакция гидрирования изобутена.

При изучении механизма гидрирования олефинов авторы многих работ предполагают наличие эффекта спилловера водорода [4–6]. Однако механизм самого эффекта спилловера водорода на нанесенных катализаторах до сих пор недостаточно ясен и физически обоснован. В связи с этим в данной работе, кроме определения каталитической активности нанесенных катализаторов, в частности никеля и кобальта на оксидах алюминия и кремния в реакции гидрирования изобутена, было проведено изучение возможного эффекта спилловера водорода.

Катализаторы готовили методом пропитки инертных носителей, таких как оксиды кремния и алюминия, растворами солей соответствующих металлов. Количество раствора определяли, исходя из влагоемкости данного носителя (количества миллилитров воды, поглощаемой на грамм носителя). Навеску растворяемой соли определяли в зависимости от процента нанесения оксида на носитель. Во всех образцах количество нанесенного оксида составляло 5% мас. от веса носителя.

Перед пропиткой носитель прокачивали при 300–350°С в течение 2–3 ч. После нанесения раствора соли на носитель образец оставляли на сутки для более равномерного пропитывания,

* Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 10-03-00594-а).

Табл. 1. Исследованные образцы катализаторов

№ образца	Состав катализатора	№ образца	Состав катализатора	№ образца	Состав катализатора
1	5% NiO/Al ₂ O ₃	9	0,003%Pd/ SiO ₂	17	5% CoO/ Al ₂ O ₃ + 0,003%Pd
2	5% NiO/SiO ₂	10	5% NiO/Al ₂ O ₃ + 0,003%Pt	18	5% CoO/ SiO ₂ + 0,003%Pd
3	5% CoO/ Al ₂ O ₃	11	5% NiO/SiO ₂ + 0,003%Pt	19	CoAl ₂ O ₄ (Co:Al = 1) + 0,003% Pd
4	5% CoO/ SiO ₂	12	5% CoO/ Al ₂ O ₃ + 0,003%Pt	20	0,03% Pt/ Al ₂ O ₃
5	CoAl ₂ O ₄ (Co:Al=1)	13	5% CoO/ SiO ₂ + 0,003%Pt	21	0,03% Pt/ SiO ₂
6	0,003% Pt/ Al ₂ O ₃	14	CoAl ₂ O ₄ (Co:Al =1) +0,003%Pt	22	0,03% Pd/ Al ₂ O ₃
7	0,003% Pt/ SiO ₂	15	5% NiO/Al ₂ O ₃ + 0,003%Pd	23	0,03% Pd/ SiO ₂
8	0,003%Pd/ Al ₂ O ₃	16	5% NiO/SiO ₂ + 0,003%Pd		

затем сушили при 100–120°C в течение 3–4 ч, около 1–2 ч при 150°C и прокаливали при 350°C 2–3 ч. Время и температура сушки и прокаливания могла меняться в зависимости от наносимых исходных солей.

При приготовлении образцов с добавкой платины или палладия в пропиточный раствор, содержащий нитрат никеля или кобальта, дополнительно вносили рассчитанное количество платинохлористоводородной кислоты или азотнокислого палладия и пропитывали носитель по вышеописанной схеме.

Были приготовлены следующие образцы катализаторов: 5% мас. оксида никеля или оксида кобальта, нанесенных на Al₂O₃ и на SiO₂; 5% мас. оксида никеля или кобальта и 0,03 или 0,003% мас. платины или палладия, нанесенных на оксид алюминия и на оксид кремния, а также алюминат кобальта при соотношении Co:Al = 1 и алюминат кобальта, модифицированный 0,03 и 0,003% мас. платины и палладия. Во всех случаях использовали γ -Al₂O₃ и силикагель, предварительно отмытый соляной и азотной кислотами. Образцы синтезированных катализаторов представлены в табл. 1.

Исследование каталитической активности образцов в реакции гидрирования изобутена проводили на установке, состоящей из трех основных узлов: системы регулирования газовых потоков, реакторного узла и системы хроматографического анализа исходных и конечных продуктов реакции. Исследуемые образцы помещали в кварцевый реактор проточного типа, снабженный карманами для термодар. Для контроля и регулировки температуры реактора использовали терморегулятор «Минитерм-1М». Точность поддержания заданной температуры составляла 1°C. Для анализа исходных и конечных продуктов реакции служил хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный капиллярной колонкой с нанесенной фазой SE-54 толщиной

2 мкм и системой автоматической обработки первичных данных.

Реакцию гидрирования изобутена проводили в интервале температур 40–120°C. Предварительно образцы катализаторов восстанавливали непосредственно в реакторе в токе водорода при 450–600°C в течение 2 ч. Навеска катализатора составляла 10 мг (0,1 см³). Скорость подачи реакционной смеси состава 1% изобутена, 9% водорода и 90% азота была 30 или 60 мл/мин. Каталитическую активность образцов оценивали по выходу изобутана.

Синтезированные, невозстановленные катализаторы имели удельную поверхность, измеренную по тепловой десорбции аргона, равную 255 м²/г при нанесении на оксид алюминия и 560 м²/г — на силикагель. Поверхность исходного алюмината кобальта равнялась 165 м²/г. После восстановления при 600°C удельная поверхность образцов составляла 220, 590 и 74 м²/г соответственно.

Для характеристики фазового состава образцов использовали автоматизированную установку Дрон-3 с медным антикатодом.

Синтезированные катализаторы были исследованы методом термопрограммированного восстановления в водороде (ТПВ). Для этого навеску образца предварительно прокаливали в токе сухого воздуха в течение часа при 450°C, охлаждали до комнатной температуры, заменяли поток воздуха на поток смеси 6% водорода в аргоне при скорости подачи 100 мл/мин и нагревали катализатор до 600–700°C при скорости нагрева 10 град/мин. Количество поглощенного водорода определяли по площади под ТПВ-кривой с точностью порядка 10%. В качестве детектора использовали катарометр [7].

Предварительными опытами было установлено, что каталитическая активность исследуемых образцов в реакции гидрирования изобутена зависит от температуры предварительного

восстановления оксида. После восстановления образцов водородом при 450°C почти все катализаторы проявляли заметную, но не стабильную активность, за исключением оксида кобальта, нанесенного на оксид алюминия, и алюмината кобальта, которые были практически не активны.

Повышение температуры предварительного восстановления образцов до 600°C привело к повышению выхода изобутана на всех катализаторах, в том числе и к появлению очень незначительной активности алюмината кобальта. Поэтому все последующие эксперименты по определению каталитической активности в реакции гидрирования изобутена проводили на образцах катализаторов, восстановленных при 600°C.

По данным рентгенофазового анализа при нанесении нитрата никеля на оксид алюминия или кремния после их прокаливания на воздухе наблюдаются фаза носителя и фаза кристаллического оксида никеля. При нанесении нитрата кобальта на силикагель после прокаливания образуется аморфный оксид кремния и фаза шпинели кобальта. В случае нанесения на оксид алюминия наблюдается фаза алюмината кобальта. После предварительного восстановления водородом катализаторы содержали в случае никелевых образцов фазы металлического никеля, оксида никеля и фазу носителя как на оксиде алюминия, так и на силикагеле. При введении в образец на силикагеле сверхмалой добавки платины фаза оксида никеля отсутству-

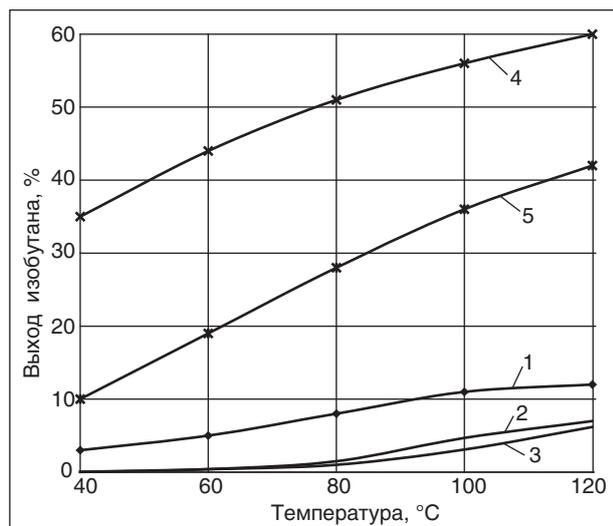


Рис. 1. Зависимость выхода изобутана от температуры реакции на 5% NiO/Al₂O₃ (1), 0,003% Pt / Al₂O₃ (2), 0,003% Pd / Al₂O₃ (3), 5% NiO/Al₂O₃ + 0,003% Pt (4), 5% NiO/Al₂O₃ + 0,003% Pd (5)

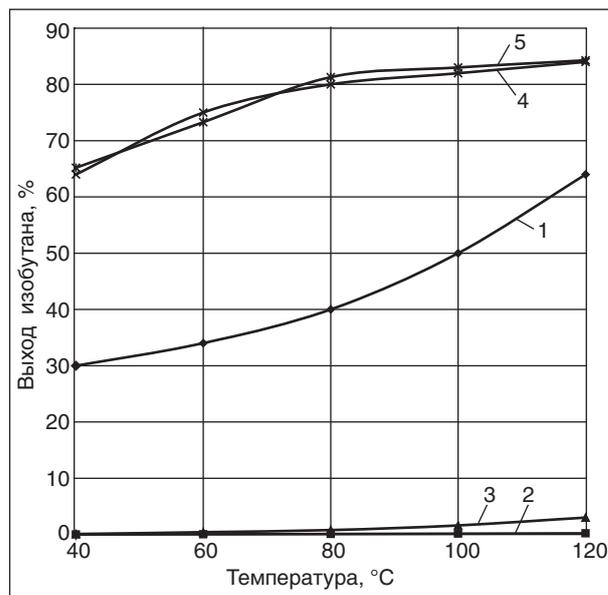


Рис. 2. Зависимость выхода изобутана от температуры реакции на 5% NiO/SiO₂ (1), 0,003% Pt/SiO₂ (2), 0,003% Pd/SiO₂ (3), 5% NiO/SiO₂ + 0,003% Pt (4), 5% NiO/SiO₂ + 0,003% Pd (5)

ет, а фаза никеля имеет значительные размеры кристаллитов. Для кобальтовых образцов наблюдаются фазы металлического кобальта, носителя и алюмината кобальта.

Каталитическая активность в реакции гидрирования изобутена была изучена для следующих серий катализаторов: первая — оксиды кобальта или никеля, нанесенные на γ -Al₂O₃ или силикагель; и алюминат кобальта; вторая — платина или палладий, нанесенные на те же носители в количестве 0,03 и 0,003% мас., и третья — алюминат кобальта и оксиды никеля или кобальта, нанесенные на гамма оксид алюминия и силикагель и модифицированные добавками 0,03 или 0,003% мас. платины или палладия.

Полученные результаты представлены на рис. 1–5. Из представленных результатов следует, что природа носителя заметно влияет на каталитические свойства образцов. Нанесение оксидов металлов на силикагель вместо оксида алюминия значительно повышает активность образцов в реакции гидрирования изобутена, увеличивая выход изобутана на 30–40%. В то же время образцы, содержащие нанесенный оксид никеля, заметно активнее образцов с нанесенным оксидом кобальта.

Предварительными опытами было установлено, что непосредственно платина и палладий имеют высокую активность в реакции гидрирования при нанесении их на носитель в количестве 0,03% мас., особенно в случае нанесения

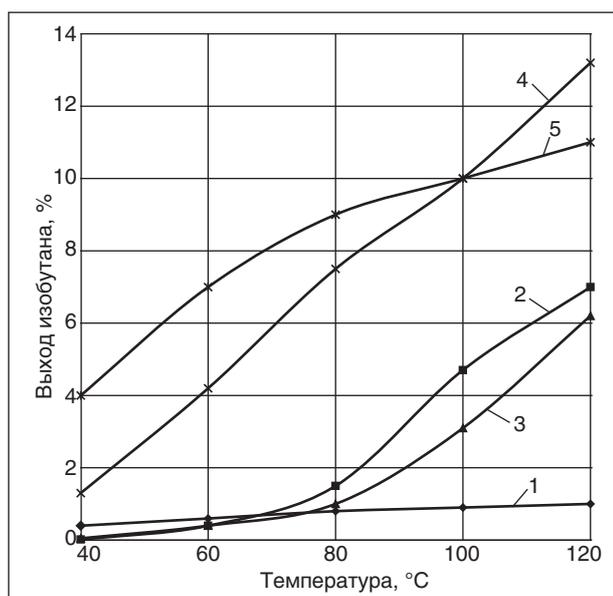


Рис. 3. Зависимость выхода изобутана от температуры реакции на 5% CoO/Al₂O₃ (1), 0,003% Pt/Al₂O₃ (2), 0,003% Pd/Al₂O₃ (3), 5% CoO/Al₂O₃ + 0,003% Pt (4), 5% CoO/Al₂O₃ + 0,003% Pd (5)

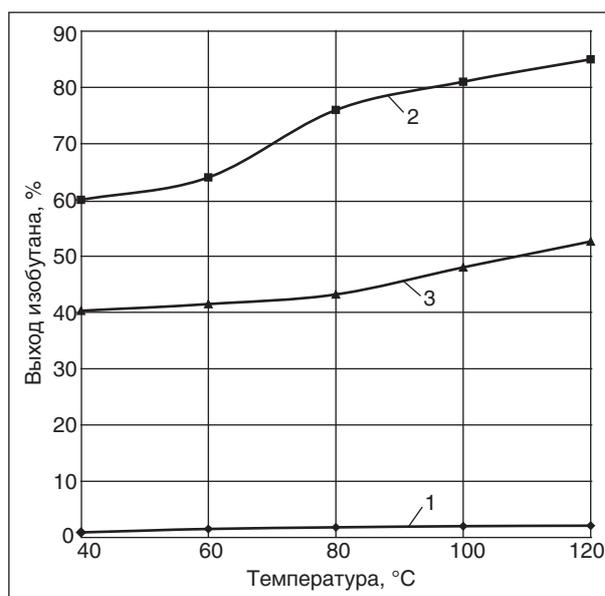


Рис. 5. Зависимость выхода изобутана от температуры реакции на CoAl₂O₄ (1), CoAl₂O₄ + 0,003% Pt (2), CoAl₂O₄ + 0,003% Pd (3)

на оксид алюминия, когда выход изобутана достигает 95–100%. Это затрудняет оценку их влияния на каталитическую активность оксидов никеля или кобальта. Поэтому на рис. 1–5 приведены сравнительные данные по выходу изобутана для нанесенных оксидов, для носителей с добавкой 0,003% мас. платины или палладия

и для нанесенных оксидов никеля или кобальта, модифицированных платиной или палладием в количестве 0,003% мас.

Как следует из представленных на рис. 1–5 экспериментальных данных, дополнительное введение в катализатор сверхмалого количества платины или палладия в значительной степени увеличивает активность всех катализаторов в реакции гидрирования изобутана. Особенно следует отметить, что введение в алюмокобальтовый катализатор, практически не обладающего активностью в данной реакции, сверхмалого количества ионов платины или палладия повышает его активность в 10 раз для оксида кобальта, нанесенного на оксид алюминия, и в 20–40 раз для алюмината кобальта.

В табл. 2 представлены данные по ТПВ (температура максимального поглощения водорода, количество поглощенного водорода и степень восстановления катализатора) для некоторых образцов катализаторов. Из данных, представленных в табл. 2, следует, что смена носителя с оксида алюминия на силикагель для никелевых образцов снижает температуру максимального поглощения водорода и увеличивает степень восстановления оксида до 55%. К аналогичным результатам приводит и введение сверхмалых добавок ионов платины. Для оксида кобальта, нанесенного на оксид алюминия, отмечается значительно меньшая степень восстановления оксида и образование шпинельной структуры.

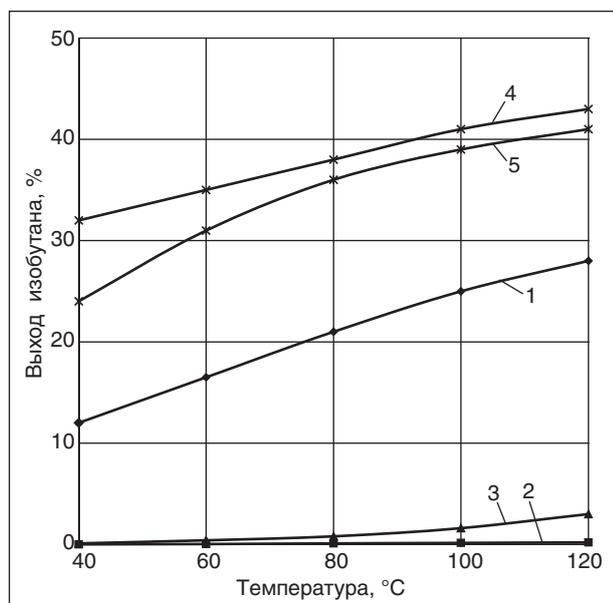


Рис. 4. Зависимость выхода изобутана от температуры реакции на 5% CoO/SiO₂ (1), 0,003% Pt/SiO₂ (2), 0,003% Pd/SiO₂ (3), 5% CoO/SiO₂ + 0,003% Pt (4), 5% CoO/SiO₂ + 0,003% Pd (5)

Табл. 2. Температура максимального поглощения водорода (T_{\max}), количество адсорбированного водорода и степень восстановления оксида по данным ТПВ для некоторых образцов катализаторов

Образец	T_{\max} , °C	$[H_2] \cdot 10^{-4}$, моль/г	Степень восстановления, %
5% CoO/Al ₂ O ₃	306 (1) 356 (2) >680(3)	1,5(1+2)	15,0 (Co ₃ O ₄)
5% CoO/Al ₂ O ₃ +0,003% Pt	306 (1) 448 (2)	1,6 2,3	15,8(Co ₃ O ₄) 30,5 (Co ²⁺ в шпинели)
5% NiO/Al ₂ O ₃	>680		
5% NiO/Al ₂ O ₃ +0,003% Pt	525 и выше		
5% NiO/SiO ₂	385	3,7	55
5% NiO/SiO ₂ +0,003% Pt	365	3,8	57

Таким образом, как можно видеть при сравнении данных табл. 2 и рис. 1–5, наиболее активным катализаторам соответствуют более низкие температуры максимального поглощения водорода и более высокая степень восстановления оксида до металла.

В большинстве опубликованных работ высокую гидрирующую способность никелевых катализаторов связывают с наличием эффекта спилловера водорода. Спилловер — термин, предложенный в 1969 г. Бударом означает перенос частиц, адсорбированных на твердом теле, на находящееся с ним в контакте другое твердое тело. В отношении спилловера водорода это означает, что образованный на поверхности металла водород переносится на поверхность оксида, где вступает в реакцию с адсорбированными непредельными соединениями. Явление спилловера до сих пор продолжает интересовать исследователей как с точки зрения его механизма, так и с точки зрения его влияния на химические процессы, протекающие, в частности, с участием атомарного водорода в реакциях гидрирования.

В работе [8] предложен простой способ наблюдения эффекта спилловера. Авторы исследовали десорбцию водорода с систем, содержащих восстановленный катализатор — родий на оксиде алюминия и добавки носителей (оксид алюминия, углерод, цеолит HY), не способных самостоятельно генерировать атомарный водород. Было обнаружено, что в случае использования механической смеси катализатора и одного из носителей в спектре термопрограммированной десорбции (ТПД) при температурах выше 600°C наблюдаются пики десорбции водорода, не наблюдавшиеся в ТПД-экспериментах с отдельными компонентами смеси. Авторы статьи связывают этот факт с наличием эффекта спилловера водорода.

В связи с этим для возможной последующей детализации механизма гидрирования на данном этапе нашей работы было проведено предварительное исследование одного из катализаторов в реакции ТПД. Был изучен катализатор №10 — 0,03% мас. Pt + 5% мас. NiO/Al₂O₃.

В основу была положена методика, используемая в вышеприведенной работе [8].

Образец никелевого катализатора №10 (см. табл. 1), носителя (оксид алюминия, цеолит HY, уголь БАУ) или их механические смеси в соотношении 1:1 тщательно перетирала, восстанавливали в токе водорода при 450°C в течение 2 ч, затем продували аргоном при той же температуре в течение часа и охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Далее на образце адсорбировали водород при скорости потока водорода 30 мл/мин в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем проводили температурно-программированную десорбцию (ТПД) водорода в токе аргона (100 мл/мин) при скорости нагрева 10 град/мин. В качестве детектора использовали катарометр. Количество десорбированного водорода определяли по площади под ТПД-кривой с точностью порядка 10%.

Согласно полученным данным, при проведении ТПД на катализаторе №10 и на механических смесях катализатора и носителя (оксид алюминия, уголь БАУ или HY-цеолит) избыточного количества десорбирующегося водорода обнаружено не было. На аналогичных механических смесях катализатора №10 и угля БАУ или HY-цеолита в соотношении 1:1 нами была изучена реакция гидрирования изобутена.

В реактор загружали 20 мг (10 мг катализатора и 10 мг носителя) одной из смесей и при 60°C и скорости потока 30 или 60 мл/мин проводили реакцию гидрирования изобутена. Во всех случаях выход изобутана точно соответствовал

выходу, получаемому при загрузке 10 мг чистого катализатора, т. е. никакого влияния добавление фазы носителя не оказывало на протекание данной реакции гидрирования.

Таким образом, оба этих факта — отсутствие избыточной десорбции водорода и влияния разбавителя на выход продукта реакции могут свидетельствовать об отсутствии в данном случае межфазной диффузии (спилловера) водорода.

Можно предположить, что резкое увеличение каталитической активности катализаторов при модифицировании их сверхмалыми добавками платины или палладия обусловлено тем, что металлы платиновой группы активируют образование атомарного водорода, который поддерживает восстановленную форму оксидов, обеспечивающих высокую гидрирующую способность металлической фазы никеля или кобальта в реакции гидрирования изобутена.

Литература

1. Розовский А. Я., Щекин В. В., Покровская Е. Г. Влияние внутридиффузионного торможения на кинетику реакции гидрогенизации этилена // Кинетика и катализ. — 1960. — Т. 1. — Вып. 3. — С. 464.
2. Миначев Х. М., Ходаков Ю. С. Кинетика гидрирования винилового эфира этанола и винилфенилового эфира на 1%-ном Pd/Al₂O₃.
3. Pradier C. M., Berthier J. Hydrogenation olefins on platinum // J. Catalysis. — 1991. — V. 129. — Is. 2. — P. 363–367.
4. Sancler K. M. Hydrogen Migration on Alumina/Palladium Catalysts for Benzene Hydrogenation // J. Catalysis. — 1971. — V. 20. — P. 106–109.
5. Baumgarten E. and Krupp R. Gas Phase Hydrogen spillover and Oxygen Content // React. Kinet. Cat. Lett. — 2000. — V. 70. — №1. — P. 27–34.
6. Amir-Ebrahimi V, Rooney J. A novel ESR method based on dilute solid solutions of Mn³⁺/Mn²⁺ ions in MgO for detecting spillover of hydrogen from noble metals // J. Molec. Cat., A. Chemical. — 2000. — V. 159. — P. 429–432.
7. Фирсова А. А., Хоменко Т. И., Ильичев А. Н. и др. Исследование реакции окисления СО кислородом в присутствии водорода на катализаторах CoO/CeO₂ и CuO/CoO/CeO₂ // Кинетика и катализ. — 2008. — Т. 49. — №5. — С. 713.
8. Benseradj F., Sadi F., Chater M. Hydrogen spillover studies on diluted Rh/Al₂O₃ catalyst // Appl. Catal. A. General. — 2000. — V. 228. — P. 135–144.

M. Ya. Bykhovskiy, O. V. Udalova, T. I. Khomenko, D. P. Shashkin,
M. D. Shibanova, and V. N. Korchak

Modification of Hydrogenation Catalysts Based on Cobalt and Nickel Oxides by Addition Ultra-Low Amounts of Platinum-Group Metals

A set of catalysts based on cobalt and nickel oxides supported on alumina and silica gel was synthesized. Catalytic activity of the samples was tested in reaction of isobutene hydrogenation in temperature range 40–120°C. NiO supported samples showed higher activity than CoO supported ones. It was estimated, that catalytic activity depends on the support nature.

Modification of the samples by Pt or Pd ions markedly increased their catalytic activity. Research on hydrogen surface diffusion from supported metallic phase to support surface did not reveal any remarkable spillover of hydrogen atoms. It was suggested that increase of activity by addition ultra-low amounts of Pt and Pd is due to ability of platinum-group metals to activate generation of hydrogen atoms. The latter reduce metal oxide and provide a high activity of metal phase at hydrogenation reaction.

Key words: surface catalysis, oxides, hydrogenation, isobutene.

Вниманию специалистов!

А. М. Данилов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

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

Книга адресована широкому кругу читателей.

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

Дегидрирование пропана в присутствии диоксида углерода на нанесенных металлооксидных катализаторах

Н. А. Гайдай, К. Есмаили, А. Б. Карпов
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В статье представлено сравнение работы металлооксидных катализаторов, приготовленных пропиткой силикагеля водными растворами нитратов галлия, железа и индия, в дегидрировании пропана в присутствии диоксида углерода. Изучено влияние содержания галлия на эффективность галлиевых катализаторов.

Ключевые слова: пропан, окислительное дегидрирование, диоксид углерода.

В условиях неуклонного роста потребности в лёгких олефинах, а также необходимости повышения эффективности переработки парафинов природного газа конверсия лёгких парафинов в олефины является перспективным направлением переработки природного газа. Большое внимание в последнее время уделяется изучению дегидрирования пропана и бутана в присутствии диоксида углерода, поскольку для этих процессов были получены высокие выходы олефинов. Однако данных о длительных испытаниях катализаторов, что особенно интересно с точки зрения перспективности промышленной реализации подобных процессов, в литературе мало. Кроме того, важным аспектом является сравнение работы катализаторов в сопоставимых условиях.

Ранее было показано, что эффективность нанесённых оксиднохромовых систем в дегидрировании лёгких парафинов сильно зависит от метода, условий приготовления и содержания хрома [1, 2]. Основными проблемами этих

катализаторов являются коксоотложение и снижение активности после длительной работы и реактивации.

В настоящей статье представлено сравнение работы металлооксидных катализаторов, приготовленных пропиткой силикагеля (SiO_2) водными растворами нитратов Ga, Fe и In, в дегидрировании пропана в присутствии CO_2 . Исследования проводились при атмосферном давлении, температуре 600°C и объёмной скорости исходной смеси 200 ч^{-1} . Исходная смесь имела следующий состав (в объёмных процентах) — C_3H_8 : CO_2 : $\text{N}_2 = 15$: 30 : 55 .

Результаты показывают, что по активности в конверсии пропана катализаторы составляют следующий ряд: $\text{Ga}(5\%)\text{O}_x/\text{SiO}_2 > \text{In}(5\%)\text{O}_x/\text{SiO}_2 > \text{Fe}(5\%)\text{O}_x/\text{SiO}_2$ (рис. 1).

При этом наблюдается очень низкий выход пропилена на индиевом катализаторе за счёт низкой селективности (рис. 2). Катализатор на основе оксида железа, напротив, работает стабильно с низкой активностью и высокой селек-

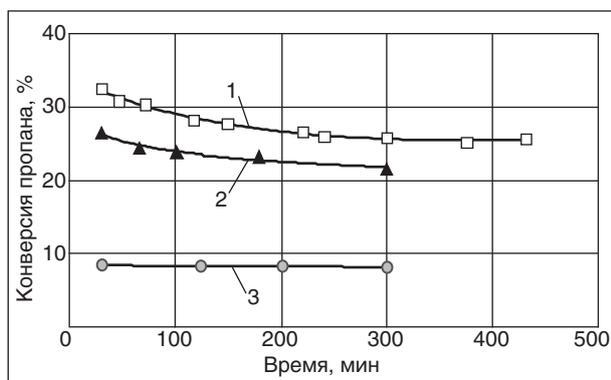


Рис. 1. Зависимости конверсии C_3H_8 при его дегидрировании в присутствии CO_2 на нанесенных металлооксидных катализаторах от времени работы: 1 — $\text{Ga}(5\%)\text{O}_x/\text{SiO}_2$; 2 — $\text{In}(5\%)\text{O}_x/\text{SiO}_2$; 3 — $\text{Fe}(5\%)\text{O}_x/\text{SiO}_2$

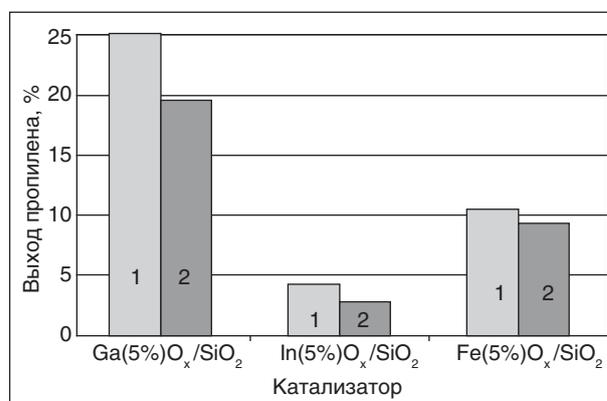


Рис. 2. Сравнение выхода C_3H_6 при дегидрировании C_3H_8 на нанесенных металлооксидных катализаторах: 1 и 2 — соответственно 30 и 300 мин работы

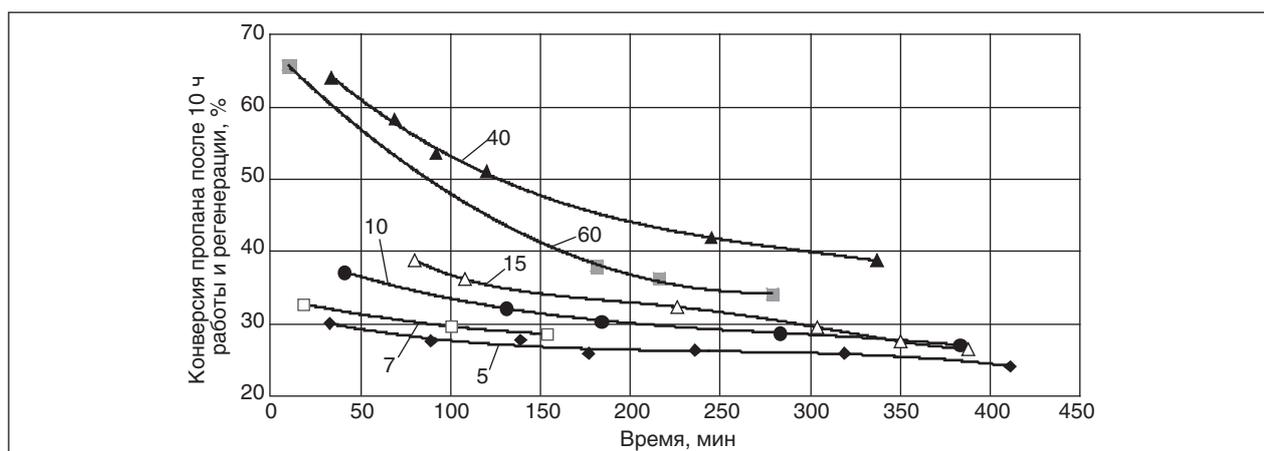


Рис. 3. Зависимость конверсии C_3H_8 от времени при дегидрировании на оксидногаллиевых катализаторах, нанесенных на силикагель, с различным содержанием галлия (%; см. цифры на кривых) после 10 ч работы и регенерации

тивностью по пропилену. Наилучшие результаты наблюдаются в случае $Ga(5\%)O_x/SiO_2$, который демонстрирует более 25% выхода пропилена.

Оксидногаллиевые системы достаточно часто применяются как катализаторы дегидрирования легких парафинов, хотя приводимые данные очень сильно различаются [3–6]. Поэтому на данном этапе работы мы изучили влияние содержания Ga на эффективность нанесенных галлиевых катализаторов в дегидрировании пропана в присутствии CO_2 . Содержание Ga изменялось в пределах 5–60% мас.

На рис. 3 показаны зависимости конверсии C_3H_8 от времени работы образцов. Видно, что наиболее активным катализатором является образец с содержанием Ga 40%. Дальнейшее увеличение содержания Ga приводит к снижению активности. Если сравнивать катализаторы

данной серии по эффективности получения C_3H_6 (рис. 4), то соотношение несколько меняется. Наибольший начальный выход демонстрирует образец с содержанием 15%, наименьший — с содержанием 60%. Кроме того, для катализаторов с содержанием Ga до 15% характерно значительное падение выхода пропилена в ходе работы. После 10 часов работы и реактивации соотношение между катализаторами по выходам C_3H_6 несколько меняется.

Наименьшую активность демонстрирует катализатор с содержанием Ga 5%. Все образцы, за исключением него и образца с содержанием Ga 15%, показывают рост начальной активности по выходу C_3H_6 . Наибольшей активностью по выходам C_3H_6 и олефинов в целом, как и на свежих системах, обладает катализатор с массовым со-

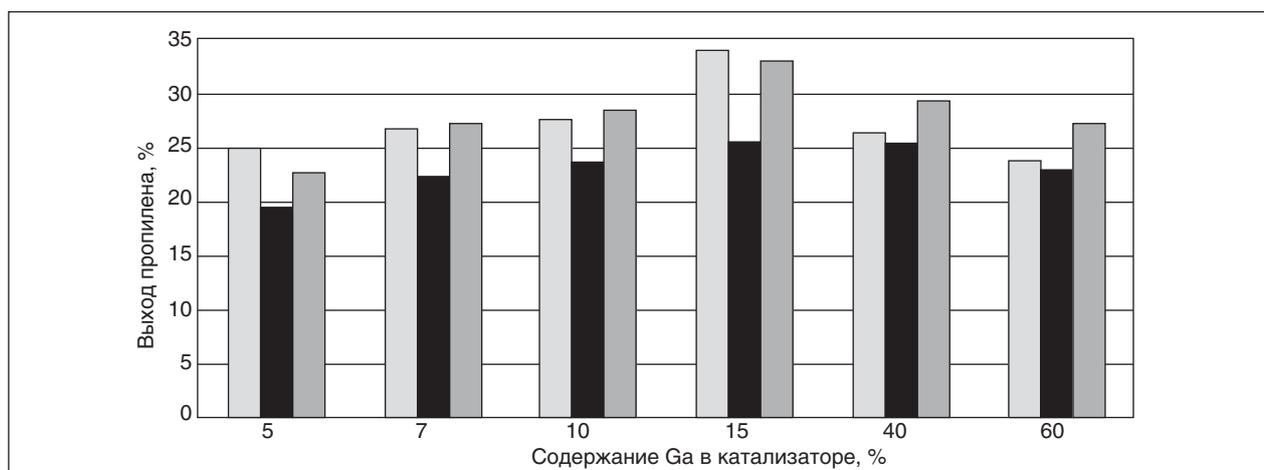


Рис. 4. Сравнение выхода C_3H_6 при дегидрировании C_3H_8 на свежеприготовленных (□, ■ — соответственно 30 и 300 мин работы) и после 10 ч работы и регенерации (□ — 30 мин работы) оксидногаллиевых катализаторах

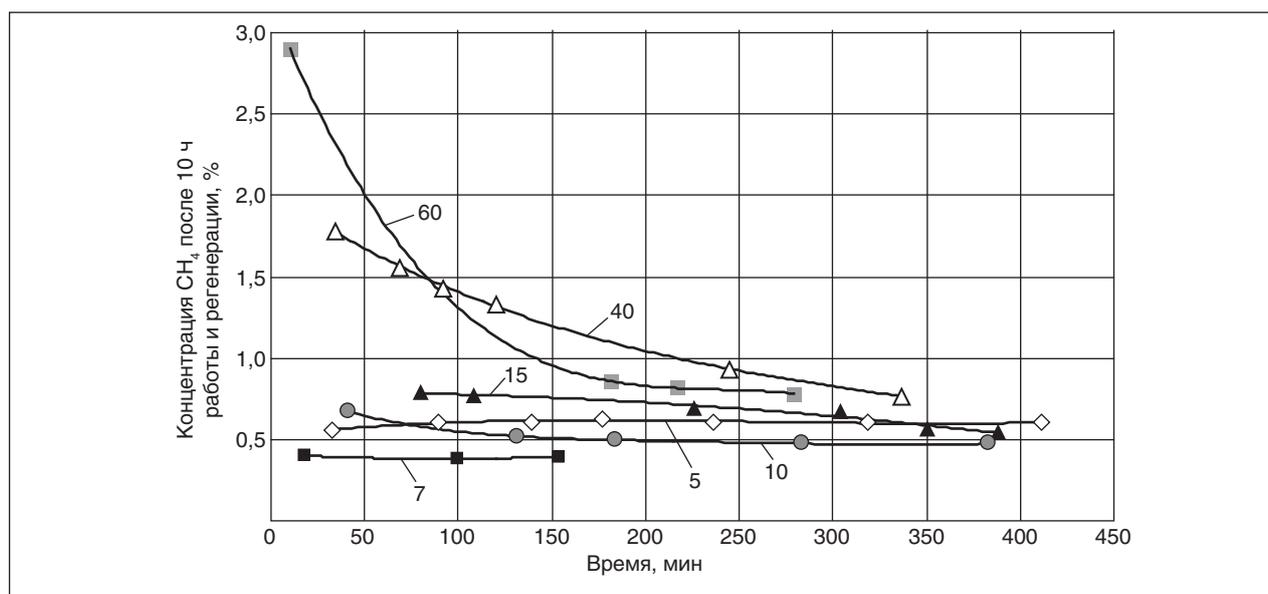


Рис. 5. Зависимость концентрации CH₄ от времени при дегидрировании C₃H₈ на оксидно-галлиевых катализаторах с различным содержанием Ga (%; см. цифры на кривых) после 10 ч работы и регенерации

держанием Ga 15% (выход C₃H₆ — 33%, выход олефинов — 37%).

На рис. 5 представлены зависимости изменения концентрации CH₄ при работе катализаторов после регенерации.

Видно, что при высоких содержаниях Ga (40, 60%) метанирование заметно выше, особенно в начальный момент работы. При таких высоких содержаниях Ga вся поверхность катализатора представляет собой оксидногаллиевую фазу, носитель в процессе практически не принимает участия, т. е. чистая оксидногаллиевая фаза способствует протеканию реакций крекинга.

Таким образом, оксидногаллиевые катализаторы проявляют значительную активность в дегидрировании, отличаясь от оксиднохромовых

необходимостью использования высоких содержаний активного металла. Это может негативно сказываться на стабильности катализаторов. В то же время оксидногаллиевые системы положительно выделяются низкой активностью в гидрировании олефинов. Катализаторы на основе Fe и In не показали высоких результатов, тем не менее они имеют особенности: в случае железа — это стабильность и высокая селективность по пропилену, в случае индия — низкая селективность по олефинам при сравнительно высокой конверсии, очевидно, за счёт активного коксообразования.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-01106-а) и Программы РАН №1

Литература

1. Agafonov Yu. A., Gaidai N. A. et al. EuropaCat-IX, Саламанка, Испания. 30 августа — 4 сентября 2009.
2. Lapidus A. L., Agafonov Yu. A. et al. DGMK-2010, Берлин, Германия. 4–6 октября 2010.
3. Michorczyk P., Ogonowski J. // Applied Catalysis A: General 251. — 2003. — P. 425–433.
4. Nakagava K., Okamura M., Ikenaga N. et al. // Chem. Commun. — 1998. — P. 1025.
5. Takahara I., Saito M., Inaba M. et al. // Catalysis Letters. — 1004. — V. 96. — N. 1–2.
6. Zhenhao Shen, Jian Liu, Hualong Xu et al. // Applied Catalysis A: General 356. — 2009. — P. 148–153.

N. A. Gayday, K. Yesmaili, and A. B. Karpov

Propane Dehydrogenation in Presence of Carbon Dioxide at Supported Metal Oxide Catalysts

In the present work deals with a comparison of metal oxide catalysts performance, which are prepared by impregnation of silica gel with aqueous solutions of Ga, Fe and In nitrates, at the process of propane dehydrogenation in presence of CO₂. The effect of Ga content on the efficiency of gallium catalysts is investigated.

Key words: propane, oxidative dehydrogenation, carbon dioxide.

Механизм действия присадок в дизельных топливах

Хуман Занд, С. Т. Башкатова, В. А. Винокуров
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

В статье представлены экспериментальные данные, доказывающие, что механизм действия присадок различного функционального назначения в дизельных топливах (ДТ) — единый, и ответственными за него являются межмолекулярные взаимодействия, возникающие в топливной дисперсной системе (ТДС). Экспериментально доказано, что все исследованные присадки способствовали повышению стабильности ТДС, что позволяет рассматривать механизм действия присадок различного функционального назначения в ДТ по аналогии с механизмом действия ПАВ в классических дисперсных системах.

Ключевые слова: присадки, механизм действия присадок, межмолекулярные взаимодействия, топливные дисперсные системы, дизельные топлива.

Механизм действия присадок в топливных дисперсных системах (ТДС) занимает умы исследователей более 80 лет. Однако конкретных экспериментальных доказательств, свидетельствующих в пользу того, или иного механизма, до настоящего времени не существует. Следует отметить, что наиболее глубоко изучен механизм действия депрессорных присадок в ТДС [1–5].

Среди ТДС в настоящее время широкое применение у потребителей находят дизельные топлива (ДТ), которые обеспечивают работу дизельных двигателей (ДД). В России качество ДТ, ГОСТ 305–82, уступает качеству ДТ, выпускаемых в странах ЕС по EN 590. Одним из способов повышения качества ДТ является введение в них присадок различного функционального назначения. Так, например, повысить цетановое число (ЦЧ) ДТ позволяют цетаноповышающие присадки; улучшить низкотемпературные свойства ДТ, то есть понизить его температуры застывания, помутнения, предельную температуру фильтруемости, дают возможность депрессоры; улучшить противоизносные свойства (смазывающую способность), особенно малосернистых ДТ, — противоизносные присадки, и, безусловно, особый интерес представляют многофункциональные присадки, позволяющие улучшить качество ДТ одновременно по нескольким показателям. Понятно, что для направленной разработки различных присадок, и особенно многофункциональных, необходимо иметь четкие представления о механизме их действия в ДТ, которые до настоящего времени, к сожалению, отсутствуют.

Цель настоящей работы — на основании анализа литературных данных и экспериментальных результатов, полученных авторами данной работы, сформулировать обобщенный механизм действия присадок в ДТ. Для осуществления поставленной цели были исследованы присадки для ДТ: повышающие ЦЧ (ЭГН), депрессоры

(АМА-АН), диспергаторы (А), противоизносные (СМ-1), антидымные (АССа) и многофункциональные (К-1, К-2 и К-3).

Присадки, повышающие ЦЧ ДТ, выполняют функцию инициаторов горения топливно-воздушной смеси (ТВС). Они, как правило, повышают скорость горения ДТ и изменяют его компонентный состав. Для объяснения механизма горения ТВС в 1935 г. была предложена гидропероксидная теория горения углеводородов (УГ). Согласно этой теории, горение — это цепной процесс, который включает в себя все характерные для него стадии:

- образования активных радикалов R^* ;
- продолжения цепи, в результате чего происходит образование пероксидных радикалов ROO^* и гидропероксидов $ROOH$;
- разветвления цепи путем распада молекул гидропероксидов на радикал RO^* и радикал HO^* .

Понимая, что процесс горения ТВС состоит из множества стадий, регулировать его можно путем подбора ДТ определенного фракционного и УГ состава и соответствующих присадок. В качестве цетаноповышающих присадок обычно используют пероксиды и нитросоединения, способные при высоких температурах образовывать свободные радикалы и инициировать окисление ДТ по радикально-цепному механизму.

Механизм действия депрессорных присадок в ДТ интересует исследователей более 70 лет. Были высказаны предположения, согласно которым депрессоры в ДТ могут работать по одному из двух механизмов. Сторонники адсорбционного механизма (Т. П. Жузе и др.) полагали, что депрессоры должны адсорбироваться поверхностью *n*-парафинов, кристаллизующихся из ДТ при понижении температуры, и тем самым препятствовать их агрегированию в крупные кристаллы. В результате ДТ с депрессором застывает при более низких температурах [1].

Механизм сокристаллизации, сторонниками которого в России являлись Н. И. Черножуков и др., предусматривал влияние депрессора на поверхность и на объем пакетов *n*-парафинов [1]. При поверхностном действии депрессор является центром кристаллизации, на котором происходит сокристаллизация присадки с *n*-парафинами. При объемном действии присадки образуются молекулами *n*-парафинов смешанные кристаллы. Согласно теории сокристаллизации, молекулы присадки-депрессора способны входить в состав растущих кристаллов *n*-парафинов из-за наличия в молекуле присадки УГ радикалов, длина которых соизмерима с длиной молекул твердых (длинноцепочечных) *n*-парафинов.

В качестве депрессоров обычно используют сополимеры этилена с винилацетатом (ЭВА) и сополимеры высших эфиров акриловой или метакриловой кислот, например, с акрилонитрилом (АМА-АН) [1]. Известно, что свойства растворов полимеров существенно зависят от конформации полимерных цепей в том или ином растворителе. Растворитель, в котором находится полимер или происходит его синтез, взаимодействует с ним, причем межмолекулярные силы, возникающие при таком взаимодействии (ММВ), влекут за собой образование новых структур, таких как, например, комплексы с переносом заряда (КПЗ). Такие же процессы происходят и при растворении полимеров в ДТ. Очевидно, что эффективность депрессора будет зависеть как от состава ДТ-растворителя, так и от структуры присадки. Таким образом, для получения эффективного депрессора необходимо осуществлять направ-

ленный синтез полимера, для которого ДТ будет «хорошим» растворителем.

Следует отметить, что до настоящего времени не получены ответы на основные вопросы, которые, на наш взгляд, помогли бы сформулировать основные положения механизма действия депрессоров в ДТ:

- почему, например, ЭВА может понижать температуру застывания и предельную температуру фильтруемости ДТ, но не влияет на температуру помутнения;
- почему АМА-АН способны понижать наряду с температурой застывания и предельной температурой фильтруемости еще и температуру помутнения, но только в зимних сортах ДТ;
- почему и каким образом состав ДТ влияет на эффективность действия депрессоров различной химической структуры?

В настоящей работе мы подошли к получению ответов на эти вопросы с двух основных позиций.

Учитывая ранее опубликованные данные, однозначно доказывающие, что между УГ ДТ и депрессорами существуют ММВ, приводящие к образованию КПЗ, нами также были исследованы подобные взаимодействия [5].

В настоящей работе механизм действия депрессоров в ДТ был рассмотрен с позиций классической коллоидной химии, учитывая, что ДТ — ТДС, а депрессор — полимерный ПАВ [6–7].

Методом УФ-спектроскопии (рис. 1) нами экспериментально доказано, что между депрессорами ЭВА или АМА-АН и УГ ДТ различных

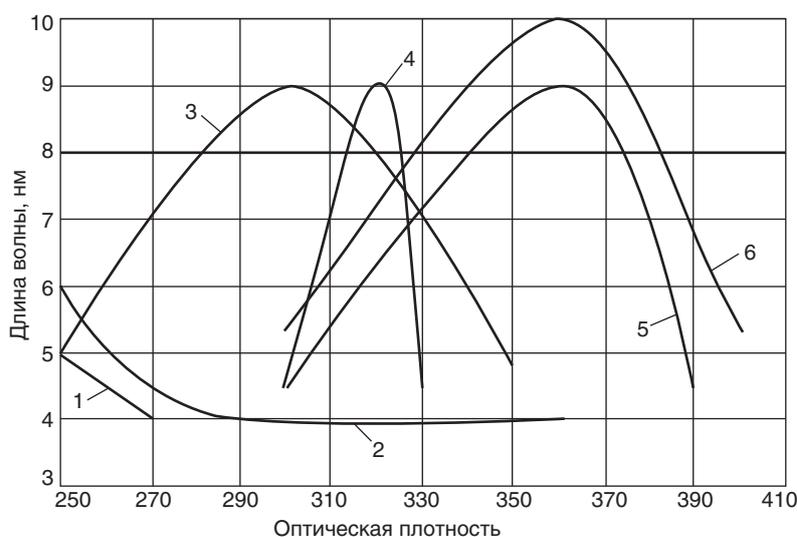


Рис. 1. УФ-спектры: 1 — ЭВА в ДТ, АМА-АН; 2 — ДТ «Л», «З-35», «ГШЗ»; 3 — ЭВА в ДТ «З-35» и ДТ «ГШЗ»; 4 — ЭВА в ДТ «Л»; 5 — АМА-АН в ДТ «Л»; 6 — АМА-АН в ДТ «З-35» и ДТ «ГШЗ»

марок («Л», «З–35» и «ГШЗ») существуют ММВ, приводящие к образованию КПЗ, о чем свидетельствует появление новых полос поглощения в видимой области спектра растворов депрессоров в ДТ, отсутствующих в спектрах отдельных компонентов. Следует отметить, что достаточно сильные ММВ возникают между депрессорами АМА-АН и ДТ «Л» (появление новой полосы поглощения наблюдается в области 360 нм). Что касается зимних сортов ДТ, «З–35» и «ГШЗ», то в них ММВ проявляются слабее, о чем свидетельствует сдвиг полосы поглощения в области более коротких длин волн (340 нм). Более слабые ММВ в ДТ «Л» проявляют ЭВА (появление новой полосы поглощения наблюдается в области 320 нм), причем при переходе к зимним сортам ДТ, «З–35» и «ГШЗ», ММВ становятся еще слабее (новая полоса поглощения появляется при 300 нм). На наш взгляд, причиной более сильных ММВ в ДТ «Л» является их большая полярность, обусловленная наличием в их составе смол и асфальтенов. В то же время более сильные ММВ, проявляющиеся в растворе АМА-АН в ДТ, по сравнению с раствором ЭВА в ДТ, тоже связаны, на наш взгляд, с большей, по сравнению с ЭВА, полярностью АМА-АН.

Механизм действия смазывающей (противоизносной) присадки можно представить, исходя из адсорбционной теории.

Согласно теории адсорбции, например, кислоты, которые часто используют в качестве противоизносных присадок, проявляют свойства ПАВ, в то же время поверхность ДД может быть, либо металлической, либо покрытой пленкой из оксидов металлов. Такая поверхность легко адсорбирует присадку — ПАВ, образуя как бы «частокол» на поверхности ДД, и при работе ДД трение будет осуществляться уже между «частоколами», что, естественно, уменьшит износ металла.

Согласно другой теории, дефекты, которые всегда существуют на поверхности ДД, заполняются комплексами, в состав которых входит присадка, и благодаря этому прочность поверхностных слоев возрастает, что при трении приводит к снижению износа металла.

Синергизм, проявляемый разработанными нами композиционными многофункциональными присадками (К) в ДТ различного УГ и фракционного состава, позволяет предполагать, что основной вклад в механизм действия присадок «К» вносят свойства и структура присадок и УГ ДТ.

Обобщив накопленные к настоящему времени экспериментальные результаты, мы попыта-

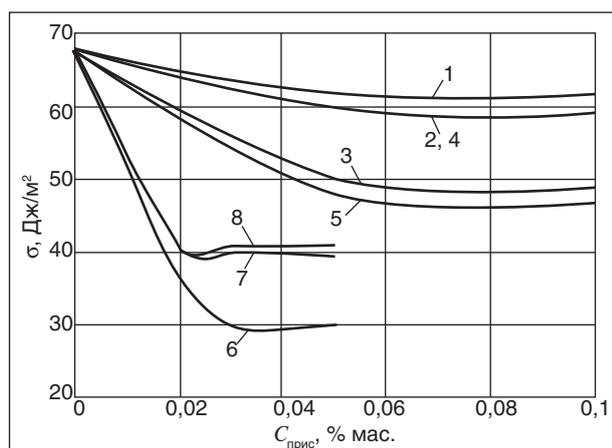
лись представить механизм действия различных присадок, в том числе и многофункциональных, в ДТ как единый и рассмотреть его с позиций классической коллоидной химии. Проанализировав структуру различных присадок, можно утверждать, что присадки любого функционального назначения обладают свойствами ПАВ. Известно, что ПАВы — это такие вещества, молекулы которых состоят из двух частей: полярной, обычно содержащей гетероатомы, и неполярной — УГ [6–7]. С другой стороны, ДТ, как известно, являются ТДС. Приняв эти основные положения, можно представить механизм действия присадок в ДТ как классический механизм действия ПАВ в дисперсных системах, согласно которому ПАВы стабилизируют дисперсные системы, о чем свидетельствует понижение в их присутствии поверхностного натяжения (σ) на границе раздела фаз.

В таблице представлена зависимость σ на границе раздела фаз воздух — ДТ от концентрации исследованных присадок ($C_{\text{прис}}$) в ДТ. Из данных таблицы следует, что все исследованные присадки понижали значение σ , но многофункциональные присадки (К) в большей степени, чем монофункциональные.

Из результатов, представленных в таблице и на рис. 2, видно, что значения σ зависят от $C_{\text{прис}}$ и ее природы, уменьшаясь с повышением $C_{\text{прис}}$ и при переходе к присадкам, обладающим более ярко выраженными свойствами ПАВ.

Зависимость поверхностного натяжения (σ) на границе раздела фаз воздух — ДТ от природы и концентрации ($C_{\text{прис}}$) присадок в ДТ

№ п.п	Марка присадки	$C_{\text{прис}}$ % мас.	σ , Дж/м ²	$\Delta\sigma$, Дж/м ²
1	—	0	66,93	—
2	ЭГН	0,05	63,50	3,43
3	ЭГН	0,10	63,00	3,93
4	А	0,05	60,00	6,93
5	А	0,10	59,40	7,53
6	АМА-АН	0,05	50,21	16,72
7	АМА-АН	0,10	49,20	17,73
8	АССа	0,05	60,00	6,93
9	АССа	0,10	59,00	7,93
10	СМ-1	0,01	51,40	15,53
11	СМ-1	0,05	49,00	17,93
12	К-1	0,02	36,90	30,03
13	К-1	0,03	31,73	35,20
14	К-2	0,02	41,34	25,59
15	К-2	0,03	40,52	26,41
16	К-3	0,02	40,88	26,05
17	К-3	0,03	40,00	26,93



Влияние концентрации присадок различной химической природы на поверхностное натяжение ТДС: 1 — ЭГН; 2 — А; 3 — АМА-АН; 4 — АССа; 5 — СМ-1; 6 — К-1; 7 — К-2; 8 — К-3

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные убедительно доказали, что механизм действия присадок любого функционального назначения — единый, и в основе этого механизма лежит способность присадок, обладающих свойствами ПАВ, повышать стабильность ТДС. Вероятно, в результате адсорбции присадки — ПАВ на границе раздела фаз ТДС она ориентируется своей полярной частью в сторону полярной фазы ТДС, а неполярной, углеводородной, частью — в сторону неполярной фазы ТДС. Следствием этого является понижение значений σ , что однозначно свидетельствует о повышении стабильности ТДС. На наш взгляд, чем большую стабильность ТДС обеспечивает та или иная присадка, тем большую эффективность эта присадка проявляет в ДТ, улучшая его качество.

Литература

1. Башкатова С. Т. Присадки к дизельным топливам. — М.: Химия, 1994. — 256 с.
2. Туманян Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — М.: Техника, 2000. — 336 с.
3. Данилов А. М. Введение в химмотологию. — М.: Техника, 2003. — 464 с.
4. Гришина И. Н. Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. — М.: Нефть и газ, 2007. — 230 с.
5. Башкатова С. Т., Гришина И. Н., Попова О. В., Винокуров В. А. Межмолекулярные взаимодействия и механизм действия присадок в топливной дисперсной системе. — М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2011. — 45 с.
6. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Альянс, 2004. — 464 с.
7. Башкатова С. Т., Винокуров В. А. — Поверхностные явления и дисперсные системы в нефтегазовых технологиях. — М.: Нефть и газ, 2005, — 103 с.

Khuman Zand, S. T. Bashkatova, and V. A. Vinokurov

Mechanism of Additives Performance in Diesel Fuel

The article presents experimental data, which prove the unique mechanism of different functionality additives performance in diesel fuels, and also establish, that intermolecular interactions, which take place in fuel disperse system, are responsible for mechanism of additive performance. It was shown by experiments, that the investigated additives promoted fuel disperse system stability. This fact makes it possible to consider mechanism of different functionality additives performance in diesel fuels by analogy with mechanism of surfactants performance in conventional disperse systems.

Key words: additives, mechanism of additive performance, intermolecular interactions, fuel disperse system, diesel fuel.

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.

Перспективы повышения эффективности водоизоляционных работ в газовых скважинах

С. К. Ахмедсафин, С. А. Кирсанов, В. Н. Хлебников, П. М. Зобов
ООО «Газпром добыча Ямбург»,
ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

Предложен гидрофобизирующий состав для проведения водоизоляционных работ в газовых скважинах на основе легколетучего углеводородного растворителя. Представлены результаты исследований, проведенных на физических моделях пласта, подтверждающие его эффективность и селективность воздействия на обводненный интервал.

Ключевые слова: добыча газа, селективная водоизоляция.

Для проведения водоизоляционных работ предложено большое количество реагентов и композиций. Особенно обширен опыт применения водоизолирующих составов в нефтяной промышленности России. Опыт применения водоизолирующих составов в нефтяной промышленности изложен и обобщен в работах [1–3]. Наиболее перспективным способом борьбы с поступлением воды в газовую или нефтяную скважину является селективная водоизоляция. Осуществить селективную водоизоляцию возможно, если выполняется хоть одно из нижеперечисленных условий: водоизоляционный состав поступает практически только в насыщенные водой интервалы; тампонажная водоизолирующая масса образуется практически только в водонасыщенных интервалах; водоизоляционный состав или тампонажная водоизоляционная масса легко удаляется нефтью или газом и не размывается водой. Подобрать такие материалы достаточно сложно, поэтому реально методов селективной водоизоляции предложено немного. Характерно, что в большинстве работ не различают селективную водоизоляцию и описывают просто способы водоизоляции. Например, в подробном обзоре «Анализ литературных и патентных источников по технологиям селективной изоляции воды и ликвидации заколонных перетоков» [2] описаны в основном способы и реагенты для создания изоляционных экранов, а не методы, соответствующие требованиям селективной водоизоляции.

Согласно представлениям физики пласта изменение смачиваемости (гидрофобизация) гидрофильной породы пласта позволит замедлить подъем воды в призабойной зоне газового пласта. В патенте [4] для гидрофобизации ПЗП газовых и газоконденсатных скважин рекомендуется использовать отработанные углеводороды. В качестве гидрофобизатора также рекомендуются кремнийорганические соединения [5]

(продукты 119–204, ВТС-2, Экстракт -700 и др.) [6–8]. Для того чтобы метод водоизоляции был эффективным, закачиваемый в ПЗП состав должен не влиять на проницаемость для газа газонасыщенных пропластков и уменьшать проницаемость для воды обводнившихся пропластков. Кроме того, желательно, чтобы гидрофобизирующий состав при закачке в большей степени поступал в обводненные интервалы, а не в газонасыщенные зоны пласта. Основная идея настоящей работы заключалась в использовании растворов гидрофобизаторов в легколетучих растворителях. Действительно, можно достичь удаления водоизоляционного состава (жидкости) из продуктивных газонасыщенных пластов, если использовать низкокипящий растворитель, парциальное давление компонентов которого в добываемом газе ниже равновесного давления при пластовой температуре. Данный подход наиболее перспективен для сеноманских газовых залежей, содержащих практически чистый метан.

Для исследования были использованы составы, содержащие гидрофобизатор АБР (ОАО «Химеко-Ганг» ТУ 2483–081–17197708-03), топочный мазут М100 и маловязкий легколетучий углеводородный растворитель (петролейный эфир (ПЭ), стабильный конденсат (СК) и легкий дистиллят газового конденсата (ДГКЛ)). Для экспериментов использовали насыпные пористые среды из керна продуктивных горизонтов сеноманского пласта, которые насыщали моделью воды сеноманского горизонта (плотность 1012 кг/м³). Часть насыщенных водой моделей пласта использовали для моделирования газонасыщенных пористых сред. Для этого через модель пласта продували воздух при постоянном перепаде давления (0,05 МПа). Модель располагали вертикально, а газ (воздух) подавался сверху. Периодически направление потока газа меняли (переворачивали модель), что обеспечивало

более равномерное распределение остаточной воды по пористой среде. Двухслойные модели пласта состояли из газо- и водонасыщенных пропластков.

Методика фильтрационных экспериментов

В горизонтально расположенные газо- и водонасыщенные модели пласта закачивали растворы композиции и оставляли в покое на срок не менее 12 ч. Через водонасыщенные модели пласта фильтровали воду для определения влияния раствора гидрофобизатора на проницаемость пористой среды по воде. В газонасыщенные модели после закачки композиции подавали газ (воздух) сверху в вертикально расположенные модели пласта при постоянном перепаде давления (0,05 МПа). Направление закачки раствора гидрофобизатора и направление движения воды и газа всегда было противоположным (композицию закачивали через выход моделей пласта). Фильтрацию жидкостей проводили при постоянной скорости около 3 м/сут, температура эксперимента составляла 20–22°C.

Для характеристики действия раствора гидрофобизатора использовали следующие показатели.

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

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

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

В случае установившейся фильтрации

$$R_{\text{ост}} = k_1/k_2,$$

где $R_{\text{ост}}$ — остаточный фактор сопротивления; k_1 и k_2 — соответственно, проницаемость по воде модели пласта до и после закачки композиции.

Максимальный фактор сопротивления ($R_{\text{макс}}$) и $R_{\text{ост}}$ характеризуют, соответственно, максимальную и установившуюся степень снижения проницаемости пористой среды для воды.

Степень водоизоляции ($A, \%$) для характеристики уровня снижения поступления воды в результате действия композиции

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

Степень восстановления проницаемости по газу ($B, \%$) газонасыщенных пористых сред

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

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

Для определения селективности закачивания композиции в опытах на двухслойной модели пласта использовали отношение объема жидкости, фильтрующейся через водонасыщенный пропласток, к объему жидкости, фильтрующейся через газонасыщенный пропласток ($Q_{\text{вода}}/Q_{\text{газ}}$).

Время 100%-ного восстановления проницаемости по газу газонасыщенных пористых сред ($t_{100\%}$) оценивали по динамикам восстановления проницаемости пористых сред.

По результатам опытов определено влияние углеводородного раствора гидрофобизатора на проницаемость водонасыщенных пористых сред для воды. Закачка углеводородной жидкости (ПЭ и растворов гидрофобизатора в ПЭ) в водонасыщенную гидрофильную пористую среду сопровождается небольшим ростом перепада давления и фактора сопротивления (рис. 1, табл. 1). После перехода на закачку воды (после композиции) перепад давления и фактор сопротивления продолжают увеличиваться и достигают максимальных значений, после чего снижаются. Однако начальная проницаемость по воде не восстанавливается, и чем выше концентрации гидрофобизатора, тем выше факторы остаточного сопротивления (см. табл. 1). Закачка ПЭ обеспечивает степень водоизоляции, равную 62,5%, что недостаточно для значительного сокращения поступления воды в ствол скважины. Растворы гидрофобизатора с концентрацией 25 г/л и выше показывают значительно более высокий водоизолирующий эффект ($A = 82,1-97,2\%$).

Максимальные и остаточные факторы сопротивления экспоненциально зависят от концентрации гидрофобизатора (рис. 2). Столь сильное влияние концентрации гидрофобизатора на факторы сопротивления указывает на изменение смачиваемости пористой среды (с гидрофильной на гидрофобную) и, как следствие этого, значительное снижение фазовой проницаемости для воды. Проницаемость пористой среды не оказывает существенного влияния на результаты закачки композиции. Изменение проницаемости пористой среды с 0,261 до 1,55 мкм², (т. е. почти в 6 раз) не сопровождается заметным изменением степени водоизоляции (82,1–86,8%), максимальных и остаточных факторов сопротивления (см. табл. 1).

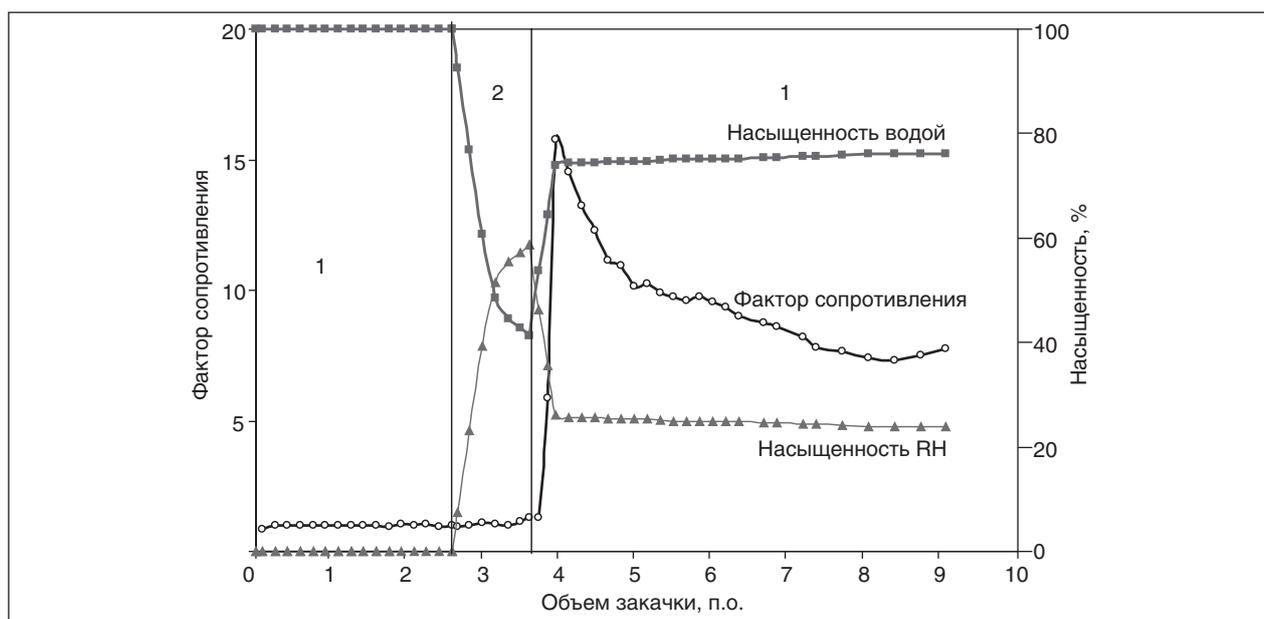


Рис. 1. Динамика фильтрации в опыте 8: 1 — фильтрация воды, 2 — закачка раствора 25 г/л гидрофобизатора в ПЭ

Влияние углеводородного раствора гидрофобизатора на проницаемость газонасыщенных пористых сред по газу

Закачка ПЭ и растворов гидрофобизатора происходит обычно при небольшом росте перепада давления (рис. 3, табл. 2). Последующее после этого выдувание раствора гидрофобизатора газом и восстановление исходной проницаемости пористой среды для газа происходили достаточно быстро (рис. 4, табл. 2). При этом степень восстановления проницаемости в большинстве экспериментов выше 100% (т. е. проницаемость для газа увеличивается по сравнению с проницаемостью до закачки композиции) и практически не зависит от концентрации Нефтенола АБР

(см. табл. 2). Разборка моделей показала, что в результате продувки ПЭ испаряется полностью. Закачивание композиции в пористую среду и последующее продувание воздухом сопровождается уменьшением водонасыщенности пористых сред, что и объясняет рост проницаемости пористых сред для газа. Результаты опытов 10 и 12 показывают, что чем выше исходная водонасыщенность, тем в большей степени происходит увеличение проницаемости пористой среды для газа в результате закачивания гидрофобизирующего состава. Изменение смачиваемости породы под действием гидрофобизатора подавляет капиллярные силы, удерживающие воду в капиллярах и на поверхности песка, что облегчает испарение воды.

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

Опыт	Проницаемость по газу, мкм ²	Концентрация гидрофобизатора, г/л растворителя	Фактор сопротивления (при закачке композиции)		Фактор сопротивления (при фильтрации воды после композиции)		Степень водоизоляции, %
			максимальный	после прокачки 1 п.о. композиции	максимальный	остаточный	
Гидрофобизирующий состав – раствор АБР в ПЭ							
4	0,466	0	1,46	1,12	2,85	2,67	62,5
7	0,662	5	1,46	1,0	2,83	2,06	51
15	0,261	25	1,17	1,17	10,9	5,6	82,1
8	0,615	25	1,30	1,30	15,8	7,6	86,8
11	1,55	25	0,96	0,96	14,5	5,7	82,5
6	0,490	52,6	1,9	1,9	68	35,4	97,2
Гидрофобизирующий состав — раствор АБР в смеси мазута М100 (20% об.) и ПЭ (80% об.)							
39	0,770	25	1,56	1,12	42,5	24	95,8

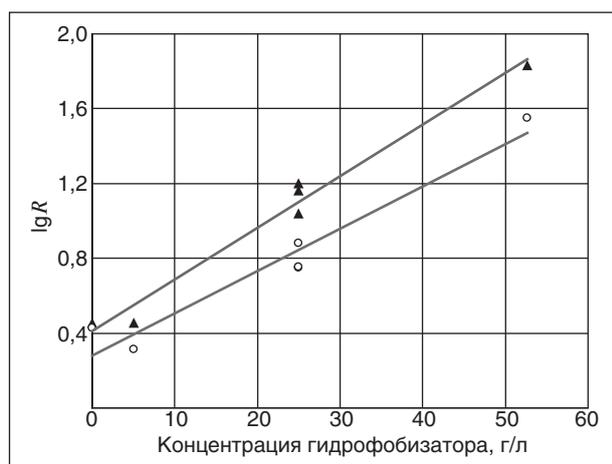


Рис. 2. Зависимость факторов сопротивления от концентрации гидрофобизатора:
▲ — $lg R_{\max}$; ○ — $lg R_{\text{ост}}$

Моделирование процесса закачивания раствора гидрофобизатора с помощью двухслойной модели пласта

Проведенное исследование показало, что раствор гидрофобизатора способен значительно снижать проницаемость водонасыщенных пористых сред для воды и увеличивать проницаемость газонасыщенных пористых сред для газа, т. е. обладает способностью к селективной водоизоляции. Однако необходимо проверить «селективность» при закачке композиции, т. е. способность раствора гидрофобизатора фильтроваться в различные по насыщенности пористые среды. Для оценки «фильтрационной» селективности раствора гидрофобизатора и чистого растворителя проведены опыты с использованием двухслойных моделей пласта из

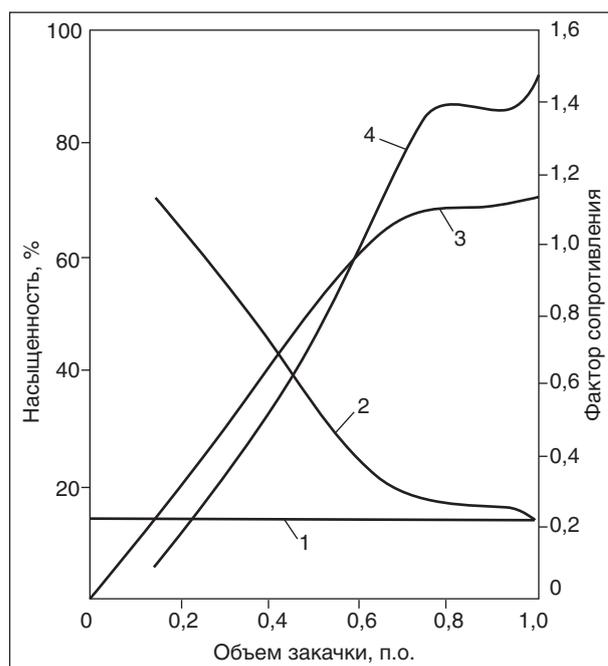


Рис. 3. Динамика закачки 50 г/л раствора гидрофобизатора в газонасыщенную пористую среду (опыт 20): 1, 2, 3 — соответственно, насыщенность газом, водой и раствором АБР в петролейном эфире; 4 — R

газо- и водонасыщенных пропластков. Проведенные эксперименты на двухслойных моделях пласта показали следующее. При объеме закачки более 0,3 п.о. раствор гидрофобизатора в большей степени поступает в водонасыщенный пропласток, чем в газонасыщенный пропласток. После прокачки 0,91–0,99 п.о. композиции текущее отношение $Q_{\text{вода}}/Q_{\text{газ}}$ достигает значений 5,22–5,26, что указывает на высокую селективность при закачивании композиции.

Табл. 2. Влияние состава композиции на степень восстановления проницаемости пористых сред по газу (объем закачки композиции – 1 п.о.)

Опыт	Концентрация гидрофобизатора, г/л	Фактор сопротивления (при закачке композиции)		Проницаемость по газу, мкм ²		Водонасыщенность, %		Степень восстановления проницаемости, %
		максимальный	после прокачки 1 п.о. раствора	абсолютная	с остаточной водой	до воздействия	после воздействия (оценка)	
Гидрофобизирующий состав – раствор АБР в ПЭ								
9	0	0,94	0,94	0,792	0,677	29,6	26	111
12	25	1,72	1,67	0,299	0,216	36,6	26	131
16	25	1,93	1,61	0,516	0,416	27,7	26	99,3
10	25	1,02	1,02	1,54	1,47	11,6	1	103
20	50	1,46	1,46	0,967	0,916	14,5	9	121
Гидрофобизирующий состав — раствор АБР в смеси мазута М100 (20 об.%) и ПЭ (80 об.%)								
35	50	2,67	2,60	0,269	0,172	38,4	21	121
36	25	3,00	2,94	0,343	0,231	38,7	22	139
41	25	2,72	2,48	1,49	1,40	23,2	13	100

Гидрофобизирующий состав с добавкой гидрофобизатора-пленкообразователя

Состав из гидрофобизатора АБР и легколетучего углеводородного растворителя не позволяет полностью решить проблемы водоизоляции в газовых скважинах. Состав содержит достаточно высокую концентрацию дорогостоящего реагента гидрофобизатора АБР и не способствует укреплению ПЗП, т. е. не позволяет бороться с таким следствием подтягивания конуса воды как вынос песка и осыпание призабойной зоны пласта сеноманского горизонта.

Причина выноса песка заключается в действии расклинивающего давления смачивающей жидкости (воды). Гидрофобизатор, делая породу гидрофобной, препятствует возникновению расклинивающего давления. Однако гидрофобизатор АБР растворим в воде и поэтому может быть смыт с поверхности песчаника. Усилить гидрофобный эффект можно, включив в состав композиции гидрофобизатор-пленкообразователь, нерастворимый в воде.

В качестве гидрофобизатора-пленкообразователя был выбран топочный мазут М100, содержащий в своем составе тяжелые поверхностно-активные компоненты нефти (асфальтены, смолы и высококипящие фракции углеводородов). Предполагается, что после испарения легколетучего растворителя вязкий мазут будет отлагаться на гидрофобизированной поверхности песка, дополнительно склеивая частицы песка между собой. В водонасыщенных (обводненных) пропластках мазут будет способствовать росту степени водоизоляции.

В первой серии экспериментов (опыты 35, 36 и 41) исследовали влияние состава на основе гидрофобизатора АБР, мазута М100 и ПЭ на проницаемость по газу газонасыщенных пористых сред (с остаточной водой). Закачка композиции на основе гидрофобизатора АБР, мазута М100 и ПЭ происходит без значительного роста перепадов давления (см. табл. 2). Факторы сопротивления (по сравнению с фильтрацией воды на первом этапе опытов) составляют 2,48–2,85, что несколько выше, чем при закачке состава «АБР + ПЭ». Как и в случае гидрофобизирующего состава «АБР + ПЭ», восстановление проницаемости по газу после закачивания композиции на основе АБР и мазута происходит достаточно быстро и полно, несмотря на высокое содержание в закачиваемом составе мазута (20 %) (см. табл. 2).

В случае относительно низкопроницаемых пористых сред (опыты 35 и 36) степень восстановления проницаемости заметно превосходит

100% (121–139%), что объясняется испарением в газовый поток значительной части погребенной воды. Состав на основе гидрофобизатора АБР, топочного мазута и легкоиспаряющегося органического растворителя не снижает проницаемость пористых сред по газу (несмотря на высокое содержание тяжелого компонента), а в случае высокого содержания в пористой среде воды повышает проницаемость по газу за счет удаления до 55–57% погребенной воды. В опыте 39 исследовали водоизоляционный состав «АБР + мазут М100 + ПЭ». Данные табл. 1 показывают, что в результате закачивания состава проницаемость пористой среды по воде значительно снизилась (максимальный и остаточный факторы сопротивления составили 42,5 и 24, соответственно), что значительно выше, чем в случае закачивания состава «АБР + ПЭ» при той же концентрации гидрофобизатора АБР (25 г/л).

Таким образом, введение в состав композиции мазута значительно усиливает водоизолирующие характеристики композиции. Исследование селективности закачки состава на основе «гидрофобизатор АБР + мазут М100+ПЭ» исследовали по выше описанной методике с использованием двухслойной модели пласта из газо- и водонасыщенных пропластков. Было установлено, что после прокачки 0,78–0,86 п.о. состава текущее отношение $Q_{\text{вода}}/Q_{\text{газ}}$ достигает значений около 7, т. е. основное количество

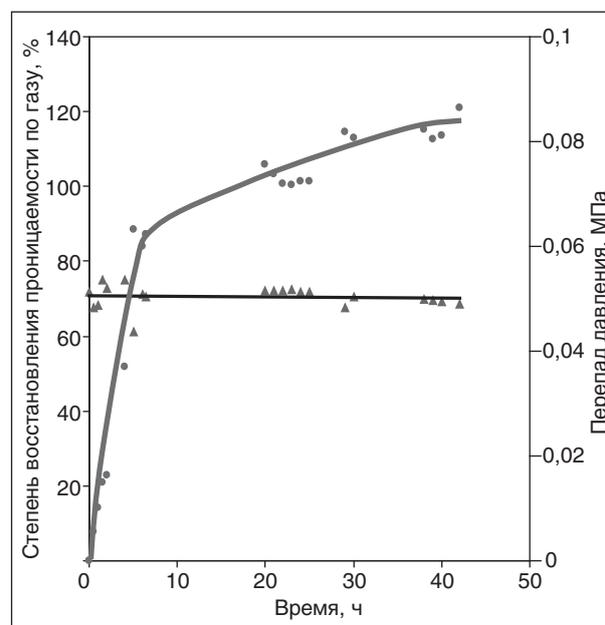


Рис. 4. Динамика восстановления проницаемости по газу после закачки 50 г/л раствора гидрофобизатора в газонасыщенную пористую среду (опыт 20): ● — степень восстановления; ▲ — dP , МПа

состава поступает в водонасыщенный пропласток.

Таким образом, проведенное исследование показало, что добавка мазута в раствор гидрофобизатора усилила водоизолирующие свойства состава, не ухудшив остальных характеристик (отсутствие влияния на проницаемость по газу газонасыщенных пористых сред и селективность при закачивании). В качестве гидрофобизатора-пленкообразователя в работе использован мазут, являющийся концентратом поверхностно-активных веществ. Выбор топочного мазута для этих целей вызван его доступностью и низкой стоимостью. Однако подобными пленкообразующими свойствами должны обладать вязкая асфальто-смолистая нефть, окисленная нефть, растворы битума и т. п.

Использование в качестве растворителя газового конденсата и продуктов его переработки

В качестве летучего углеводородного растворителя перспективно использовать газовый конденсат и продукты его первичной переработки (стабильный газовый конденсат и легкий дистиллят газового конденсата). Первоначально провели исследование влияния составов на основе гидрофобизатора АБР, мазута М100 и растворителей СК, ДГКЛ и смешенных в равных объемах ДГКЛ+СК на проницаемость газонасыщенных пористых сред по газу.

Данные рис. 5 показывают, что минимальное время восстановления проницаемости по газу наблюдается в случае составов на основе ПЭ и ДГКЛ. В случае использования в качестве

растворителя состава на основе СК время восстановления проницаемости заметно больше, что связано с меньшей летучестью данного растворителя. Полученные результаты показывают, что оба испытанных растворителя подходят для приготовления раствора, но в случае ДГКЛ время восстановления 100%-ной проницаемости по газу в 4 раза меньше. В ДГКЛ содержание фракций с температурой кипения менее 30°C составляет около 60%, т. е. применение данного растворителя возможно только в зимний период. Кроме того, высокое содержание легких углеводородов в растворителе будет способствовать осаждению асфальто-смолистых компонентов мазута (особенно при пониженных температурах), т. е. гидрофобизирующий состав может потерять седиментационную устойчивость. Поэтому необходимо использовать смеси СК и ДГКЛ.

Несмотря на меньшую скорость восстановления проницаемости по газу (по сравнению с составами на ДГКЛ или ПЭ) данный смесевой растворитель является более технологичным и безопасным. Наличие в СК углеводородов керосиновой фракции улучшает растворимость мазута в углеводородном растворителе, особенно при низких температурах. Ясно, что при необходимости можно увеличить долю ДГКЛ в смеси и тем самым сократить время восстановления проницаемости по газу. В следующей серии экспериментов исследовали влияние состава растворителя на водоизолирующие свойства композиции на основе гидрофобизатора АБР и топочного мазута М100. Полученные экспериментальные данные показывают, что тип растворителя оказывает в целом небольшое влияние

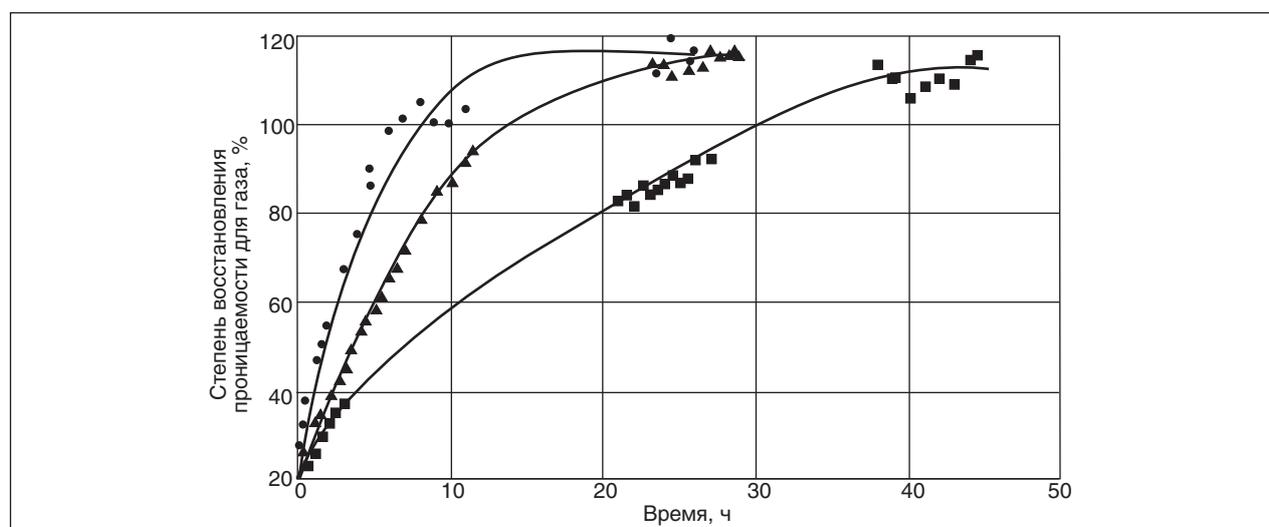


Рис. 5. Влияние органического растворителя на динамики восстановления проницаемости по газу пористых сред (композиция: 25 г/л гидрофобизатора АБР в смеси 10% мазута М100 + 90 % растворителя): ● — ДГКЛ; ▲ — ДГКЛ + СК; ■ — стабильный конденсат

на водоизолирующие характеристики композиции. Водоизолирующие свойства композиции с 10% об. мазута составляют 87,5–90,9%, а при содержании 20% об. мазута степень водоизоляции равна 94,6–95,8%. Таким образом, состав углеводородного растворителя мало влияет на степень водоизоляции. Наибольшее влияние на водоизолирующие свойства композиций оказывает содержание мазута. Увеличение концентрации топчного мазута в составе композиции с 10 до 20% сопровождается ростом степени водоизоляции на 5–7%, а остаточные факторы сопротивления увеличиваются в 2 раза (с 8–12,1 до 18,5–24).

В целом проведенные исследования показали, что раствор гидрофобизаторов в

легколетучем углеводородном растворителе не оказывает отрицательного влияния на проницаемость по газу газонасыщенных пористых сред (растворитель легко удаляется из пористой среды потоком газа); способствует удалению остаточной воды из газонасыщенных пористых сред и повышению их проницаемости для газа; обладает высокой водоизолирующей эффективностью; проявляет селективность при закачивании и поступает в основном в водонасыщенные, а не в газонасыщенные пористые среды. Таким образом, раствор гидрофобизаторов в легколетучем углеводородном растворителе является перспективным составом для проведения водоизоляционных работ в газовых скважинах.

Литература

1. Стрижнев К. В. Ремонтно-изоляционные работы в скважинах: Теория и практика. — СПб: «Недра». — 2010. — 560 с.
2. Хлебникова М. Э., Сингизова В. Х., Чукашов В. Н. и др. Анализ литературных и патентных источников по технологиям селективной изоляции воды и ликвидации заколонных перетоков // Интервал. — 2003. — №9(56). — С. 4–22.
3. Лозин Е. В., Хлебников В. Н. Применение коллоидных реагентов в нефтедобыче. — Уфа: изд. Башнипинефть. — 2003. — 236 с.
4. Патент РФ № 2136877. Способ изоляции подошвенных вод в газовой скважине.
5. Патент РФ № 2070287. Способ обработки призабойной зоны добывающей скважины.
6. Гусев С. В., Мазаев В. В., Коваль Я. Г. и др. Кремнийорганические соединения фирмы Wacker-chemie GmbH // Нефтяное хозяйство. — 1995. — №3. — С. 65–68.
7. Гусев С. В., Мазаев В. В., Коваль Я. Г. и др. Результаты промышленного внедрения силиконов фирмы Wacker-Chemie GmbH на месторождениях АО «Юганскнефтегаз» // Нефтяное хозяйство. — 1996. — №5. — С. 72.
8. Строганов В. М., Строганов А. М. Кремнийорганические тампонажные материалы АКОР: пути и перспективы развития // Интервал. — 2006. — №6(89). — С. 24–30.

S. K. Akhmedsafin, S. A. Kirsanov, V. N. Khlebnikov, and P. M. Zobov

Perspectives of Efficiency Enhancement of Water Isolating Work in Gas Wells

A water-repellent composition, which is based on volatile hydrocarbon solvent, was proposed for handling of water isolating work in gas wells. The results of research, conducted with the use of physical reservoir models, are presented, which prove efficiency and selectivity of the water-repellent composition influence on watered interval.

Key words: gas production, selective water isolation.

Вниманию специалистов!

В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

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

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

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

Исследование тепловых свойств пород-коллекторов при их различном насыщении

Р. Р. Хузин, А. Ш. Мияссаров, А. А. Липаев
ООО «Карбон-Ойл»,
Альметьевский государственный нефтяной институт

Приведены методика, экспериментальная установка и результаты исследования тепловых характеристик мелко- и среднезернистых высокопористых песчаников Солдатского нефтяного месторождения при их различном насыщении. Наибольшие значения тепло-, температуропроводности и теплоемкости соответствуют водонасыщенным образцам, меньшие — нефтенасыщенным и наименьшие — сухим (экстрагированным). Полученные данные могут быть использованы при выборе технологии теплового воздействия на пласт и контроле за процессом разработки нефтяного месторождения.

Ключевые слова: экспериментальные исследования, горные породы, пласты, нефть, вода, воздух, теплопроводность, теплоемкость, тепловое воздействие.

Тепловые методы воздействия на продуктивные пласты становятся все более актуальными в связи с необходимостью повышения нефтеотдачи пластов на поздней стадии эксплуатации и вовлечения в разработку месторождений высоковязких нефтей. При этом наличие достоверной информации о тепловых свойствах и их изменениях в процессе прогрева позволит существенно повысить качество проектных работ и экономическую эффективность термических методов извлечения углеводородов. Учет типа насыщающего горные породы флюида также необходим при выборе технологии теплового воздействия на пласт и контроле за процессом разработки нефтяного месторождения.

В настоящей работе приведены результаты исследования тепловых характеристик песчаников, представленных мелко- и среднезернистыми высокопористыми (открытая пористость изменяется в диапазоне от 25,38 до 28,42%) разностями. Образцы пород отобраны из интервалов 1303–1308 м и 1314–1320 м скв. №16 Солдатского нефтяного месторождения.

Теплофизические исследования образцов выполнялись при их различном насыщении: от воздушно-сухого (экстрагированные образцы) до нефте- и водонасыщенного. Образцы, подготовленные для исследований, имели формулу цилиндров (дисков) диаметром 25 и толщиной от 5,95 до 10,24 мм.

Принципиальная схема экспериментальной установки изображена на рис. 1*.

Тепловая ячейка состоит из двух полуограниченных с точки зрения тепловых колебаний эталонных тел 3 и 6, выполненных из материа-

лов, аттестованных по тепло- и температуропроводности во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.

На торце эталонного тела 3, обращенном к исследуемому образцу 5, находится плоский малоинерционный источник тепловых колебаний 4.

В другом эталонном теле 6 размещен датчик температуры, дифференциальная термопара «хромель-копель», горячий спай которой находится вблизи его торца, обращенного к исследуемому образцу горной породы, а холодный спай размещен на противоположном торце.

Для обеспечения хорошего теплового контакта между исследуемым образцом и эталонными телами, соответствующие торцовые поверхности предварительно отшлифовывались, а при сборке рабочей ячейки в зону контактов вводилась высокотеплопроводная смазка.

Ячейка с эталонными полуограниченными телами и исследуемым образцом заключалась в

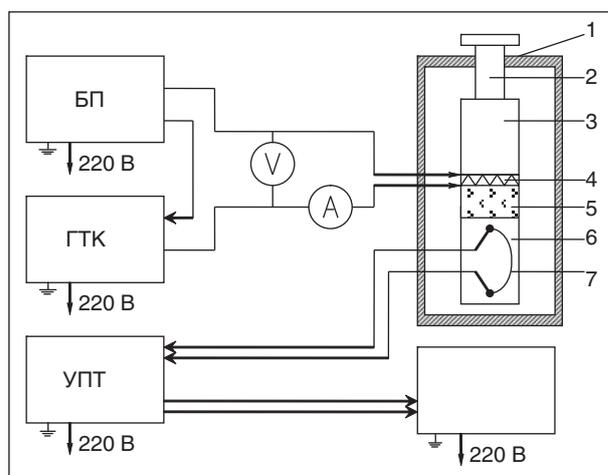


Рис. 1. Принципиальная схема установки для определения тепловых свойств образцов горных пород

* Липаев А.А., Хисамов Р.С., Чугунов В.А. Теплофизика горных пород нефтяных месторождений. — М.: ООО «Недра Бизнес-центр», 2003. — 304 с.

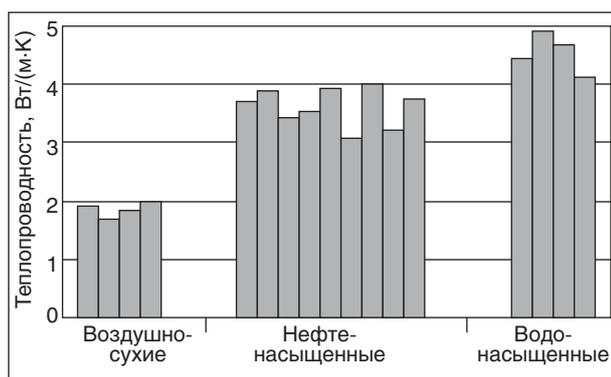


Рис. 2. Гистограмма теплопроводности песчаников

кернадержатель 1 и фиксировалась с помощью винта 2.

Электрическая схема экспериментальной установки предназначена для задания граничных условий эксперимента и регистрации колебаний температуры и теплового потока. Задание колебаний теплового потока фиксированной частоты и амплитуды осуществляется с помощью регулируемого блока питания (БП) и генератора тепловых колебаний (ГТК) с делителем частоты и электромагнитным реле. Измерение амплитуды мощности, потребляемой плоским электронагревателем 4, осуществляется с помощью амперметра и вольтметра, включенных в цепь выхода от БП и ГТК. Колебания температуры амплитудой от единиц до десятков микровольт усиливаются усилителем постоянного тока (УПТ), который одновременно компенсирует постоянную составляющую сигнала, снимаемого термопарой 7. Усиленная периодическая часть измерительного сигнала, а также колебания теплового потока регистрируются с помощью самопишущего прибора (СП).

На рис. 2. приведены результаты исследований теплопроводности λ описанных образцов. Как видно из рис. 2, λ песчаников существенно зависит от характера их насыщения. Усредненная зависимость теплопроводности пород от

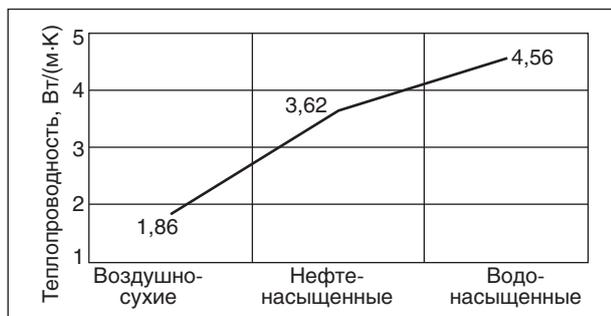


Рис. 3. Зависимость средней теплопроводности песчаников от характера их насыщения

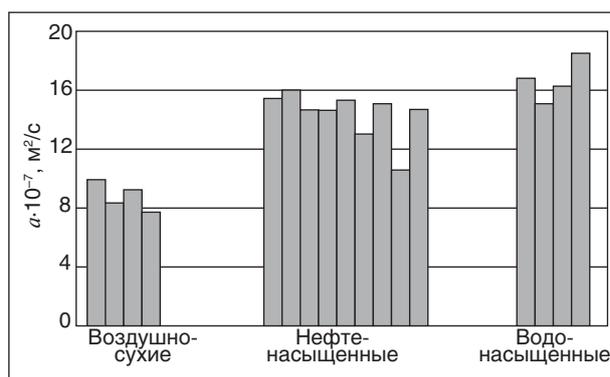


Рис. 4. Гистограмма температуропроводности песчаников

вида насыщающего их флюида показана на рис. 3. Наименьшие значения теплопроводности имеют воздушно-сухие образцы, более высокие — нефтенасыщенные и наибольшие — водонасыщенные. Отмеченное связано с существенным влиянием на λ пород теплопроводности насыщающих их поры флюида.

Так, теплопроводность воды в среднем в 4 раза больше теплопроводности нефти и в 14–25 раз превышает теплопроводность природных газов и воздуха соответственно.

На рис. 4. построены гистограммы температуропроводности сухих (экстрагированных), нефте- и водонасыщенных песчаников. Как видно из рис. 4 наименьшая температуропроводность соответствует воздушно-сухим образцам, более высокая — нефтенасыщенным и самая большая водонасыщенным. Это отчетливо видно из рис. 5, где показана средняя температуропроводность образцов в зависимости от типа их насыщения.

Объемная теплоемкость C_v исследованных пород вычисляется по данным об их тепло- и температуропроводности: $C_v = \lambda a$.

В отличие от тепло- и температуропроводности это более «консервативный» параметр, т. е. она изменяется в более узком диапазоне значений, что показано на рис. 6. Средняя объ-



Рис. 5. Зависимость средней температуропроводности песчаников от вида насыщения

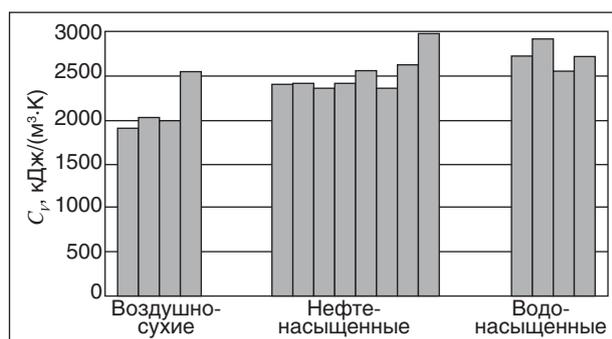


Рис. 6. Гистограмма объемной теплоемкости песчаников

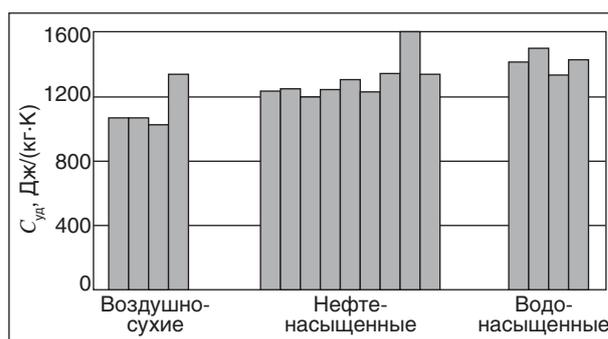


Рис. 8. Гистограмма удельной теплоемкости песчаников

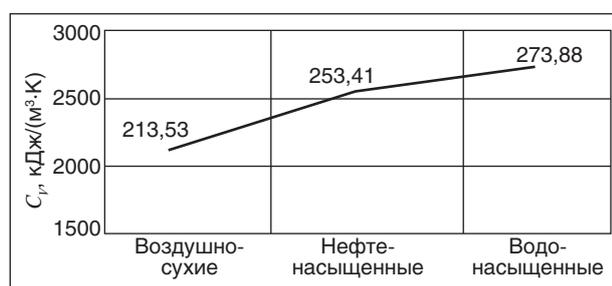


Рис. 7. Зависимость средней объемной теплоемкости песчаников от типа насыщающего их флюида



Рис. 9. Зависимость средней удельной теплоемкости песчаников от типа насыщающего их флюида

емная теплоемкость (рис. 7) также зависит от характера насыщения. Самое высокое значение объемной теплоемкости соответствует водонасыщенным образцам пород.

На основании данных о теплопроводности λ , температуропроводности a и плотности ρ образцов пород можно определить их удельную теплоемкость:

$$C_{уд} = \frac{\lambda}{a \cdot \rho}$$

На рис. 8. приведены гистограммы удельной теплоемкости $C_{уд}$ сухих, нефте- и водонасыщенных образцов песчаников, а на рис. 9. показана зависимость их средней удельной теплоемкости от характера насыщения. Как видно из рис. 9 удельная теплоемкость пород также увеличивается при изменении насыщения от воздушно-сухих, до нефте- и водонасыщенных.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- влияние типа насыщающего флюида на тепловые свойства наиболее отчетливо проявляется у высокопористых пород (песчаников);
- тепловые свойства высокопористых песчаников существенно зависят от характера их насыщения. Наибольшие значения λ , a , $C_{уд}$ и $C_{уд}$ соответствуют водонасыщенным, меньшие — нефтенасыщенным образцам пород, а наименьшие — сухим (экстрагированным). В этой связи водонасыщенные пропластки более теплопроводны, чем нефтенасыщенные и особенно газонасыщенные;
- водонасыщенные образцы исследованных пород имеют более высокие значения тепло- и температуропроводности, чем нефтенасыщенные, поэтому в процессе замены нефти водой (при разработке нефтяных залежей) λ и a пластов возрастают.

R. R. Khuzin, A. Sh. Miyassarov, and A. A. Lipayev

Research on Thermal Properties of Reservoir Formations at their Different Saturation

Research results of thermal properties of low and medium grained high-porous sandstone of Soldatskoe oil field at its different saturation are presented. A research procedure and experimental unit are also presented.

Water saturated samples have the maximal values, oil saturated ones — lower values and dry samples have minimal values of thermal conductivity, thermal diffusivity and heat capacity. The data received can be used for selecting technology of thermal formation treatment and control of oil field development process.

Key words: experimental research, rock, bed, oil, water, air, thermal conductivity, heat capacity, thermal formation treatment.

Определение расхода газа, обеспечивающего вынос жидкости с забоя

С. А. Кирсанов, С. К. Ахмедсафин, Ю. Н. Васильев
ООО «Газпром добыча Ямбург», ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Предложен способ определения параметров технологического режима работы газовой скважины, обеспечивающих вынос жидкости с забоя, по данным газодинамических и специальных исследований, апробированный на Ямбургском нефтегазоконденсатном месторождении. Его применение позволяет увеличить достоверность информации о работе фонда и обеспечить максимально эффективную эксплуатацию добывающих скважин. Положительный эффект заключается в возможности определения технологических параметров работы скважины, обеспечивающих вынос жидкости с забоя в случае, когда скопление жидкости в стволе незначительно и не оказывает существенного влияния на работу скважины, а также в условиях наличия водопритока.

Ключевые слова: добыча газа, вынос воды из скважин, технологический режим скважин

На завершающей стадии разработки газовых месторождений на забое скважин в большинстве случаев присутствует жидкость, и в результате ее накопления в процессе эксплуатации образуется столб, который существенно снижает продуктивность. Иногда это приводит к самопроизвольной остановке скважины. Следовательно, при регулировании технологического режима необходимо поддерживать некоторый минимальный расход, при котором жидкость будет выноситься из скважины.

Тернер с соавторами [1] предложил две физические модели процесса удаления капелек жидкости из газовой скважины: перемещение пленки жидкости по стенкам труб и перенос капельной жидкости потоком газа. Расчеты с использованием модели движения пленки по стенкам труб требуют численного интегрирования и более сложны, чем расчеты с помощью модели переноса капельной жидкости. Тернер сравнил результаты расчетов обоими методами с фактическими промысловыми данными и установил, что модель переноса капельной жидкости более корректна. Позднее аналогичная работа была проделана Коулменом [2]. В результате получены уравнения, основанные на экспериментальных корреляционных зависимостях минимальной скорости газа, необходимой для удаления капелек жидкости из вертикального ствола скважины, от давления газа [3]:

уравнение Тернера

$$v = 5,321 \frac{(67 - 0,0031P)^{1/4}}{(0,0031P)^{1/2}}, \quad (1)$$

уравнение Коулмена

$$v = 4,434 \frac{(67 - 0,0031P)^{1/4}}{(0,0031P)^{1/2}}, \quad (2)$$

где v — скорость газа, при которой вся жидкость выносится на поверхность, фут/с; P — давление газа в стволе скважины, фунт/дюйм².

Недостатком данного способа определения минимального расхода является отсутствие учета температуры, удельного веса газожидкостной смеси, профиля ствола скважины (его отклонения от вертикали), конструкции скважины (диаметра и глубины спуска колонны насосно-компрессорных труб), а также состояния колонны насосно-компрессорных труб (фактического коэффициента шероховатости, определяемого экспериментально). Кроме того, из приведенных уравнений следует, что скорость газа, при которой вся жидкость выносится на поверхность, не зависит от расхода жидкости, поступающей в скважину, что противоречит физической сущности процесса. В реальных условиях, по фонду эксплуатационных скважин, критические скорости изменяются в значительном диапазоне и зависят от конструкции забоя скважин и подвески НКТ, плотности пластовой жидкости (продукции), наличия механических и химических примесей и других трудно учитываемых факторов.

Специалистами ООО «Газпром добыча Надым» разработан способ определения минимального дебита, обеспечивающий вынос пластовой жидкости с забоя газовых и газоконденсатных скважин, включающий: проведение газодинамических исследований скважин на стационарных режимах фильтрации с изменением дебита путем увеличения с дискретным шагом диаметра

штуцера, начиная с минимального, при котором заведомо не обеспечивается вынос пластовой жидкости с забоя скважины, до дебита, при котором столб жидкости выносится с забоя скважины. В результате получают пары значений: давление на устье скважины — дебит. При наличии на забое скважины столба пластовой жидкости на штуцере малого диаметра не происходит очистки забоя скважины, о чем свидетельствует повышенное значение потерь давления в системе пласт — устье скважины. Это объясняется тем, что интервал перфорации перекрыт столбом пластовой жидкости (при высокой подвеске НКТ) или столб жидкости находится в НКТ. Очистка забоя начинается при дебитах, при которых скорость на башмаке НКТ достаточна для выноса жидкости. Далее рассчитывают скорость потока на башмаке насосно-компрессорных труб (НКТ) и определяют величину минимального дебита, обеспечивающего вынос жидкости с забоя скважины, по формуле

$$Q = V \pi T_{CT} d^3 P_{заб} / (4 T_{заб} P_{AT} Z(P_{заб}, T_{заб})), \quad (3)$$

где Q — дебит скважины; V — скорость потока на башмаке НКТ; T_{CT} — стандартная температура; d — внутренний диаметр НКТ; t — количество секунд в сутках; $P_{заб}, T_{заб}$ — давление и температура на забое скважины соответственно; P_{AT} — атмосферное давление; $Z(P_{заб}, T_{заб})$ — коэффициент сверхсжимаемости газа.

При формировании технологического режима минимальный дебит определяют по формуле (3) в зависимости от текущих термобарических условий.

Недостатком способа является отсутствие однозначного определения условия, при котором столб жидкости выносится с забоя скважины. Исходя из этого, в случае, когда на момент проведения исследований скопление жидкости на забое существенно не влияло на работу скважины, т. е. не перекрывало интервал перфорации и не создавало повышенных потерь давления, определение момента начала выноса жидкости практически невозможно. Кроме того, наличие во вскрытом скважиной геологическом разрезе обводненного интервала обусловит наличие водопритока в ствол скважины, интенсивность которого будет возрастать с увеличением дебита, обеспечивая рост потерь давления в системе пласт — устье скважины за счет повышения плотности газожидкостной смеси.

Авторами предлагается способ определения дебита скважины, обеспечивающего вынос жидкости с забоя, основанный на измерении влагосодержания газа на устье скважины. Физическая

сущность предлагаемого способа основана на следующих положениях. Влажность — это масса паров воды, растворенная в единице объема природного газа при заданных давлении и температуре. Под абсолютной влажностью газа W при заданном давлении и температуре понимается отношение массы водяных паров, содержащихся в газе, к объему этого газа, приведенного к стандартным условиям, в предположении, что из него удалены пары воды. В газовой отрасли за стандартные условия принято состояние газа при температуре $T = 293,15$ К и давлении $1,01325 \cdot 10^5$ Па (т. е. при 20°C и 760 мм рт. ст.). Абсолютная влажность измеряется в $\text{кг}/1000 \text{ м}^3$ (или в $\text{г}/\text{м}^3$). Влажность газа при заданных давлении и температуре определяется как масса водяных паров, содержащихся в единице объема газа при условии полного насыщения газа водой. Относительная влажность — это отношение фактического содержания паров воды в единице объема газа при заданных давлении и температуре к его влагоемкости при тех же условиях. Относительная влажность измеряется в долях единицы или в процентах.

Газ может быть недонасыщен — в этом случае его относительная влажность меньше единицы; пересыщен, т. е. с относительной влажностью более единицы. Последнее состояние является неустойчивым, и часть паровой воды (точнее воды, находящейся в газообразном состоянии) сконденсируется, так что оставшаяся в газе масса водяных паров будет соответствовать полной насыщенности (влагоемкости) газа водой для данных давления и температуры. Следует указать, что такие термины, как «полная насыщенность», «влагоемкость» являются не точными. Правильнее было бы говорить о «равновесном» содержании массы паров воды в системе природный газ — вода», но для краткости употребляется термин «полное насыщение» или «влагоемкость». Влагосодержание газа является функцией состава газа, его давления и температуры. С хорошим приближением влагосодержание W может быть аппроксимировано выражением

$$W = \frac{A}{p} + B, \quad (4)$$

где p — давление, под которым находится газ; $A = A(T)$, $B = B(T)$ — функции, зависящие от температуры газа.

Функции $A = A(T)$ и $B = B(T)$ возрастают с увеличением температуры. Есть все основания утверждать, что в продуктивном пласте в процессе разработки месторождения, начиная с

некоторого расстояния от скважины, сохраняется практически постоянная начальная температура пласта, так как остается постоянный тепловой поток от центра Земли к её поверхности, который ввиду относительно медленного падения пластового давления, полностью компенсирует охлаждение газа. Следовательно, в продуктивном пласте в удаленных от скважин зонах протекает изотермический процесс. В этих условиях функции $A = A(T)$ и $B = B(T)$ в формуле (4) оказываются константами для всего периода разработки при постоянном падении пластового давления p . В момент начала разработки газ полностью насыщен влагой. При падении пластового давления газ оказывается недонасыщенным и может дополнительно поглощать воду.

Так, при начальном пластовом давлении ~12 МПа и пластовой температуре 303 К полностью насыщенный метановый газ имеет влагоемкость $W_1 = 0,420$ кг/1000 м³, при 6 МПа и той же температуре влагоемкость насыщенного газа $W_2 = 0,667$ кг/1000 м³ воды, при 2 МПа $W_3 = 1,718$ кг/1000 м³. Следовательно, при падении давления от 12 до 6 МПа на каждую 1000 м³ газа дополнительно может испариться $W_2 - W_1 = 0,247$ кг/1000 м³ воды, а при снижении давления от 6 до 2 МПа еще $W_3 - W_2 = 1,051$ кг/1000 м³. Но это при условии, если недонасыщенный газ, имеющий начальную насыщенность, соответствующую начальному пластовому давлению, непосредственно контактирует с водой. Такой контакт в пористом пласте всегда существует: газ в порах породы контактирует со связанной водой. В сеноманских залежах средний коэффициент водонасыщенности равен 0,3. Остается не исследованным вопрос, испаряется ли вода в газ из пленок толщиной менее 0,5 мкм? Кроме воды в виде этих тонких пленок, в пористой среде имеется более чем достаточный объем её в узких капиллярах, откуда вода может поступать в недонасыщенный газ.

Приведенные рассуждения позволяют предполагать, что пластовый газ в удаленных от скважин зонах имеет полное насыщение влагой, соответствующее данному пластовому давлению и начальной пластовой температуре.

Техническая реализация способа включает: отработку скважины на максимально допустимом режиме с целью очистки забоя от возможной жидкостной пробки, последующую остановку скважины и замер пластовых термобарических параметров, т. е. замер давления и температуры газа на забое остановленной скважины после их полной стабилизации. Затем осуществляется запуск скважины и проводятся

замеры суммарного в паровой и жидкой фазе влагосодержания газа на устье и замеры давления и температуры газа на забое скважины при ее работе на нескольких установившихся режимах фильтрации с увеличением дебита от минимального до максимального. По результатам замера забойных давления и температуры определяют равновесное в паровой фазе влагосодержание газа. При этом в остановленной скважине определяют пластовые параметры, а в работающей — забойные. По мере увеличения дебита газа проводят сравнение устьевого влагосодержания с равновесным, и если при работе скважины на конкретном режиме влагосодержание на устье менее равновесного забойного, то дебит скважины недостаточен для выноса жидкости, поступающей в насосно-компрессорные трубы. Если влагосодержание на устье больше или равно равновесному забойному, но менее равновесного пластового, то дебит скважины достаточен для выноса жидкости, поступающей в насосно-компрессорные трубы, но недостаточен для выноса жидкости, конденсирующейся на забое. А если влагосодержание на устье больше или равно равновесному пластовому, то дебит скважины считается достаточным для выноса всей жидкости с забоя.

В 2008 г. была реализована программа контроля процесса обводнения, включающая геофизические исследования скважин, анализ химического состава устьевых проб жидкости и измерение влагосодержания потока газа на устье скважины экспресс-методом [6–8].

В таблице представлены данные, полученные по результатам выполнения указанной программы, обработанные ООО «Газпром ВНИИГАЗ». В колонке 4 приведены значения влагосодержания для пластовых давлений и начальной пластовой температуры для газа тех зон Ямбургского месторождения, в которых находятся скважины. Обращают на себя внимание низкие забойные температуры в пределах 20–23°C (колонка 6). При проведении геофизических исследований в скважинах, эксплуатирующих сеноманские отложения, при пластовых давлениях более 50 ата измеренные забойные температуры были ниже пластовой на 1–2°C (обычно 28–29°C). Снижение забойных температур по сравнению с пластовой на 8–10°C нетрудно объяснить, если рассмотреть термодинамический процесс, происходящий в зоне расположения забоя скважины. Основное падение давления при фильтрации газа к скважине происходит в непосредственной близости от её забоя. Все реальные процессы, происходящие в природе, являются политропными, т. е. проме-

Результаты измерений влагосодержания на устьях вертикальных скважин УКПГ-7 Ямбургского НГКМ

НКТ, мм	№ скв	Дебит газа, тыс. м ³ /сут	Пластовое давление, P _{пл} , ата	Влагосодержание, W _{пл} , г/м ³	Давление P _{заб} , ата	Температура, T _{заб} , °С	Влагосодержание, W _{заб} , г/м ³	Давление P _{уст} , ата	Температура, T _{уст} , °С	Влагосодержание на устье	
										W _{уст} , г/м ³	W _{экс} , г/м ³
168	7084	420	29,4	1,20	22,7	20,5	0,75	14,1	12,0	0,79	1,07
	7142	251	20,4	1,68	15,3	22,6	1,43	13,4	12,0	0,83	1,32
	7195	196	19,6	1,75	18,2	23,2	1,26	15,0	11,8	0,74	0,88
114	7051	506	38,3	0,96	31,0	19,8	0,64	13,5	5,6	0,54	0,89
	7134	122	27,9	1,27	22,4	22,2	0,98	13,0	10,0	0,75	1,010
	7172	158	21,5	1,60	16,8	22,6	1,31	13,0	10,8	0,80	1,01

жуточными между адиабатными, которые могут протекать с конечной скоростью, но в условиях отсутствия теплообмена, и изотермическими, которые должны происходить бесконечно медленно, чего в реальности не бывает.

Простую оценку понижения температуры на забое скважины при фильтрации к ней газа можно сделать, записав уравнение политропии в следующей форме:

$$T^n \cdot p^{1-n} = \text{const}, \quad (5)$$

где n — показатель политропы.

Записав уравнение политропии для двух пар значений T и p : $T_{\text{пл}}$, $p_{\text{пл}}$ и T_3 , p_3 , где индекс «пл» относится к пласту, а «3» — к забою скважины, нетрудно получить соотношение

$$\left(\frac{p_{\text{пл}}}{p_3}\right)^{\frac{n-1}{n}} = \frac{T_{\text{пл}}}{T_3}, \quad (6)$$

откуда

$$T_3 = \frac{T_{\text{пл}}}{\left(\frac{p_{\text{пл}}}{p_3}\right)^{\frac{n-1}{n}}}, \quad (7)$$

$$\text{и } n = \ln \frac{p_{\text{пл}}}{p_3} / \ln \frac{p_{\text{пл}} T_3}{p_3 T_{\text{пл}}}. \quad (8)$$

Показатель политропы n для реальных процессов лежит в интервале $1 < n < c$, $c = C_p/C_v$, где C_p — теплоемкость при постоянном давлении и C_v — теплоемкость при постоянном объеме при давлении и температуре процесса.

В таблице приведены значения фактически замеренных пластовых и забойных давлений и температур. По формуле (8) для каждой скважины можно вычислить значение показателя политропы. Например, для скважины №7051 $P_{\text{пл}} = 38,28$ ата; $T_{\text{пл}} = 303$ К и $P_3 = 31,06$ ата; $T_3 = 293$ К показатель политропы $n = 1,19$. Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что при тех же депрессиях, с которыми работают в настоящее время приведенные в таблице скважи-

ны, но при более высоком пластовом давлении, которое было несколько лет назад, забойные температуры были существенно выше. Например, для скважины № 7051 при пластовом давлении $P_{\text{пл}} = 70$ ата и той же депрессии, с которой эта скважина работает в настоящее время $\Delta P = 7,22$ ата, вычисленная по формуле (7) забойная температура с использованием найденного показателя политропы $n = 1,19$ будет $T_3 = 298$ К, т. е. на пять градусов выше.

Резкое снижение забойных температур по скважинам, которое является следствием понижения пластового давления, вызывает выпадение конденсационной воды не только в стволах скважин, но и в их призабойных зонах. Сопоставляя данные по влагосодержанию в пласте и на забоях скважин (колонки 4 и 7), можно видеть, что во всех скважинах она в пласте существенно выше. При высоких пластовых давлениях картина была обратной. Газ подходил к забою недонасыщенным, выделение конденсационной воды начиналось в стволе скважины на расстояниях от забоя в десятки и сотни метров. В настоящее время в тех же скважинах она выделяется уже в призабойной зоне, увеличивая сопротивление движению газа. В последующий период объемы выделения конденсационной воды на забое будут возрастать, так как при дальнейшем снижении давления будет снижаться забойная температура.

Равновесное содержание паров воды в системе природный газ — вода для пластового давления и пластовой температуры $W_{\text{пл}}$ (колонка 4), забойного давления и температуры $W_{\text{заб}}$ (колонка 7) и устьевого давления и устьевой температуры $W_{\text{уст}}$ (колонка 10) рассчитано по программе В. А. Истомина и В. Г. Квона [9]

Согласно приведенным выше рассуждениям по результатам, представленным в таблице, можно сделать вывод, что по причине проведения исследований в летний период при относительно невысоких отборах дебиты скважин были явно недостаточны для выноса жидкости с забоя. За

исключением скважин № 7051 и 7084. Данный факт подтверждается результатами геофизических исследований. В скважине № 7172 имеется четырехметровый столб воды на забое. Часть продуктивного интервала работает в режиме барботажа. Значение влагосодержания газа на устье ($1,01 \text{ г/м}^3$), определенное экспресс-способом, больше, чем равновесное содержание паров воды в системе газ — вода для данных давления и температуры ($0,8 \text{ г/м}^3$), отмечено прохождение через датчик воды, находящейся в дисперсионном состоянии (в виде тумана). Дебит этой скважины 158 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$. Скважина № 7134 работает с дебитом 122 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$, который не обеспечивает вынос конденсационной воды из скважины. Кроме этого, часть интервала перфорации перекрыта водяной пробкой. В скважине № 7195 отмечено наличие воды на забое. Она работает с дебитом 196 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$, недостаточным для выноса конденсационной воды.

Измеренное значение влагосодержания в скважине № 7074 оказалось немного ниже равновесного, хотя уровень воды в скважине находится на 60 см выше нижних отверстий перфорации; в скважине № 7142 измеренное значение превосходит равновесное, хотя в отчете о промыслово-геофизических исследованиях

имеется не очень конкретная запись о том, что скважина работает в безводном режиме. Требуется дополнительная проверка наличия или отсутствия воды на забое и т. д.

В заключение необходимо отметить, что способ экспрессного определения влагосодержания был использован в силу своей простоты и дешевизны по сравнению с другими методами исследования газовых скважин, что позволило провести измерения на большом числе скважин за короткое время. Однако по точности замеров этот способ относится к индикаторным, так же как и широко используемый «Надым-1». Для получения представительных результатов следует использовать полнопоточный расходомер.

Определение технологических параметров работы скважины, обеспечивающих вынос жидкости с забоя на основе замеров влагосодержания газа на устье, по мнению авторов, позволит увеличить достоверность информации о работе фонда и обеспечить максимально эффективную эксплуатацию добывающих скважин. Положительный эффект заключается в возможности использования метода в случае, когда скопление жидкости в стволе незначительно и не оказывает существенного влияния на работу скважины, а также в условиях наличия водопритока.

Литература

1. Turner R. G., Hubbard M. G. and Dukler A. E. Analysis and prediction of minimum flow rate for the continuous removal of liquids from gas wells // Jour. Pet. Tech., November 1969.
2. Coleman S. B., Clay H. B., McCurdy D. G. et al. A new look at prediction gas-well load up // Jour. Pet. Tech., March 1991.
3. Ли Дж., Никкенс Г., Уэллс М. Эксплуатация обводняющихся газовых скважин. Технологические решения по удалению жидкости из скважин. Пер. с англ. — М.: «Премиум Инжиниринг», 2008. — 384 с.
4. Патент РФ № 2124635. Способ определения минимального дебита, обеспечивающего вынос пластовой жидкости с забоя газовых и газоконденсатных скважин.
5. Лысенко В. Д. Инновационная разработка нефтяных месторождений. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. — 516 с.
6. Кирсанов С. А., Жигалин В. А., Шапченко Т. А. Прогнозирование обводнения газовых скважин методом поточной влагометрии // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. — №12.
7. Кирсанов С. А., Варламов В. П., Шапченко М. М. Оценка количества воды в продукции газовых скважин по величине плотности газожидкостного потока // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. — М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. — №12.
8. Патент № 2255218. Способ экспрессного определения влагосодержания в продукции газовых скважин.
9. Истомин В. А., Квон В. Г. Методика и результаты расчета двухфазных равновесий природного газа с конденсированными водными фазами // Сб. научных трудов «Актуальные проблемы освоения газовых месторождений Крайнего Севера». — М.: ООО «ВНИИГАЗ», 1995. — С. 180–204.

S. A. Kirsanov, S. K. Akhmedsafin, and Yu. N. Vasilyev

Determination of Gas Rate, which Provide Water Removal from the Bottom Hole

A method was proposed for determination of gas well operating parameters, which provide liquid removal from the bottom hole, on the basis of gas dynamic data and special research. The method was tested at Yamburg oil and gas condensate field. Application of the method allows to increase information on fond operation integrity and guarantees effective producing wells exploitation. A positive effect of the method consists in the possibility of well operating parameters determination, which provide liquid removal from the bottom hole in the case, when liquid slug in the well bore is negligible and do not affect the well operation, and also under the conditions of inflow of water.

Key words: gas production, liquid removal from the well, well operating parameters.

Использование пропантов мелких фракций для снижения потерь давления на трение в призабойной зоне скважин при проведении гидравлического разрыва пласта

А. Н. Шорохов, М. А. Азаматов

Филиал «Муравленковскнефть» ОАО «Газпромнефть-ННГ», г. Муравленко

В статье отражены результаты применения и совершенствования современных методов для решения проблемы потерь давления на трение в призабойной зоне при проведении гидравлического разрыва пласта.

Ключевые слова: гидравлический разрыв пласта, потери давления на трение, преждевременная технологическая остановка.

В настоящий момент применяемые перфорационные системы при подготовке скважин к гидравлическому разрыву пласта на месторождениях Филиала «Муравленковскнефть» ОАО «Газпромнефть-ННГ» успешно решают вопрос организации перфорационных каналов достаточного диаметра в колонне и цементном камне в радиусе 150 мм, но не могут решить проблему потерь давления на трение в призабойной зоне при проведении гидравлического разрыва пласта. Данные потери обусловлены наличием извилистости трещины ГРП (рис. 1), что доказано исследованиями керна, проведенными для месторождений Филиала «Муравленковскнефть» (рис. 2). Образование таких мест перегиба связано с тем, что инициация трещины в призабойной зоне происходит не перпендикулярно минимальным стрессам в самом пласте вследствие изменений в околоскважинной зоне, произошедших в процессе бурения или разработки месторождения [1].

Данные потери выявляются при проведении тестовых закачек жидкости перед проведением основной работы по гидравлическому разрыву пласта.

• Нагнетательный тест — проводится на линейном геле без пробной пропантной пачки

для определения качества сообщения с пластом и начальных параметров трещины.

• Мини-ГРП — проводится на сшитом геле с пробной пропантной пачкой (1000–2000 кг) для оценки параметров развития трещины, применяемых для корректировки модели основной работы по гидравлическому разрыву пласта, таких как эффективность жидкости и эффективное давление.

Допустимыми потерями давления на трение в призабойной зоне и перфорации на стадии нагнетательного теста и Мини-ГРП является 5 МПа [2]. При превышении данного значения, на основной работе ГРП происходит преждевременная блокировка трещины (технологический «СТОП») вследствие закупоривания мест перегиба пропантом. В данном случае целевой пласт остается недостижимым, так как нарушен процесс упаковки трещины [3]. При подготовке скважины к повторному ГРП нефтегазодобывающее предприятие также несет значительные затраты на проведение нормализации забоя.

Количество скважин с такими сложными геологическими условиями для проведения ГРП ежегодно составляет около 18–19% от общего количества операций Филиала «Муравленковск-

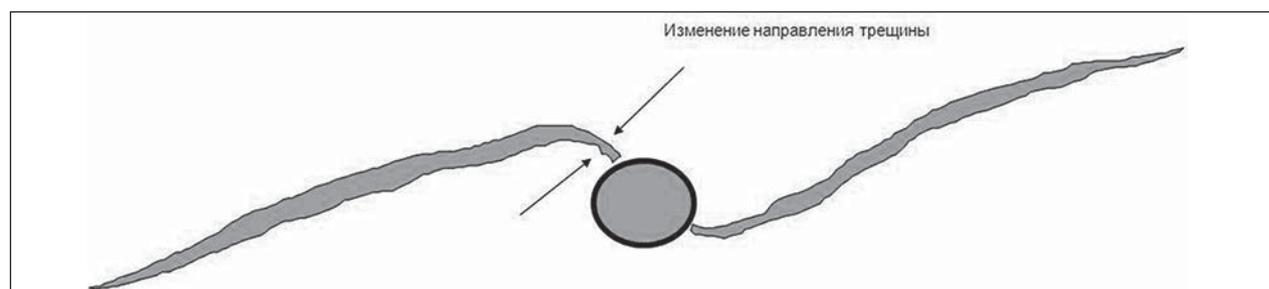


Рис. 1. Извилистость трещины ГРП

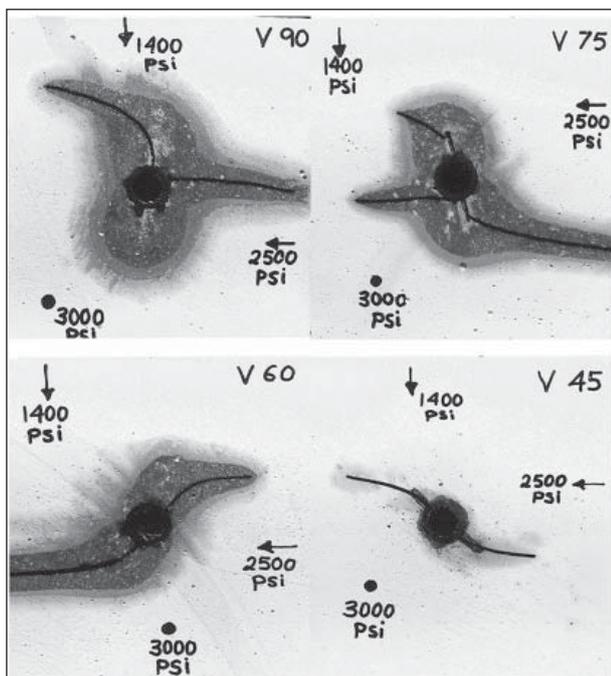


Рис. 2. Исследования керна компании по механическому воздействию на керн для определения направления развития трещины

Доля скважин (%), где выявлены высокие потери давления на трение в призабойной зоне по результатам нагнетательного теста (более 5 МПа)

Месторождение	2010 г.	2011 г.
Сугмутское	20,2	18,3
Суторминское	14,1	27,3
Умсейское	0	20,0
Муравленковское	0	0
Вынгайхинское	24,2	12,5
Крайнее	6,3	36,4
Северо-Янгтинское	50,0	50,0
Еты-Пуровское	30,8	12,0
Романовское	20,0	0
Северо-Романовское	28,6	0
Итого	19,1	18,1

нефть», о чем свидетельствуют данные, приведенные в таблице.

Основным методом решения данной проблемы является оказание абразивного эффекта на места извилистости трещины с целью их рас-

ширения. Как правило, если на нагнетательном тесте определены высокие потери давления на трение в призабойной зоне (более 5 МПа), то на первой стадии Мини-ГРП закладывается применение специальной абразивной добавки 100 mesh массой 500–1000 кг, соответствующей мелкой фракции 70/130 (рис. 3, 4). На рис. 3 наглядно показан пример выявления высоких потерь давления на трение в призабойной зоне — 18,4 МПа. После применения 1000 кг проппанта 100 mesh на Мини-ГРП потери удается снизить до 4,5 МПа (рис. 4), что является допустимым показателем для проведения основной работы

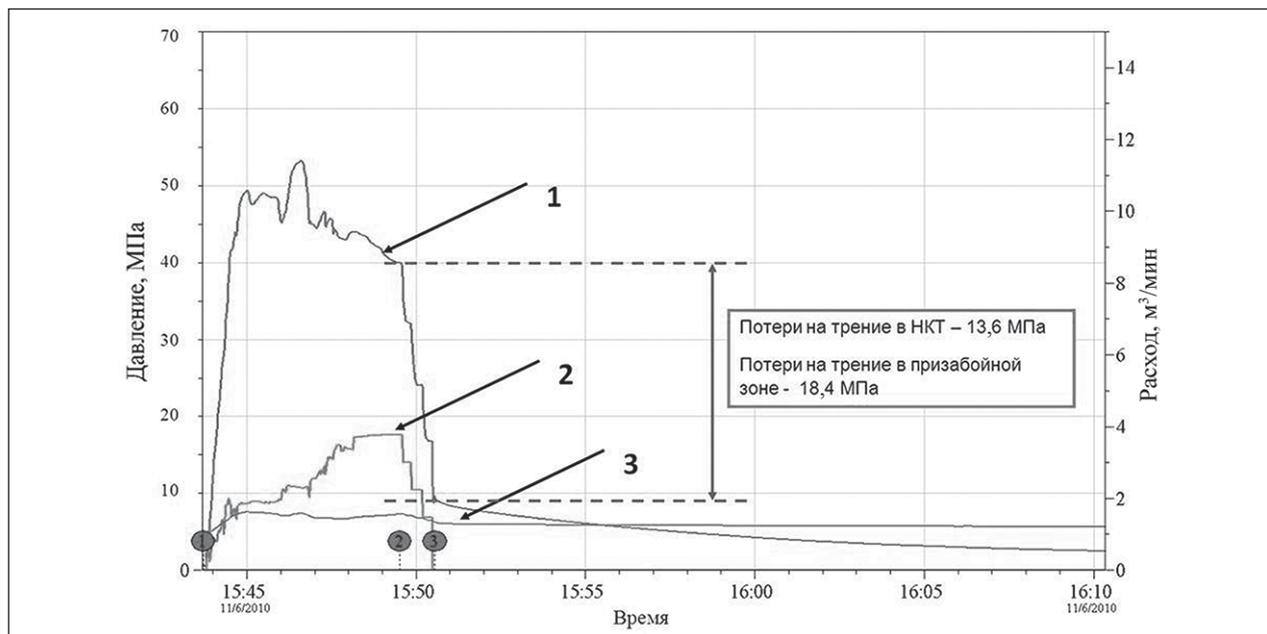


Рис. 3. График нагнетательного теста, где выявлены высокие потери давления на трение в призабойной зоне скважины: 1 – устьевое давление; 2 – расход жидкости; 3 – затрубное давление

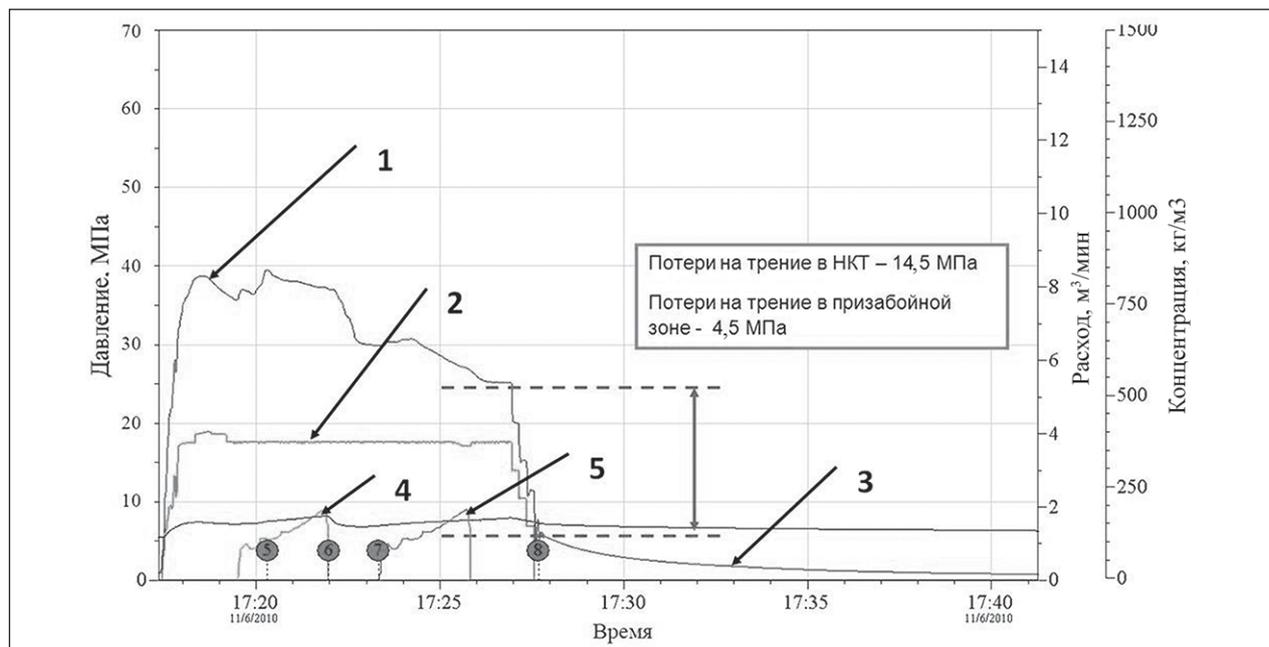


Рис. 4. График Мини-ГРП с применением 1000 кг проппанта 100 mesh: 1 – устьевое давление; 2 – расход жидкости; 3 – затрубное давление; 4 – устьевая концентрация проппанта; 5 – забойная концентрация проппанта

по гидравлическому разрыву пласта без риска получения преждевременной технологической остановки.

В Филиале «Муравленковскнефть» базовыми проппантами гидравлического разрыва пласта являются фракции 16/20 и 12/18. Однако проппант фракции 100 mesh имеет относительно низкую проницаемость, что оказывает впоследствии негативное влияние на проводимость трещины в целом. Попытки использовать проппанты более крупных фракций для решения проблем в призабойной зоне (20/40 и 16/20) приводят к преждевременной блокировке трещины. К примеру, в 2010 году было получено 5 технологических остановок уже на этапе проведения Мини-ГРП при применении фракции 16/20.

В 2011 г. было предложено проведение пробного использования проппантов мелких фракций 30/50 вместо проппанта 100 mesh для снижения потерь на трение в призабойной зоне, так как данный проппант обладает более высокой проницаемостью (рис. 5).

Таким образом, если на этапе замещения выявляются высокие потери давления на трение в призабойной зоне (более 5 МПа), то на первой стадии мини-ГРП или основной работы (если в дизайне не заложен Мини-ГРП) базовый проппант (16/20 или 12/18) заменяется на проппант фракции 30/50 того же объема.

Согласно статистике 2011 года (рис. 6) на 18,1% операций ГРП были определены высо-

кие потери давления на трение в призабойной зоне скважины на этапе нагнетательного теста. После применения на первой стадии Мини-ГРП проппанта фракции 30/50 потери более 5 МПа сохранились на 7,7% операций, из которых только 0,5% (1 операция) закончились преждевременной остановкой на основной работе. Сходные показатели показывал проппант 100 mesh в 2010 году (рис. 6). Следует сделать вывод, что эффективность применения проппанта фракции 30/50 не ниже эффективности

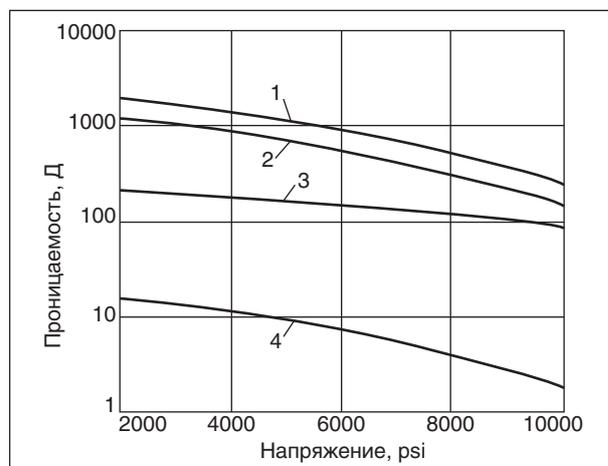


Рис. 5. Зависимость проницаемости проппантов различных фракций от изменения давления смыкания: 1 – 12/18; 2 – 16/20; 3 – 30/50; 4 – 100 mesh

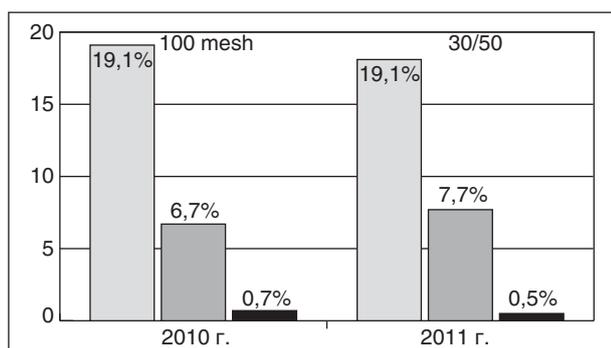


Рис. 6. Результаты применения пропантов 100 mesh и 30/50 для снижения потерь давления на трение в призабойной зоне: □ – высокие потери давления на этапе нагнетательного теста; □ – высокие потери давления на этапе мини-ГРП; ■ – преждевременные технологические остановки

специальной добавки 100 mesh. Помимо этого, стоимость пропанта 100 mesh на 30% выше стоимости пропанта 30/50, что приносит дополнительную экономию при проведении ГРП на скважинах, где обнаруживается подобная геологическая проблема.

Таким образом замена специальной добавки 100 mesh на пропант фракции 30/50, применяемый для снижения потерь давления на трение в призабойной зоне скважины, позволила увеличить проводимость трещины ГРП и сократить стоимость проведения операции.

Предложенные в данной статье проектные решения не требуют привлечения дополнительного оборудования, человеческих ресурсов и затрат, что в рамках современной экономической ситуации является значимым преимуществом.

Литература

1. Mukherjee H. Fractured Well Performance: Key to Fracture Treatment Success // Paper SPE 50976. — 2000.
2. Mathur A. K., Ning X., Marcineau R. B. et al. Hydraulic Fracture Stimulation of Highly Permeable Formations: The Effect of Critical Fracture Parameters on Oilwell Production // Paper SPE 30652. — 1995.
3. Hunt, J. L., Chen C. C., Soliman M. Y. Performance of Hydraulic Fractures in High Permeability Formations // SPE Paper 28530. — 1994.

A. N. Shorokhov and M. A. Azamatov

Application of Small Mesh Size Proppant to Decrease Pressure Drop due to Friction in Bottom Hole Area at Hydraulic Fracturing

The article deals with the results of modern methods application to solve the problem of pressure drop due to friction in bottom hole area at hydraulic fracturing.

Key words: hydraulic fracturing, pressure drop due to friction, operational shutdown.

Вниманию специалистов!

Б. П. Туманян, Н. Н. Петрухина, И. М. Колесников

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕФОРМИНГ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В книге рассмотрены теоретические основы, химизм и катализаторы процесса реформинга бензиновых фракций. Анализируется влияние технологических параметров и исходного сырья на выход и качество получаемых продуктов. Представлены технологические схемы процессов с периодической и непрерывной регенерацией катализатора, приводится их сравнительная характеристика. На примерах изложена методика расчета основного оборудования установок реформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья, а также может представлять интерес для специалистов в области переработки нефти.

М.: Издательство «Техника», 2012. — 176 с.

Технология выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин силикатными гелями как способ увеличения нефтеотдачи пластов

А. В. Старковский

Всероссийский нефтегазовый научно-исследовательский институт им. акад. А. П. Крылова (ОАО «ВНИИнефть»)

Технология выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин направлена на перераспределение потока закачиваемой воды в нефтенасыщенный прослой для увеличения охвата пласта по толщине. Проведен сравнительный анализ технологической эффективности применения технологии.

Ключевые слова: профиль приемистости, нагнетательная скважина, силикатный гель, увеличение нефтеотдачи пластов.

Повышение нефтеотдачи пластов в настоящее время является одним из приоритетных направлений в разработке различных технологий воздействия на нефтяной пласт.

Одним из способов увеличения охвата пластов заводнением является создание потокоотклоняющих технологий, которые изменяют направление движения потока закачиваемых жидкостей за счет увеличения фильтрационного сопротивления обводненных участков пласта путем нагнетания в пласт оторочек таких реагентов, которые в промытой зоне образуют различные тампонирующие пробки за счет смешивания с пластовой водой. При этом в высокообводненном прослое создается гидроизолирующий экран, который отклоняет потоки нагнетаемой в пласт воды в нефтенасыщенный прослой, увеличивая степень нефтеизвлечения [1–3].

При искусственном поддержании пластового давления путем закачки пресной или подтоварной воды в пласте образуются промытые высокопроницаемые прослои, а в низкопроницаемых зонах остается трудноизвлекаемая нефть. Таким образом, даже в относительно однородном пласте остаются зоны с повышенной нефтенасыщенностью. Что же касается неоднородных пластов, то остаточная нефть находится в основном в низкопроницаемых прослоях.

Большинство исследователей считают, что перераспределение фильтрационных потоков — это тампонирующее высокопроницаемых прослоев и перераспределение закачиваемой воды в малопроницаемые прослои. При таком подходе они считают, что в высокопроницаемом прослое нет невыработанных запасов нефти. Вполне возможно, что это так, и утверждать противоположное достаточно проблематично.

Основная задача для неоднородных пластов — это увеличение вытеснения нефти из низкопроницаемых прослоев. Эту задачу вы-

полняет технология выравнивания профиля приемистости в нагнетательных скважинах.

Для осуществления этой технологии большое значение приобретают промысловые геофизические исследования скважин (определение профиля приемистости до и после проведения скважино-операции, заколонной циркуляции и т. п.). При наличии заколонной циркуляции жидкости в нагнетательной скважине в первую очередь необходимо ликвидировать заколонную циркуляцию, а затем выравнивать профиль приемистости в нагнетательной скважине.

Скважины должны удовлетворять следующим критериям подбора:

- 1) колонна герметична;
- 2) отсутствие заколонной циркуляции жидкости;
- 3) приемистость нагнетательной скважины должна составлять не менее 360 м³/сут;
- 4) низкий коэффициент охвата по толщине.

По нашему мнению, одним из эффективных способов перераспределения потоков дренируемой воды в пласте является применение гелеобразующих составов на основе силиката натрия (жидкого стекла) (ГОС-СН) [4].

Наибольший практический интерес представляет щелочной гелеобразующий состав с pH больше 7, поскольку он не обладает коррозионной активностью. Такие составы созданы на основе силиката натрия (жидкого стекла) и различных кислотных агентов, определены их физико-химические и реологические свойства, а также изучены фильтрационные характеристики моделей пористой среды и естественных кернов до и после заполнения их гелеобразующим составом [1–2].

Технология выравнивания профиля приемистости в нагнетательной скважине (ВПП) [5] предполагает создание низкопроницаемой кольцевой зоны в высокопроницаемом прослое за счет образования силикатного геля в приза-

бойной зоне скважины и тем самым снижение проницаемости этого прослоя.

Необходимый объем силикатного геля определяется по формуле

$$V = 1,2\pi H (P_{уст}/P_0)^2 \cdot K_n, \text{ м}^3,$$

где H — мощность принимающего прослоя, м; K_n — пористость данного прослоя, доли ед.; $P_{уст}$ — давление закачки в системе ППД на устье скважины, МПа; P_0 — депрессия, которую выдерживает образующийся в пласте силикатный гель, МПа/м.

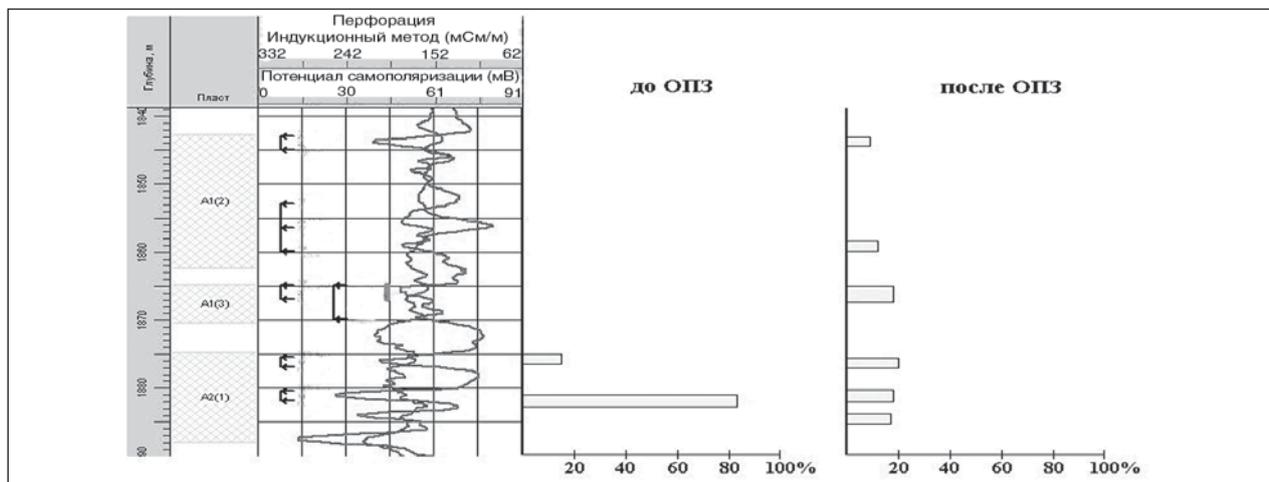
Основная проблема, с которой приходится сталкиваться при анализе результатов обработок нагнетательных скважин, заключается в отсутствии профиля приемистости нагнетательной скважины после обработки.

В качестве примера можно привести изменение профиля приемистости нагнетательной скважины, выполненное в ОАО «Славнефть–Мегионнефтегаз» в 2010 г. На рисунке представлен профиль приемистости нагнетательной скважины № 176 Северо-Покурского нефтяного месторождения до и после обработки гелеобразующим составом на основе силиката натрия. Если до обработки принимало 2 интервала перфорации (1875,0–1876,6 и 1881,0–1883,0 м) общей приемистостью 500 м³/сут, то после обработки стало принимать 5 интервалов перфорации (1843,0–1844,9, 1858,2–1860,0, 1865,0–1867,7, 1881,1–1882,2 и 1883,8–1885,7 м) общей приемистостью 318 м³/сут. Как видно из рисунка, коэффициент охвата увеличился с 0,2 до 0,57 д. е. за счет изменения профиля приемистости. Технологический эффект по реагирующим добывающим скважинам от обработки этой нагнетательной скважины составил за четыре месяца 2089 т дополнительно добытой нефти. Таким образом, можно сделать вывод, что

изменение профиля приемистости нагнетательной скважины приводит к выработке низкопроницаемых прослоев и увеличению добычи нефти.

Промысловые испытания технологии выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин ГОС на основе щелочного силикатного геля выполнялись на нефтяных месторождениях Западной Сибири, Татарстана, Пермской области. Работы проводились в следующих объединениях:

- ОАО «Красноленинскнефтегаз» (Талинское месторождение, пласт ЮК₁₀, ЮК₁₁),
- ОАО «Нижневартовскнефтегаз» (Ершовское, пласт БС₂₋₃, БС₁, Самотлорское, пласт АВ₂₋₃, АВ₁³, БВ₈³, Мыхпайское, пласт АВ₁+АВ₂, месторождения),
- ТПП «Урайнефтегаз» (Даниловское, пласт П₁-П₂, Мортымья-Тетеревское, пласт П, месторождения),
- ОАО «Ноябрьскнефтегаз» (Западно-Ноябрьское, пласт БС₁₂, Муравленковское, БС₁₁, Пограничное, пласт БС₁₁, месторождения),
- ОАО «Сургутнефтегаз» (Быстринское, пласт БС₁, БС₂₋₃, Западно-Сургутское, пласт БС₁, Лянторское, пласт БС₁, месторождения),
- ОАО «Лукойл-Пермнефть» (Аскульское, пласт Тл1а, Быркинское, пласт Бб2, Гондыревское, пласт Бб2, Кокуйское, пласт Бб2, Бш2+3, Бш2б, Бш2а, Бш2а+б, Бш3, Бш2, Бб2+3, Мл, Чураковское, пласт Т, Тл2б, Казаковское, пласт Мл, Красноярско-Куединовское, пласт Бб2, Павловское, пласт Тл2а, Шагирто-Гожанское, пласт Тл2б, Бб2, Балкановское, пласт Мл, месторождения),
- ТПП «Лангепаснефтегаз» (Покамасовское, ЮВ₁, Урьевское, пласт АВ₁, БВ₆, Лас-Еганское, АВ₁₋₂, Южно-Покачевское, пласт БВ₈, месторождения),
- ОАО «Славнефть-Мегионнефтегаз» (Аригольское, пласт ЮВ₁, Мегионское, пласт АВ₁₋₂,



Профиль приемистости нагнетательной скважины № 176 Северо-Покурского месторождения до и после обработки силикатным гелем

Результаты технологической эффективности внедрения технологии ВПП в нагнетательных скважинах

Объединение	Кол-во операций	Успешность, %	Доп. добыча нефти, т	Уд. доп. доб. нефти, т/сква.-опер
ОАО «Красноленинскнефтегаз»	16	100	39500	2469
ОАО «Сургутнефтегаз»	8	100	45945	5743
ОАО «Нижневартовскнефтегаз»	27	100	119051	4409
ТПП «Урайнефтегаз»	11	100	99300	9027
ОАО «Ноябрьскнефтегаз»	27	93	21299	789
ТПП «Лангепаснефтегаз»	29	100	41760	1440
ОАО «Татнефть»	24	73	17787	741
ОАО «Лукойл-Пермнефть»	31	94	31000	1000
ОАО «Мегионнефтегаз»	128	86	102148	798
Итого	301		517790	1720

БВ₈, БВ₁₀, ЮВ₁, Аганское, пласт БВ₈, Южно-Аганское, пласт БВ₆, БВ₉, Мыхпайское, пласт АВ₁₋₂, Максимкинское, пласт ЮВ₁, Ватинское, пласт АВ₁₋₂, БВ₈, Северо-Покурское, пласт АВ₁₋₂, БВ₆, Узунское, пласт БВ₁₀¹⁻³, Покамасовское ЮВ₁, Ново-Покурское, пласт ЮВ₁, месторождения), – ОАО «Татнефть» (Ромашкинское месторождение, пласт Д₁) и др.

Результаты технологической эффективности проведенных работ представлены в таблице.

Максимальная удельная дополнительная добыча нефти получена в ТПП «Урайнефтегаз» и составляет более 9 тыс. т на 1 скважино-операцию, а минимальная — в ОАО «Татнефть», 741 т на 1 скважино-операцию.

Продолжительность технологического эффекта составляла от 1 до 72 месяцев с момента обработки скважины. За это время по всем реагирующим добывающим скважинам нефтяных месторождений было добыто дополнительно 517790 т нефти. Удельная технологическая эффективность составила 1720 т дополнительно добытой нефти на 1 скважино-операцию.

Технология ВПП прошла испытания на нефтяных месторождениях с различными геолого-физическими условиями: в Западной Сибири на месторождениях с полимиктовым типом коллектора, в Европейской части России на месторождениях с терригенным и карбонатным типом коллектора. В Пермском районе проводились работы с различными изоляционными материалами в частности, с пастой «ЭМКО». Время надежной изоляции составляло 2–3 месяца.

Стоит отметить сложность работы с карбонатным коллектором, поскольку он является гидрофобным и за счет этого имеет плохую адгезию к изолирующим материалам на водной основе, а также относится к трещиновато-поровому типу. Обработки нагнетательных скважин гелеобразующим составом на основе силиката натрия на таком типе коллектора позволили увеличить продолжительность эффективной работы скважины в 2 раза по сравнению с обработками скважин пастой «ЭМКО».

На основании проведенного анализа можно сделать следующие выводы:

1. Технология выравнивания профиля приемистости (ВПП) в нагнетательных скважинах с использованием щелочных силикатных гелей испытана на различных пластах нефтяных месторождений, отличающихся коллекторскими свойствами.

2. Эффективность обработки скважины существенно зависит от условий применения технологии.

3. За время, прошедшее с начала испытания технологии выравнивания профиля приемистости в нагнетательных скважинах, обработана 301 скважина и получено дополнительно 517790 т нефти. Удельная технологическая эффективность составила 1720 т нефти на 1 скважино-операцию.

4. Максимальная удельная дополнительная добыча нефти составляет 9027 т на 1 скважино-операцию, а минимальная — 741 т на 1 скважино-операцию.

Литература

1. Сидоров И. А. Применение растворов полиакриламида для ограничения притока вод в нефтяные скважины. — М.: ВНИИОЭНГ, 1976. — 58 с.
2. Способы изоляции воды в нефтяных и газовых скважинах. — М.: ВНИИОЭНГ, 1968. — 46 с.
3. Булгаков Р. Т., Газизов А. Ш. и др. Ограничение притока пластовых вод в нефтяные скважины. — М.: Недра, 1976. — 174 с.
4. Старковский А. В., Рогова Т. С. Эффективность применения силикатного геля для повышения нефтеотдачи пластов // Нефтяное хозяйство. — 2004. — № 4. — С. 42–44.
5. Патент РФ № 1774689. Способ изоляции водопритока и зоны поглощения.

A. V. Starkovskiy

Technology of Conformance Control in Injection Wells Using Silica Gels for Recovery Increase

The technology of conformance control in injection wells is aimed at the redistribution of injected in oil-saturated sub-layers water flow for increasing sweep efficiency by thickness. The comparative analysis of technological efficiency of given technology application is executed.

Key words: injectivity profile, injection well, silica gel, recovery increase.

Эффективность применения полиэтиленовых труб в газораспределительных сетях Российской Федерации

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

В статье рассматриваются вопросы преимущества полиэтиленовых труб над стальными в рамках системы газоснабжения России.

Автором осуществлен комплексный сравнительный анализ укрупненной стоимости строительства газопроводов (в уровне 2008 и 2011 гг.) из наиболее применяемых сортов стальных и полиэтиленовых труб в газораспределительных сетях РФ.

На основании номограмм для гидравлических расчетов стальных и полиэтиленовых газопроводов низкого, среднего и высокого давления с учетом срока их эксплуатации выполнено сравнение удельных потерь давления газопроводов.

Сделаны выводы о неоспоримом преимуществе полиэтиленовых труб, как на стадии единовременного вложения капитальных средств, так и в процессе эксплуатации газопроводов.

Ключевые слова: реконструкция, полиэтилен — сталь, укрупненные показатели стоимости строительства, эффективность полиэтиленовых труб.

На выбор трубной продукции, а также технологию строительства (реконструкции) газопроводов напрямую влияют стоимость и экономическая целесообразность выбранного варианта.

Определить стоимостные характеристики строительства (реконструкции) газопровода из полиэтиленовых или стальных труб удобно на основе сметных расчетов.

Опираясь на «Укрупненные комплексные расценки на строительство объектов газификации регионов РФ» [8], выполнен анализ капитальных затрат на строительство распределительных газопроводов.

В таблице представлены результаты сравнительного анализа укрупненной стоимости строительства газопроводов, приведенной к уровню цен 2011 г. из наиболее применяемых сортов стальных и полиэтиленовых труб в газораспределительных сетях РФ.

Для пересчета укрупненной стоимости строительства в уровень 2011 года были использованы следующие дефляторы [7]:

– 2009 г. к 2008 г. — 1,078;

– 2010 г. к 2009 г. — 1,076;

– 2011 г. к 2010 г. — 1,075.

Сравнительный анализ укрупненной стоимости строительства 1 км газораспределительных сетей в уровне цен 2008 и 2011 гг. с учетом НДС

Сортамент стальных и полиэтиленовых труб, мм	Строительно-монтажные работы, тыс.руб.	Оборудование, тыс.руб.	Прочие затраты, тыс.руб.	Общая сметная стоимость, тыс.руб., в уровне 2008 г.	Общая сметная стоимость, тыс.руб., в уровне 2011 г.
Полиэтиленовые газопроводы					
DN 110x10 ПЭ 80	1 819,03	222,83	819,16	2 861,02	3 567,47
DN 160x14,6 ПЭ 80	2 672,04	222,83	1 063,38	3 955,25	4 931,891
DN 225x20,5 ПЭ 80	3 182,21	222,83	1 204,65	4 609,69	5 747,927
DN 315x28,6 ПЭ 80	5 199,63	374,32	1 810,77	7 384,72	9 208,174
DN 110x10 ПЭ 100	1 941,72	222,83	853,87	3 018,42	3 763,736
DN 160x14,6 ПЭ 100	2 851,07	222,83	1 134,63	4 208,53	5 247,711
DN 225x20,5 ПЭ 100	3 741,30	222,83	1 362,77	5 326,90	6 642,232
DN 315x28,6 ПЭ 100	5 548,00	374,32	1 932,09	7 854,41	9 793,841
Стальные газопроводы					
DN 108x4	2 647,74	67,46	1 016,96	3 732,16	4 653,715
DN 159x4,5	3 808,35	67,46	1 345,19	5 221,00	6 510,183
DN 219x6	4 783,37	315,67	1 620,91	6 719,95	8 069,759
DN 325x6	6 121,62	374,32	2 071,48	8 567,42	10 682,91

В анализе был принят ряд допущений:

- укрупненная сметная стоимость строительства определена по основным объектам и работам, включенным в главы 1–12 сводного сметного расчета;
- строительство осуществлялось в сухих грунтах;
- укладка полиэтиленового газопровода в траншею осуществлялась с подвижного барабана (до DN 160 включительно);
- метод сварки полиэтиленовых труб — сварка встык нагретым инструментом;
- при оценке стоимости строительства стальных газопроводов не учитывались затраты по монтажу ЭХЗ, КИП и А.

По результатам проведенного анализа были сделаны следующие выводы:

- стоимость строительства 1 км полиэтиленовой трубы DN 110×10 мм ПЭ 80 на 23,34% ниже стоимости строительства 1 км стальной трубы DN 108×4 мм, а стоимость строительства 1 км DN 110×10 мм ПЭ 100 на 19,12% ниже строительства аналогичной стальной;
- стоимость строительства 1 км полиэтиленовой трубы DN 160×14,6 мм ПЭ 80 на 24,24% ниже стоимости строительства 1 км стальной трубы DN 159×4,5 мм, а DN 160×14,6 мм ПЭ 100 на 19,4% ниже стоимости строительства аналогичной стальной трубы;
- стоимость строительства 1 км полиэтиленовой трубы DN 225×20,5 мм ПЭ 80 на 28,77% ниже стоимости строительства стальной трубы DN 219×6 мм, а DN 225×20,5 мм ПЭ 100 на 17,69% выше стоимости строительства аналогичной стальной трубы;
- стоимость строительства 1 км полиэтиленовой трубы DN 315×28,6 мм ПЭ 80 на 13,8% ниже стоимости строительства стальной трубы DN 325×6 мм, а DN 315×28,6 мм ПЭ 100 на 8,32% выше стоимости строительства аналогичной стальной трубы.

На рис. 1, 2 представлена графическая интерпретация полученных результатов.

Анализ стоимостных показателей газораспределительных сетей показывает, что удельная стоимость строительства распределительного газопровода в руб. /м может быть с достаточной степенью точности описана соотношением

$$s = a + bD. \quad (1)$$

Коэффициенты a и b будут зависеть от способа прокладки, материала труб, условий строительства (местности) и других показателей, не зависящих от диаметра газопровода [1].

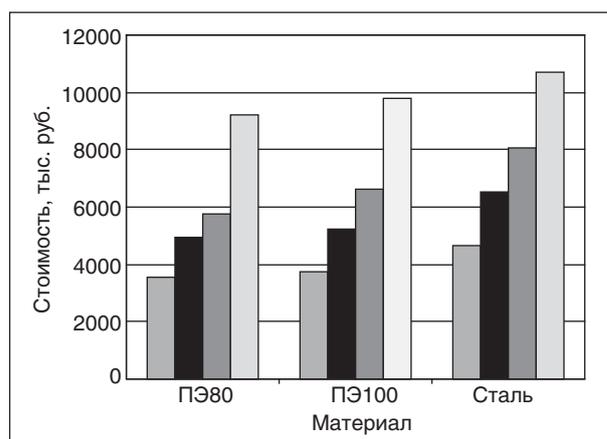


Рис. 1. Соотношение стоимости строительства 1 км распределительных газопроводов из полиэтиленовых и стальных труб: □ — DN110; ■ — DN160; ▒ — DN225; □ — DN315

При этом следует учесть, что в работе рассмотрены полиэтиленовые трубы лишь с SDR 11. Применение труб, например, с SDR 17,6 даст еще больший эффект за счет уменьшения толщины стенки трубы (увеличение пропускной способности за счет большего внутреннего сечения трубы) и тем самым сокращения материалоемкости до 35%.

Годовые эксплуатационные расходы в рублях по газопроводу определяются по формуле [4]

$$C_3 = fK + \delta \sum l, \quad (2)$$

где f — доля амортизационных отчислений (включая расходы на капитальный ремонт от капитальных затрат); K — капитальные затраты, руб.; δ — стоимость обслуживания 1 м газопровода, руб.; $\sum l$ — длина газопровода.

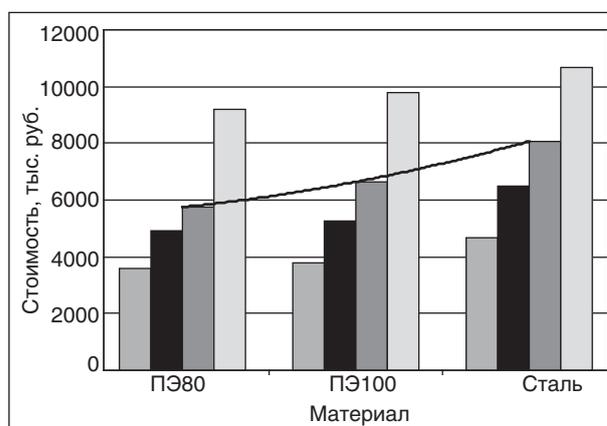


Рис. 2. Линия тренда стоимости строительства 1 км распределительных газопроводов из полиэтиленовых и стальных труб: □ — DN110; ■ — DN160; ▒ — DN225; □ — DN315. Линия — полиномиальный (DN225)

Для выбора оптимального варианта газоснабжения необходимо сравнить капитальные вложения с эксплуатационными расходами.

Экономически более эффективным, а следовательно и более предпочтительным будет тот вариант, который обеспечивает наименьший срок окупаемости капиталовложений [5]

$$T_0 = \frac{K_2 - K_1}{C_1 - C_2} \leq T_n, \quad (3)$$

где T_0 — срок окупаемости в годах; T_n — расчетная величина срока окупаемости для систем газоснабжения, устанавливается инвестором и зависит от тарифных возможностей ГРО; K_2 и K_1 — капитальные вложения по сравниваемым вариантам, руб.; C_1 и C_2 — годовые эксплуатационные расходы, руб.

Дисконтированный срок окупаемости равен минимальному временному интервалу, после которого величина накопленного ЧДД становится и в дальнейшем остается неотрицательной. T_0 (дисконтированный) определяется как решение уравнения [5]:

$$\sum_{t=1}^{T_0} \frac{R(t) - C(t) - H(t)}{(1+e)^t} = K(t) + \sum_{t=1}^{T_0} \frac{K(t)}{(1+e)^t}, \quad (4)$$

где t — номер года расчетного периода; $R(t)$ — номинальная выручка t -го года в денежном выражении (без учета инфляции, то есть в ценах базового периода); C_i — годовые интегральные затраты (исключая капитальные) в денежном выражении (в ценах базового периода); $H(t)$ — сумма налоговых вычетов; $K(t)$ — капиталовложения в год t ; $K(0)$ — начальные капиталовложения.

Важным моментом при выборе той или иной технологии строительства является возможность оптимизации технико-экономических параметров объекта строительства.

При постановке и решении любой оптимизационной задачи требуется четко выделить критерий оптимальности, назначив при этом целевую функцию.

В качестве такого критерия оптимальности можно выбрать минимальные затраты на строительство газораспределительной сети (стоимость труб, работ по строительству и эксплуатации). Следовательно, целевая функция Φ будет выражать зависимость стоимости строительства $S_i(D)_i$ от выбранных диаметров каждого из N участков сети [1]:

$$\Phi = \sum_i^N S_i(D)_i \rightarrow \min. \quad (5)$$

С учетом формулы (1) целевая функция запишется следующим образом:

$$\Phi = \sum_i^N l_i(a + bD_i) \rightarrow \min. \quad (6)$$

При комплексном анализе того или иного варианта газопровода необходимо также учитывать и эксплуатационные затраты. При этом основным критерием выбора технических решений для проектируемого газопровода будет минимум суммарных дисконтированных капитальных и эксплуатационных затрат [6]:

$$\Phi = \sum_{t=0}^T (K(t) + C(t))\alpha(t) \rightarrow \min, \quad (7)$$

где $C(t)$ — годовые интегральные затраты (исключая капитальные) в денежном выражении (в ценах базового периода); $K(t)$ — капиталовложения в год t ; T — последний год расчетного периода;

$$\alpha(t) = (1 + e^{-t}),$$

$t = 1, 2, \dots, T$ — коэффициент дисконтирования; e — норма дисконта.

Если все капиталовложения вносятся одновременно, ежегодные издержки постоянны ($C(t) = \Theta$), а норма дисконта не зависит от времени, то (7) можно записать [5]:

$$\Phi = K + \Theta \sum_{t=0}^T \alpha(t) = K + \frac{1}{E} \Theta \rightarrow \min. \quad (8)$$

$$E \approx \frac{e}{1+e}.$$

При выборе трубной продукции, непосредственно влияющей на конечную стоимость проекта, следует принимать во внимание увеличение пропускной способности полиэтиленовых газопроводов в сравнении со стальными, что весьма немаловажно в масштабах нашей страны. В сравнении альтернатив сталь — полиэтилен, как показали многочисленные исследования, существенную роль играет гидравлическое сопротивление трубопровода, определяющее изменение его пропускной способности в зависимости от значений абсолютной эквивалентной шероховатости.

При проведении гидравлических расчетов газораспределительной сети учитывается материал газопровода, а также процесс старения трубы, который выражается в увеличении шероховатости и зарастании стальных труб и неизменности шероховатости (в некоторых случаях уменьшения) в процессе эксплуатации и ползучести полиэтиленовых труб. Ползучесть полиэтиленовой трубы выражается в увеличении внутреннего диаметра до 5% в процессе эксплуа-

тации под воздействием внутреннего давления и характерного для полиэтилена эффекта ползучести, что в результате приводит к уменьшению толщины стенки трубы.

Особая специфика полиэтиленовых труб заключается еще и в том, что они могут изготавливаться из полиэтилена различной плотности: средней — ПЭ 80, высокой — ПЭ 63 (в настоящее время в системах газораспределения не применяется), а также на основе бимодального сополимера — ПЭ 100. Внутренний слой стенки полиэтиленовой трубы насыщается газом, и степень насыщения зависит от давления газа и плотности стенки. Насыщение газом приводит к изменению шероховатости стенки, вследствие чего изменяется гидравлическое сопротивление трубы. Ползучесть также влияет на изменение шероховатости стенки трубы в процессе эксплуатации. В совокупности все эти факторы определяют пропускную способность полиэтиленовых труб.

В работе [2] представлены номограммы для гидравлических расчетов стальных и полиэтиленовых газопроводов низкого, среднего и высокого давления с учетом срока их эксплуатации. На основании указанных диаграмм произведен анализ газопровода, характеризующегося следующими параметрами:

- диаметр — 225 мм для полиэтилена и 219 мм для стали;
- расход газа по трубе — $Q = 750 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- абсолютная шероховатость внутренней поверхности газопроводов в начальный период времени принята для стальных труб 0,01 см; полиэтиленовых труб — 0,0007 см;
- транспортируемая среда — природный газ плотностью $\rho = 0,73 \text{ кг}/\text{м}^3$, вязкостью $\nu = 15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

По результатам анализа были сделаны следующие выводы: в начальный период времени и по прошествии года эксплуатации удельные потери давления обоих газопроводов практически одинаковы и составляют $28 \text{ кПа}^2/100 \text{ м}$ (для полиэтиленового газопровода удельные потери несколько ниже), однако в период эксплуатации газопроводов — 10 лет — удельные потери для стального газопровода составляют уже $43 \text{ кПа}^2/100 \text{ м}$, что на 47% выше удельных потерь для полиэтиленового газопровода (за 10 лет эксплуатации удельные потери для полиэтиленового газопровода не изменились).

Увеличение удельных потерь стального газопровода происходит из-за увеличения аб-

солютной шероховатости стальных труб в процессе эксплуатации (для стальных труб после 10-летней эксплуатации эквивалентная абсолютная шероховатость достигает 0,1 см).

Полиэтиленовая труба не подвержена коррозии, и ее гидравлические характеристики со временем не ухудшаются, а за счет ползучести пропускная способность даже увеличивается.

Следовательно, для того чтобы через 10 лет избежать замены стального газопровода или повышения давления в сети (с повышением категорийности газопровода), необходимо использовать стальную трубу завышенного диаметра (соответствующее увеличение капитальных затрат) либо, что экономически более эффективно, полиэтиленовую трубу диаметром, эквивалентным диаметру новой стальной трубы.

Таким образом, приведенные показатели по стоимости строительства газопроводов из металлических и полиэтиленовых труб свидетельствуют о том, что за счет отсутствия изоляционных работ и контроля их качества, сокращения объемов сварочных работ (особенно при использовании длинномерных труб и выполнении соединений полиэтиленовых труб с помощью муфт время строительства полиэтиленовых газопроводов сокращается по сравнению со стальными примерно в 5 раз), снижения объемов трубоукладочных работ, отсутствия необходимости защиты газопроводов от электрохимической коррозии общая стоимость строительства газопроводов из полиэтиленовых труб принимает значения меньшие по сравнению со стальными на 15–35%. Кроме того, принимая во внимание данные таблицы и с учетом формул (5)–(8) можно сделать вывод, что оптимизационная целевая функция Φ однозначно принимает значения \min при выборе полиэтиленовой продукции для строительства и реконструкции газораспределительных трубопроводов.

При проектировании подземных газопроводов рекомендуется предусматривать полиэтиленовые трубы ПЭ 80, ПЭ 100, за исключением случаев, когда по условиям прокладки, давлению и виду транспортируемого газа эти трубы применить нельзя. Кроме того, согласно [3], утвержденного приказом Министерства регионального развития РФ от 27.12.2010 № 780, «...строительство сетей газораспределения и реконструкция изношенных стальных газопроводов должны осуществляться с применением преимущественно полимерных труб...».

Литература

1. Гольянов А. И. Газовые сети и газохранилища. — Уфа, 2004. — С. 62–63.
2. Комина Г. П., Прошутинский А. О. Гидравлический расчет и проектирование газопроводов. — СПб., 2010. — С. 109–124.
3. СП 62.13330.2010 «Газораспределительные системы».
4. СТО Газпром 2–2.1-512–2010 «Обеспечение системной надежности транспорта газа и стабильности поставок газа потребителям».
5. Р Газпром 2–2.3-500–2010. Рекомендации по реконструкции (восстановлению) линейной части распределительных газопроводов в стесненных городских условиях с применением полимерных материалов и бестраншейных технологий производства работ.
6. СТО Газпром 2–2.1.-512–2010. Обеспечение системной надежности транспорта газа и стабильности поставок газа потребителям.
7. Письмо ОАО «Газпром» от 12.10.2010 № 03/0020-4032.
8. Укрупненные комплексные расценки на строительство объектов газификации регионов РФ. — М.: ОАО «Газпром промгаз», 2008.

A. S. Ganzikov

Efficiency of Polyethylene Pipes Application at Russian Gas Distribution Networks

Polyethylene pipes advantages over steel ones in the course of Russian gas supply system are considered. Author has accomplished a complex comparative analysis of integrate construction cost of gas pipelines (in the prices of 2008 and 2011) using often applied schedules of steel and polyethylene pipes at Russian gas distribution networks.

A comparative investigation of specific pressure drop of pipelines was performed on the basis of nomographs for hydraulic computation of steel and polyethylene low, medium and high-pressure gas pipelines taking into account their operating life.

Conclusions were drawn out that polyethylene pipes have undeniable advantage not only at the stage of one-time capital funds investment, but also in the process of pipelines exploitation.

Key words: reconstruction, polyethylene, steel, integrate construction cost, polyethylene pipes efficiency.

Вниманию специалистов!

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.

Отбор проб углеводородного сырья, находящегося под высоким давлением, в пробоотборники поршневого типа

С. А. Арыстанбекова, А. Е. Скрыбина, Н. С. Миронова
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Разработана методика отбора проб углеводородного сырья (в первую очередь нестабильного газового конденсата) в пробоотборники поршневого типа (ППТ). Показано, что ППТ обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с широко распространенными двухвентильными пробоотборниками. В частности, использование ППТ позволяет проводить разгазирование проб при постоянном давлении. При анализе пробы, отобранной в ППТ, без ее предварительного разгазирования можно провести 20 параллельных определений и более, в то время как из двухвентильного пробоотборника можно провести только 2–3 параллельных определения.

Разработанная в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» методика отбора проб углеводородного сырья в ППТ оформлена в виде СТО Газпром.

Ключевые слова: пробоотборник поршневого типа, нестабильный газовый конденсат, отбор проб.

Исследование химического состава и физико-химических свойств углеводородного сырья газоконденсатных, нефтегазоконденсатных и нефтяных месторождений является основой для решения широкого круга проектных и производственных задач, связанных с его добычей, транспортом и переработкой. При использовании мощных инструментальных методов химического анализа (например, [1]), основным источником погрешностей зачастую становится процедура отбора проб.

В настоящее время пробы нестабильного газового конденсата (НГК), находящиеся под избыточным давлением собственных паров (до 10 МПа), в большинстве случаев отбирают в двухвентильные пробоотборники [2, 3]. Согласно [2], для обеспечения безопасного хранения и транспортирования проб, находящихся под высоким давлением, необходимо проводить их частичный сброс из пробоотборника. Выполнение этой операции применительно к пробам сжиженных углеводородных газов не представляет существенных сложностей. Однако для проб НГК выполнение этой операции будет приводить к изменению их исходного состава вследствие преимущественной потери легких компонентов. У двухвентильных пробоотборников имеются и другие недостатки. В частности, они малоприменимы для проведения метрологической аттестации методик химического анализа.

Отбор проб в пробоотборники поршневого типа

За рубежом для отбора проб углеводородного сырья и продукции (широкая фракция легких

углеводородов, сжиженные углеводородные газы), находящихся под высоким давлением, широко используют пробоотборники поршневого типа (ППТ) [4, 5]. Конструктивно ППТ представляет собой контейнер, который разделен внутри поршнем на две герметичные камеры: камеру пробы и камеру рабочего газа (которую заполняют инертным газом для поддержания давления отбора в контейнере). Заполнение ППТ происходит за счет смещения поршня внутри контейнера под действием избыточного давления пробы. Типовая конструкция ППТ приведена на рис. 1. Степень заполнения камеры пробы не должна превышать 80% от общего объема ППТ при температуре отбора 15°C. С целью контроля степени заполнения ППТ оборудованы индикаторами положения поршня. В качестве таких индикаторов может использоваться магнитный маячок, поршневой шток или другое аналогичное устройство.

Отбор проб в ППТ проводят следующим образом. В соответствии с рекомендациями [4, 5], перед началом отбора проб в камере рабочего газа ППТ создают газовую подушку. Для этого вентиль камеры рабочего газа Г (при открытом выходном вентиле камеры пробы З, рис. 2) с помощью подводок и редуктора подсоединяют к баллону с инертным газом и создают давление в камере рабочего газа ППТ, как минимум, на 0,3–1,0 МПа превышающее давление пробы в точке ее отбора.

Для заполнения ППТ отбираемой пробой при закрытом сбросном вентиле Б открывали входной вентиль камеры пробы В и, осторожно приоткрыв вентиль камеры рабочего газа Г,

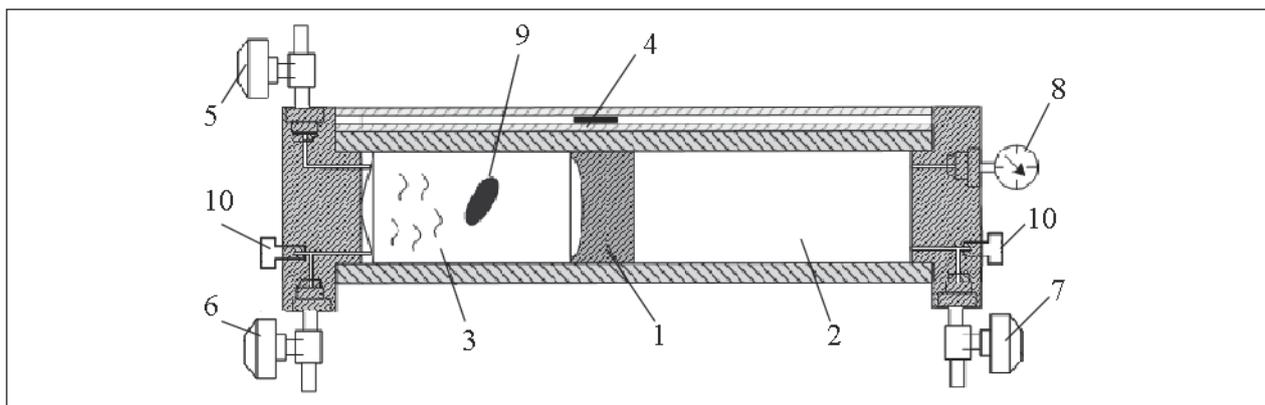


Рис. 1. Типовая конструкция ППТ: 1 — поршень; 2 — камера рабочего газа; 3 — камера пробы; 4 — индикатор положения поршня; 5 — входной вентиль камеры пробы; 6 — выходной вентиль камеры пробы; 7 — вентиль камеры рабочего газа; 8 — манометр; 9 — перемешивающее устройство (свободно перемещающаяся пластина, магнитная мешалка); 10 — предохранительный клапан

медленно выпускали инертный газ. По мере приближения давления в камере рабочего газа к давлению отбираемой пробы начиналось постепенное поступление пробы в ППТ. Степень заполнения ППТ пробой контролировали по индикатору положения поршня 9. После заполнения ППТ последовательно перекрывали вентили Г, В, А и отсоединяли пробоотборник от пробоотборной линии.

Проведение экспериментальных исследований проб НГК

Экспериментальное определение компонентно-фракционного состава НГК, а также содержания в нем индивидуальных серосодержащих соединений (ССС) проводили в соответствии с методом Б СТО Газпром 5.5 [1]. Данный метод применим как для бессернистых, так и для серосодержащих НГК и позволяет проводить анализ проб НГК без их предварительного разгазирования. Анализ проводили с использованием аналитического комплекса, состоящего из двух газовых хроматографов, оборудованных системой пневматического ввода проб НГК под давлением (табл. 1). Хроматограф 1, оснащенный детекторами ДТП и ПИД, использовали для определения углеводородов, сероводорода (выше 0,10% мас.), азота, диоксида углерода и метанола. Хроматограф 2, оснащенный ПФД, использовали для определения сероводорода (менее 0,10% мас.), серооксида углерода, сероуглерода, индивидуальных меркаптанов (C_1-C_4) и других ССС (диметилсульфида, диметилдисульфида, диэтилсульфида, диэтилдисульфида, тетрагидротиофена).

Подачу пробы на анализ проводили путем ее вытеснения с помощью инертного газа из

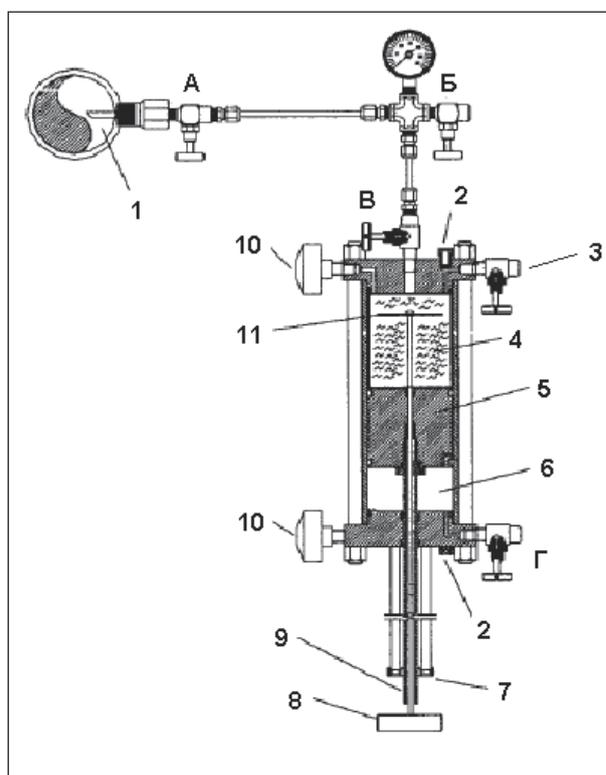


Рис. 2. Схема подсоединения ППТ к источнику отбираемой пробы: А — вентиль источника образца; Б — сбросной вентиль; В — входной вентиль камеры пробы; Г — вентиль камеры рабочего газа; 1 — отбираемый образец; 2 — предохранительный клапан; 3 — выходной вентиль камеры пробы; 4 — проба; 5 — поршень; 6 — камера рабочего газа; 7 — индикатор 80 %-ного заполнения ППТ; 8 — устройство для перемешивания пробы вручную; 9 — индикатор положения поршня; 10 — манометр; 11 — лопасти перемешивающего устройства

Табл. 1. Условия определения состава проб НГК

Параметр	Определяемые компоненты		
	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , N ₂ , CO ₂ , H ₂ S	C ₄ , C ₅ , C ₆ -C _{12+в}	ССС
Адсорбент	Porapak Q	DB-1	GS-GasPro
Длина колонки, м	2	30	30
Внутренний диаметр колонок, мм	2	0,53	0,32
Объемный расход газа-носителя, см ³ /ми	20	–	20
Давление газа-носителя (гелий), кПа	–	20–40	–
Температура термостата детектора, °С	200–210	330	250
Начальная температура термостата колонки, °С (время выдержки, мин)	100–120	0,2 (2)	60 (2)
Скорость нагрева термостата колонки, °С /мин	–	15–20	15–20
Конечная температура термостата колонки, °С	–	320	240
Температура испарительной камеры КрПТ, °С	200	320	180
Объем пробы, мм ³	0,5–1,0	0,2–0,5	0,1–0,7
Метод расчета	Абсолютная градуировка	Нормализация	Абсолютная градуировка

ППТ в соответствии со схемой, приведенной на рис. 3.

Результаты и их обсуждение

Предлагаемые подходы отработывались на пробах углеводородного сырья с высоким содержанием сероводорода и других ССС, отобранных на газоперерабатывающих предприятиях Волго-Уральского региона.

Как видно из табл. 2, данные по компонентному составу проб НГК, полученные для двух типов пробоотборников, близки. Это доказывает, что при определении только углеводородного состава проб применение более простых и дешевых двухвентильных пробоотборников вполне оправданно. Однако ППТ незаменимы при определении компонентов, обладающих заметной растворимостью в воде.

Определение индивидуальных ССС в пробах углеводородного сырья и продукции представляет собой довольно сложную задачу. В частности, прямая подача пробы под давлением в хроматограф из двухвентильного пробоотборника ([1], метод Б) осуществляется с помощью гидравлического пресса. При этом ССС могут теряться вследствие их частичного растворения в воде. Поэтому при вводе пробы в хроматограф из двухвентильного пробоотборника наиболее достоверными являются результаты, полученные в первые два-три ввода. В то же время подача пробы на анализ из ППТ лишена негативной динамики. В этом случае давление на пробу оказывает инертный поршень, который не может оказывать влияние на ее химический состав. Различия в сходимости результатов по двум типам пробоотборников достигают максимального значения в случае легких ССС, обладающих наибольшей растворимостью в воде. Например, для метилмеркаптана относительное стандартное отклонение составляет 4,2% для двухвентильного пробоотборника и 2,2% для ППТ. Для этилмеркаптана соответствующие значения составляют 2,8 и 0,6%. Таким образом, использование ППТ позволяет минимизировать погрешности анали-

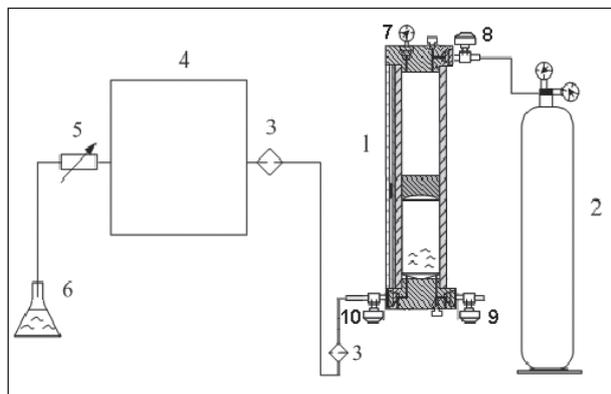


Рис. 3. Схема ввода пробы углеводородного сырья и продукции в хроматограф из пробоотборника поршневого типа:
 1 — пробоотборник поршневого типа; 2 — баллон с инертным газом; 3 — фильтры (на выходе из ППТ и на входе в хроматограф);
 4 — хроматограф; 5 — регулируемое пневмосопротивление хроматографа; 6 — емкость с щелочным раствором хлористого кадмия; 7 — манометр пробоотборника поршневого типа; 8 — вентиль камеры рабочего газа; 9 — входной вентиль камеры пробы; 10 — выходной вентиль камеры пробы

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Табл. 2. Сравнение результатов определения состава (% мас.) пробы НГК Оренбургского ГКМ разными методами

Компонент/ фракция, °С	Прямая подача под давлением ([1], метод Б) из ППТ	Анализ с пред- варительным разгазированием([1], метод А) из двух- вентильного пробо- отборника	Компонент/ фракция, °С	Прямая подача под давлением ([1], метод Б) из ППТ	Анализ с пред- варительным разгазированием([1], метод А) из двух- вентильного пробо- отборника
Метанол	006	–	330–340	1,18	1,076
CO ₂	045	0,10	340–350	1,29	1,162
H ₂ S	13	1,22	350–360	1,19	1,073
C ₁	0,32	0,54	360–370	1,09	0,998
C ₂	0,40	0,53	370–380	0,88	0,805
C ₃	1,16	1,43	380–390	0,93	0,850
<i>i</i> -C ₄	19	16	390–400	0,85	0,777
C ₄	3,42	3,53	400–410	0,79	0,710
<i>i</i> -C ₅	5,18	5,420	410–420	0,75	0,650
C ₅	50	5,481	420–430	0,69	0,559
45–60	3,27	3,582	430–440	0,65	0,461
60–70	5,13	5,609	440–450	0,62	0,362
70–80	1,14	1,217	450–460	0,53	0,232
80–90	4,12	4,708	460–470	0,43	084
90–100	4,59	4,426	470–480	0,30	025
100–110	2,69	2,722	480–490	0,13	021
110–120	52	513	490–500	03	009
120–130	2,36	2,267	500–510	02	007
130–140	34	2,867	510–520	01	006
140–150	34	2,885	COS	002	006
150–160	2,51	2,332	CS ₂	001	000
160–170	2,37	2,205	CH ₃ SH	0,174	0,146
170–180	2,59	2,437	C ₂ H ₅ SH	0,596	0,554
180–190	1,67	1,585	Диметилсульфид	0,202	0,173
190–200	1,96	1,909	<i>i</i> -C ₃ H ₇ SH	0,780	0,692
200–210	1,42	1,390	C ₃ H ₇ SH	0,174	0,141
210–220	1,96	1,934	2-Метил-2-пропил- меркаптан	075	056
220–230	1,30	1,367	2-Метил-1-пропил- меркаптан	013	018
230–240	23	2,150	1-Метил-1-пропил- меркаптан	0,620	0,769
240–250	1,33	1,434	C ₄ H ₉ SH	0,110	077
250–260	1,92	2,124	Диметилдисульфид	0,155	0,136
260–270	1,44	1,600	Диэтилсульфид	070	056
270–280	1,77	1,960	2-Этилтиофен	0,225	0,225
280–290	1,65	1,769	2.5-Диметилтиофен	081	0,131
290–300	1,29	1,344	Тетрагидротиофен	016	011
300–310	1,65	1,631	Диэтилдисульфид	013	008
310–320	1,57	1,478	Сумма неидентифи- цированных ССС	0,486	0,409
320–330	1,36	1,261	Сумма ССС	3,79	3,61

за (в том числе и за счет устранения эффектов растворимости).

При проведении анализа по методу А [1] (с предварительным разгазированием пробы) использование ППТ позволяет проводить разгазирование при постоянном давлении [3]. В случае двухвентильного пробоотборника постоянство давления обеспечивается с помощью гидравлического пресса, что, как показано выше, может сопровождаться потерями водорастворимых компонентов проб. При разгазировании проб, отобранных в ППТ, контакт с водой исключен. Более того, в этом случае можно разгазировать только часть пробы без искажения состава оставшейся части.

Еще одна важная область, в которой ППТ существенно превосходят двухвентильные пробоотборники, — получение метрологических характеристик методик анализа. При прямой подаче проб в хроматограф под давлением в случае двухвентильного пробоотборника можно провести 2–3 параллельных определения. При проведении разгазирования полученные для двухвентильного пробоотборника результаты вообще могут быть трактованы как единичное определение состава пробы НГК, хотя число параллельных измерений для газа дегазации и дегазированного конденсата может быть доста-

точно большим. В то же время для ППТ объемом 400 мл можно проводить 20 параллельных определений и более.

По результатам проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что ППТ обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с широко распространенными двухвентильными пробоотборниками. Единственным недостатком ППТ является их относительно высокая стоимость. Поэтому при проведении массовых анализов проб (например, сжиженных углеводородных газов) только на углеводородный состав переход от двухвентильных пробоотборников к ППТ вряд ли целесообразен. В то же время ППТ незаменимы при проведении исследовательских работ, особенно применительно к серосодержащим пробам.

Разработанная в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» методика отбора проб углеводородного сырья в пробоотборники поршневого типа оформлена в виде СТО Газпром. Внедрение данного стандарта позволит унифицировать процедуру отбора проб углеводородного сырья и продукции, находящихся под высоким давлением, для обеспечения представительности отобранной пробы и получения достоверных экспериментальных данных о ее химическом составе.

Литература

1. СТО Газпром 5. 5–2007. Конденсат газовый нестабильный. Методика определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава. — М.: ОАО «Газпром», 2007. — 86 с.
2. ГОСТ 14921–78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб. — М.: Стандартинформ, 2006. — 11 с.
3. ММ 51–00159093–004–02. Нестабильные жидкие углеводороды. Методы отбора проб. — М.: ИРЦ Газпром, 2002. — 14 с.
4. ASTM D 3700–07. Standard Practice for Obtaining LPG Samples Using a Floating Piston Cylinder. — 2007. — 10 p.
5. GPA 2174 – 93. Obtaining Liquid Hydrocarbon Samples for Analysis by Gas Chromatography. — 1993. — 15 p.

S. A. Arystanbekova, A. Ye. Skryabina, and N. S. Mironova

High-Pressure Hydrocarbon Feedstock Sampling into Piston Type Sample Ports

A method of hydrocarbon feedstock (mainly unstable gas condensate) sampling into piston type sample ports (PSP) was developed. A number of essential advantages of PSP in comparison with widely used two-valved sample ports are demonstrated. Particularly utilization of PSP allows degassing of samples at constant pressure.

If the sample is collected in PSP, more than 20 parallel tests could be conducted without preliminary degassing, while only 2–3 parallel tests can be conducted using a sample from two-valved sample port. The method of hydrocarbon feedstock sampling into PSP was developed in Gazprom VNIIGAZ LLC and was legalized as Gazprom Standard of Organization.

Key words: *piston type sample port, unstable gas condensate, sampling.*

Лабораторный анализатор низшей объемной теплоты сгорания газов

В. А. Батрамеев, А. П. Варламов, Л. В. Илясов
Тверской государственной технической университет

В статье описаны принцип действия и конструкция лабораторного анализатора низшей объемной теплоты сгорания газов, который при малом объеме пробы способен экспрессно измерять данный показатель качества любых газов (в том числе, бедных горючими компонентами), а также приведена математическая модель сигнала такого анализатора, подтвержденная экспериментальными данными, и его технические характеристики.

Ключевые слова: теплота сгорания, газификация и пиролиз, бедные газы, лабораторный анализатор, пламенно-температурный детектор.

В настоящее время во многих организациях проводятся исследования процессов газификации и пиролиза углеводородсодержащих материалов. При этом на лабораторных установках, как правило, получают небольшое количество (несколько сотен мл) газообразных сред, для которых необходимо определять основные показатели качества.

Одним из основных показателей качества газообразных топлив является низшая объемная теплота сгорания, которая обычно определяется с помощью газовых калориметров или хроматографов.

Применение в лабораторных исследованиях существующих калориметров (влажного, сухого, каталитического, корреляционного и др.) не представляется возможным, поскольку для их работы требуются значительные объемы (несколько литров) анализируемого газа.

Единственным анализатором, который способен обеспечить измерение теплоты сгорания малых количеств газов (5–10 мл), которые получают в процессе газификации и пиролиза углеводородсодержащих материалов, является хроматограф. Однако хроматографы обладают такими недостатками, как значительная продолжительность (порядка 20 мин) и невысокая точность анализа, связанная с тем, что определение теплоты сгорания с помощью хроматографа осуществляется расчетным путем на основе результатов анализа состава газообразных сред. Большая продолжительность хроматографического анализа не позволяет исследовать динамику технологических процессов, осуществляемых на лабораторных установках.

В работе [1] предложен новый анализатор, который при малом объеме пробы способен экспрессно измерять низшую объемную теплоту сгорания любых газов (в том числе бедных горю-

чими компонентами). Принцип действия такого анализатора основан на измерении температуры продуктов сгорания, образующихся при сгорании постоянной по объему пробы анализируемого газа в водородном пламени.

Схема лабораторного анализатора низшей объемной теплоты сгорания газов показана на рис. 1.

Анализатор содержит блок подготовки газов I, аналитический блок II, блок измерения и обработки информации III. В блоке подготовки газов I расположены стабилизаторы давления и расхода 1, 2 и 3 соответственно воздуха, водорода и газаносителя, которым также служит воздух.

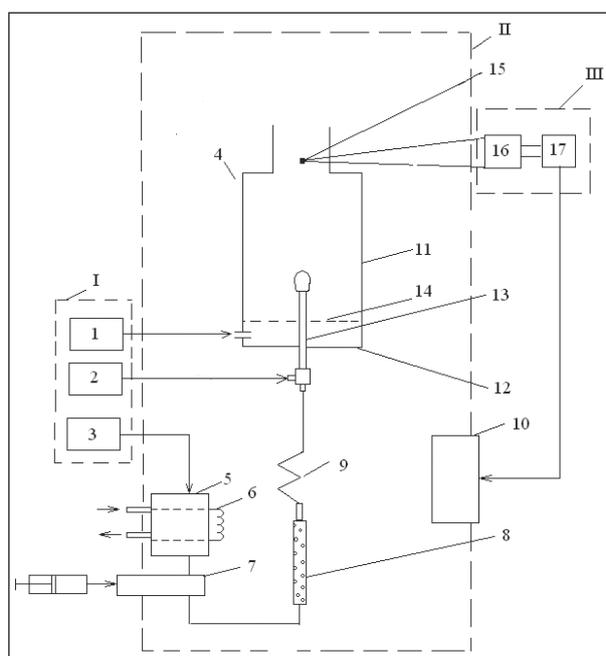


Рис. 1. Схема лабораторного анализатора низшей объемной теплоты сгорания газов

В аналитическом блоке II расположен пламенно-температурный детектор 4, ручной дозатор 5 с дозируемым объемом 6, устройство для ввода пробы шприцом 7, колонка для поглощения диоксида углерода 8, колонка транспортной задержки 9 и регулятор температуры 10.

Пламенно-температурный детектор содержит корпус 11, нижнюю крышку 12, на которой укреплено миниатюрное сопло 13. В нижней части детектора размещен расщепитель потока воздуха 14, необходимого для сгорания. Над горелкой по оси камеры размещен горячий спай термодпары 15, которая подключена к нормирующему преобразователю 16, а выход последнего подключен к компьютеру 17, снабженному АЦП. Кроме того, во внутренней полости корпуса пламенно-температурного детектора имеются элементы устройства автоматического зажигания пламени (на рисунке не показаны).

В анализаторе используется импульсный метод ввода пробы анализируемого вещества [2]. Работает анализатор в двух режимах: «Подготовка» и «Анализ».

В процессе работы из блока подготовки газов в аналитический блок непрерывно с постоянными объемными расходами поступают воздух, водород и газ-носитель. Температура в аналитическом блоке поддерживается постоянной с помощью регулятора температуры, равной 45°C. В горелке формируется миниатюрное водородное пламя, а продукты сгорания водорода омывают горячий спай термодпары. При этом формируется начальный уровень сигнала анализатора.

В режиме «Подготовка», если дозирование пробы осуществляется с помощью ручного дозатора 5, к нему подается через входной штуцер анализируемый газ. При этом каналы дозатора 5 соединяются так, что этот газ проходит через дозируемый объем 6 (см. пунктирную линию на рисунке). После переключения дозатора в режим «Анализ», его каналы соединяются таким образом, что потоком газа-носителя проба анализируемого газа из дозируемого объема 6 транспортируется в колонку 8. Если дозирование осуществляется с помощью шприца через устройство ввода 7, проба анализируемого газа непосредственно транспортируется в колонку 8.

Вне зависимости от способа ввода газа, проба из колонки 8 транспортируется в колонку транспортной задержки 9. При этом в процессе движения по колонке 8 проба очищается от диоксида углерода за счет того, что колонка 8 заполнена натронной известью, являющейся поглотителем диоксида углерода. Далее проба потоком газа-носителя транспортируется в горелку, в тройник

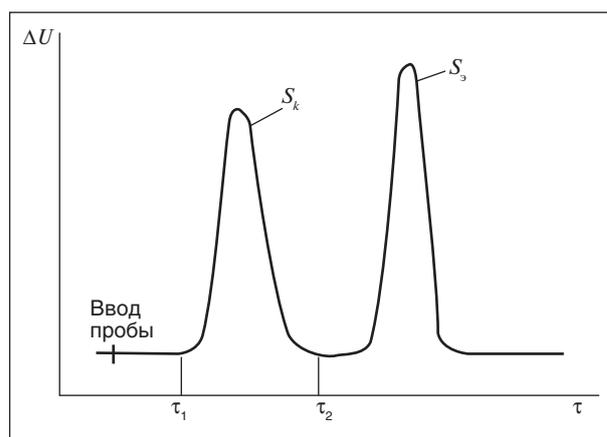


Рис. 2. Сигнал анализатора низшей объемной теплоты сгорания газов

которой подается водород. При сгорании пробы в пламени водорода изменяется температура продуктов сгорания, которая измеряется с помощью термодпары, а изменение температуры продуктов сгорания по отношению к начальному уровню сигнала, позволяет получить информацию о низшей объемной теплоте сгорания.

Сигнал анализатора имеет форму, близкую к кривой Гаусса (рис. 2), высота ΔU или площадь S которого используется при получении информации о низшей объемной теплоте сгорания анализируемого газа. При этом высота сигнала соответствует максимальной концентрации анализируемой газовой среды в потоке газ-носителя, а площадь определяется объемом пробы этой среды.

Колонка 8 имеет длину 1 м, внутренний диаметр 3 мм и заполнена гранулами натронной извести диаметром 1–1,5 мм. Колонка выполнена из стекла или прозрачного пластика для контроля состояния натронной извести, которая при насыщении диоксидом углерода способна менять свою окраску с белой на сиреневую.

Колонка 9 представляет собой трубку длиной 0,8 м и внутренним диаметром 3 мм. Она необходима для создания небольшой задержки (15–30 с) во времени между моментом ввода пробы и ее поступлением в горелку. Это исключает наложение изменения сигнала помехи детектора, появляющегося в момент ввода пробы, и полезного сигнала, который формируется при сгорании пробы в горелке.

Для данного анализатора в работе [3] была получена и проверена экспериментально математическая модель сигнала, учитывающая все его режимные параметры, а также изменение высоты пламени, которое имеет место при сгорании пробы анализируемого газа. При малых объемах

пробы, как показали результаты исследований, изменение высоты пламени практически не влияет на результаты анализа. Поэтому для случая, когда в качестве газа-носителя используется горючий газ, данная модель имеет вид

$$\Delta t = K_1 c_{\text{см}} (Q_{\text{см}} - Q_{\text{г-н}}), \quad (1)$$

где Δt — изменение температуры продуктов сгорания; K_1 — постоянный коэффициент; $Q_{\text{см}}$ — низшая объемная теплота сгорания анализируемой газовой смеси; $Q_{\text{г-н}}$ — низшая объемная теплота сгорания газа-носителя; $c_{\text{см}}$ — объемная концентрация газовой смеси в газе-носителе.

Для случая, когда газ-носитель негорючий (например, воздух), данная модель имеет следующий вид

$$\Delta t = K_1 c_{\text{см}} Q_{\text{см}}. \quad (2)$$

Зависимость сигнала термопары от температуры в линейном приближении имеет вид

$$\Delta U = K_T \Delta t, \quad (3)$$

где ΔU — изменение сигнала термопары; K_T — коэффициент преобразования термопары.

С учетом зависимости (2) выражение (3) примет следующий вид:

$$\Delta U = K Q_{\text{см}} c_{\text{см}}, \quad (4)$$

где $K = K_1 K_T$ — коэффициент преобразования пламенно-температурного детектора.

Формулой (4) описывается амплитуда сигнала анализатора. В этом случае $c_{\text{см}}$ определяется максимальной концентрацией анализируемого газа в потоке газа-носителя при импульсном методе ввода пробы.

Для получения зависимости, которая описывает площадь сигнала, проведем следующие преобразования:

$$\begin{aligned} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta U(\tau) d\tau &= \int_{\tau_1}^{\tau_2} K Q_{\text{см}} c_{\text{см}}(\tau) d\tau = \\ &= K Q_{\text{см}} \int_{\tau_1}^{\tau_2} c_{\text{см}}(\tau) d\tau = K Q_{\text{см}} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\Omega_{\text{см}}(\tau)}{\Omega_{\text{г-н}}} d\tau = \\ &= \frac{K Q_{\text{см}}}{\Omega_{\text{г-н}}} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Omega_{\text{см}}(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (5)$$

где $c_{\text{см}}(\tau)$ — изменяющаяся во времени τ объемная концентрация анализируемой смеси в процессе сгорания пробы; τ_1, τ_2 — время начала и окончания выхода сигнала; $\Omega_{\text{см}}$ — парциальный объемный расход газовой смеси; $\Omega_{\text{г-н}}$ — объемный расход газа-носителя.

С учетом того, что площадь сигнала (S) и объем пробы анализируемого газа (V)

$$S = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta U(\tau) d\tau, \quad V = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Omega_{\text{см}}(\tau) d\tau,$$

уравнение (4) примет следующий вид:

$$S = K_s Q_{\text{см}}, \quad (6)$$

где $K_s = KV/W_{\text{г-н}}$ — постоянный коэффициент.

Выражения (4) и (6) позволяют по изменению сигнала термопары определить низшую объемную теплоту сгорания анализируемого газа.

Как показала экспериментальная проверка, сигнал анализатора может изменяться при значительных концентрациях в пробе диоксида углерода (до 40%). Этим фактом объясняется включение в состав анализатора колонки, поглощающей диоксид углерода. Наличие такой колонки является чрезвычайно важным, особенно для случаев анализа бедных горючими компонентами газов, содержащих диоксид углерода, которые обычно получают при проведении процессов каталитического пиролиза и газификации углеводородосодержащих материалов.

Для увеличения точности измерений предусмотрено в каждом анализе использование газа с известной низшей объемной теплотой сгорания — эталонного газа (например, метана). В этом случае после определения низшей объемной теплоты сгорания анализируемого газа в анализатор вводится равная по объему проба эталонного газа, а теплота сгорания анализируемого газа в этом случае определяется по формуле

$$Q_{\text{см}} = \frac{S_k}{S_3} Q_3, \quad (7)$$

где Q_3 — низшая объемная теплота сгорания эталонного газа; S_k — площадь пика сигнала, полученного для анализируемого газа; S_3 — площадь пика сигнала, полученного для эталонного газа.

Для дозирования анализируемого и эталонного газов используется специальный высокоточный шприц.

Технические характеристики анализатора:

Диапазон измерений, МДж/м ³	0–50
Время анализа, мин	не более 3
Расход водорода, см ³ /мин	60
Расход воздуха, см ³ /мин	300
Расход газа-носителя (воздуха), см ³ /мин	20
Объем пробы анализируемого газа, см ³	~0,5
Объем пробы эталонного газа, см ³	~0,5
Относительная погрешность измерений, %	± 1

Литература

1. Патент РФ № 94710. Автоматический анализатор теплоты сгорания газообразных топлив.
2. Фарзанэ Н. Г., Ильясов Л. В. Импульсный ввод анализируемого газа в автоматических газоанализаторах // Измерительная техника. — 1971. — №4. — С. 21–35.
3. Батрамейев В. А. Математическая модель сигнала анализатора низшей объемной теплоты сгорания газообразных топлив // Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-23: Сб. трудов XXIII Междунар. науч. конф. Т. 12. Секция 14, 15 / Под общ. Ред. В. С. Балакирева. — Смоленск: РИО филиала ГОУВПО «МЭИ (ТУ)» в Смоленске, 2010. — С. 124.

V. A. Batrameyev, A. P. Varlamov, and L. V. Ilyasov

A Laboratory Analyzer of Gases Low Volumetric Combustion Heat

The concept of operation and design of a laboratory analyzer of gases low volumetric combustion heat are described, which at low sample volume is capable to measure rapidly this quality factor of any gas (including gases with low content of combustible components). Technical specifications for the described analyzer are given, and mathematical model of the analyzer signal is presented and proved by experimental data.

Key words: *combustion heat, gasification, pyrolysis, lean gas, laboratory analyzer, flame detector.*

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