

Главный редактор  
Б. П. ТУМАНЯН

**Научно-редакционный совет:**

А. Б. АМЕРИК,  
С. В. ДЕЙНЕКО,  
Е. А. ЛУКАШЕВ,  
Е. А. МАЗЛОВА,  
М. Л. МЕДВЕДЕВА,  
А. З. МИРКИН,  
О. И. СТЕКЛОВ,  
В. С. ШУПЛЯКОВ,  
Ф. М. ХУТОРЯНСКИЙ

**Редакция:**

Н. Н. ПЕТРУХИНА (редактор,  
ответственный секретарь),  
О. В. ЛЮБИМЕНКО (редактор),  
В. В. ЗЕМСКОВ (оформление  
и верстка)

## СОДЕРЖАНИЕ

### ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

И. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе, Л. И. Ружинская  
ПЕРВАПОРАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ  
ПЕРЕРАБОТКИ ИЗНОШЕННЫХ ШИН. СТАТЬЯ ПЕРВАЯ ..... 2

Ю. Л. Шишкин  
ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ СХЕМ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТЕШЛАМОВ  
ПОСРЕДСТВОМ ОЦЕНКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ  
ПО ПРОЧНОСТИ СВЯЗИ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ..... 5

Г. А. Гусейнова  
ГИДРИРОВАННЫЕ ОЛИГОМЕРЫ ПРОПИЛЕНА —  
АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ОСНОВА ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЕЛ ..... 10

### ОБОРУДОВАНИЕ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

С. И. Колесников, М. Ю. Кильянов, Ю. И. Игнатенков  
КАВИТАЦИОННЫЙ СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ РАБОТЫ  
ВОДООХЛАЖДАЮЩИХ УСТАНОВОК..... 17

### ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

Д. Ю. Кропачев, А. А. Гришин, А. Д. Масло  
МЕТОДЫ ОПЕРАТИВНОГО ИЗМЕРЕНИЯ  
ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ..... 19

### ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ТЕХНИЧЕСКИЙ НАДЗОР

Г. Г. Васильев, Ю. А. Горяинов, В. К. Иванец, И. Л. Садова  
ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЫШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ  
ПОДВОДНЫХ ПЕРЕХОДОВ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ..... 21

Э. А. Микаэлян  
РАЗРАБОТКА КРИТЕРИЕВ ДОБРОВОЛЬНОЙ  
СЕРТИФИКАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ, ГАЗО-  
И НЕФТЕПЕРЕКАЧИВАЮЩИХ ГАЗОТУРБИННЫХ АГРЕГАТОВ ..... 24

### ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В. Н. Башкин, Р. В. Галиулин, Р. А. Галиулина  
ДИАГНОСТИКА РЕКУЛЬТИВАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ  
УГЛЕВОДОРОДАМИ И ПИРОГЕННЫХ ПОЧВ ..... 31

### РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЯНОГО КЕКА В ПРОИЗВОДСТВЕ  
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ..... 36

### АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ, ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ И ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ

А. Л. Лapidус, И. А. Голубева  
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СЕРЫ  
ИЗ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СЕРЫ ..... 40

### PERSONALIA

АКИВИЙ ЗИНОВЬЕВИЧ ДОРОГОЧИНСКИЙ  
(К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)..... 47

**Адрес редакции:**

111116, Москва, ул. Авиамоторная, 6.  
Тел./факс: (495) 361-11-95.  
e-mail: tpps@list.ru

При перепечатке любых материалов  
ссылка на журнал  
«Промышленный сервис»  
обязательна.

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

Журнал зарегистрирован в Министерстве РФ  
по делам печати, телерадиовещания  
и средствам массовой коммуникации.  
Свидетельство о регистрации  
ПИ № ФС77-44240 от 17.03.2011 г.

ISSN 2224-9656

Подписной индекс в каталоге  
агентства «Роспечать» 46831

Материалы авторов не возвращаются.

Тираж 1000 экз.

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

## Первапорационное разделение продуктов переработки изношенных шин.

### Статья первая

И. А. Буртная, О. О. Гаччиладзе, Л. И. Ружинская  
 Национальный технический университет Украины  
 «Киевский политехнический институт»

*Представлена схема и технология первапорационного разделения продуктов пиролиза изношенных автомобильных шин с возможностью выделения углеводородных фракций.*

**Ключевые слова:** переработка отходов, первапорация, смесь углеводородов, пиролиз, изношенные шины, пиролизная жидкость.

В настоящее время все больше внимания уделяется технологиям переработки отходов. Следует выделить технологии получения смесей углеводородов разного состава из отработавших резинотехнических изделий, изделий бытового, пищевого и медицинского назначения, автомобильных шин и т. д. Изношенные автомобильные шины являются наиболее удобным для сбора и переработки и распространенным видом вторичного сырья. Ежегодно в Украине отправляется на утилизацию в среднем 5–7 млн шин, причем в последние несколько лет их количество каждый год возрастает на 100–200 тыс. [1]. Утилизацией этот процесс можно назвать лишь условно. Преобладает механическая переработка шин, в результате которой получают резиновый порошок и крошку различных фракций, используемую в производстве дорожных покрытий.

Однако существует термический способ переработки изношенных шин — получение в процессе пиролиза так называемой пиролизной жидкости, которая представляет собой смесь жидких предельных и непредельных углеводородов и некоторых других веществ. Последние применяются при вулканизации каучука в процессе получения резины.

Пиролиз резиновых изделий позволяет, во-первых, утилизировать отработавшие изделия, а во-вторых — получить так называемые вторичные энергоресурсы: газ и пиролизную жидкость. Последняя имеет вид густой черной смолянистой жидкости и представляет собой смесь жидких углеводородов, смол, технического углерода, продуктов окисления, масла и т. д. Обычно пиролизную жидкость, благодаря ее высокой теплоте сгорания, используют как топливо (пиротопливо). Характеристики пиролизной жидкости представлены в *таблице*.

Значительный интерес представляет выделение из пиролизной жидкости углеводородных

фракций, которые по свойствам очень близки бензиновой и дизельной фракциям нефти. Благодаря относительно низкой себестоимости пиролизной жидкости и в случае низких затрат на ее разделение на бензиновую и дизельную фракции очевидна коммерческая привлекательность схемы: пиролиз отходов — получение пиролизной жидкости — выделение бензиновой и дизельной фракций из пиролизной жидкости.

Нами предлагается технология первапорационного (мембранного) разделения пиролизной жидкости [2]. Схема экспериментальной установки представлена на *рисунке*. Исходная пиролизная жидкость загружается в емкость 3, из которой насосом Н1 прокачивается через теплообменник 5, где нагревается до необходимой температуры, и подается в мембранный аппарат 1. Из мембранного аппарата пиролизная жидкость опять направляется в емкость 3. Таким образом, установка работает по замкнутому циклу.

В мембранном аппарате происходит первапорация (испарение через мембрану), т. е. бензиновая фракция диффундирует через стенки мембран и выводится в виде паровой фазы. Этот процесс происходит на молекулярном уровне, чем обеспечивается отсутствие наложения фракций.

Пары бензиновой фракции выводятся из мембранного аппарата с помощью компрессора К1, который подает в мембранный аппарат газопаровую смесь, предварительно нагретую в калорифере 11. Из мембранного аппарата пары бензиновой фракции поступают в холодильный конденсатор 7, в котором конденсируются и охлаждаются, конденсат стекает в емкость 9. Несконденсированные пары из емкости 9 проходят калорифер 11 и снова поступают в мембранный аппарат 1. Таким образом, пары циркулируют по замкнутому циклу. Из емко-

**Физико-химические характеристики пиролизной жидкости**

Показатели	Метод испытания	Значение
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 3900–85	949
Вязкость кинематическая при 20°C, сСт	ГОСТ 33–82	3,7551
Содержание, % мас.		
воды	ГОСТ 2477–85	0,1
механических примесей	ГОСТ 6370	0,03
зола	ГОСТ 1461–75	0,038
водорастворимых кислот и щелочей	ГОСТ 6307–75	Отс.
общей серы	ГОСТ 19121	
исходная пиролизная жидкость		0,808
фракция н.к.–215°C		0,481
фракция 215–360°C		0,81
Кислотность, мг КОН/г	ГОСТ 59–85	Не определяется
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	ГОСТ 2070	127,8
Температура, °C		
вспышки в закрытом тигле	ГОСТ 6356–75	28
застывания	ГОСТ 20287–82	–33
Коксуемость 10%-ного остатка, % мас.	ГОСТ 19932–75	0,95
Испытание на медной пластике	ГОСТ 6321–78	Выдерживает
Фракционный состав, °C	ГОСТ 2147–82	
н.к.		87
10%		157
20%		178
30%		198
40%		219
50%		248
60%		285
70%		311
80%		348
89%		354
остаток + потери, % об.		5
Октановое число*	ГОСТ 511–82 (ММ)	
фракции н.к.–150°C	ГОСТ 8226–82 (ИМ)	88/91
фракции н.к.–215°C		88/92
Цетановое число фракции 215–354°C	ГОСТ 3122	40

\* В числителе — по ММ, в знаменателе — по ИМ.

ММ – моторный метод; ИМ – исследовательский метод.

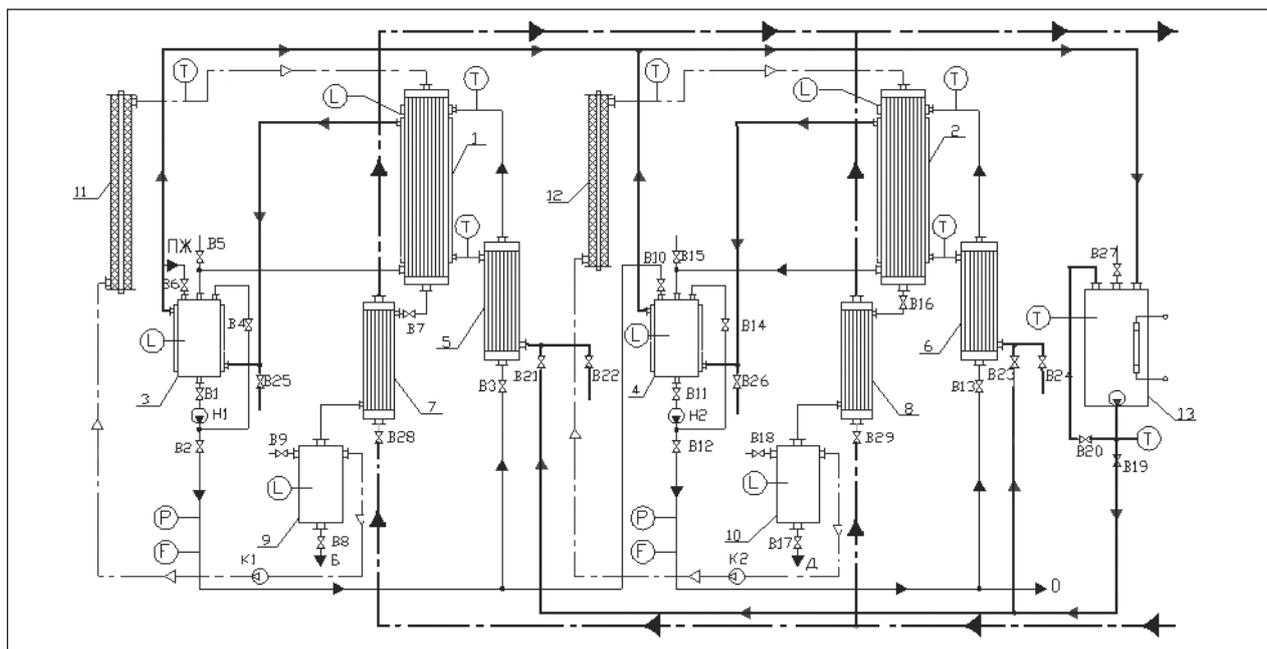
сти 9 периодически отбирается бензиновая фракция.

Отбензиненная пиролизная жидкость из емкости 3 с помощью насоса Н1 перекачивается в емкость 4. Из емкости 4 пиролизная жидкость забирается насосом Н2, прокачивается через теплообменник 6, где нагревается до необходимой температуры, и подается в мембранный аппарат 2, в котором происходит выделение дизельной фракции.

Пары дизельной фракции компрессором К2 уносятся из мембранного аппарата в холодильный конденсатор 8. Конденсат поступает в емкость

10. Несконденсированные пары компрессором К2 подаются в калорифер 12 и снова поступают в мембранный аппарат 2. Из емкости 10 периодически отбирается дизельная фракция.

Мембранные аппараты 1 и 2, емкости 3 и 4, теплообменники 5 и 6 обогреваются горячим теплоносителем, поступающим из термостата 13. Расход потоков регулируется с помощью вентиля В1–В29. Предусмотрено измерение и регулирование температуры, давления, уровня. В экспериментальной установке учтены результаты наших исследований, позволяющие осуществлять технологический процесс при



**Аппаратурно-технологическая схема лабораторной установки мембранного разделения пиролизной жидкости:**

1, 2 — мембранные аппараты; 3, 4 — емкости с рубашкой; 5, 6 — теплообменники; 7, 8 — конденсаторы-холодильники; 9, 10 — емкости; 11, 12 — калориферы; 13 — термостат; Н1, Н2 — насосы; К1, К2 — компрессоры; В1–В29 — вентили; — — горячий теплоноситель; - - - - - холодный теплоноситель; · - · - · - пары бензиновой и дизельной фракции; ПЖ — пиролизная жидкость; Б — бензиновая фракция; Д — дизельная фракция; О — остаток

относительно низких температурах (50°C), что предотвращает окисление полупродуктов.

Результаты разделения пиролизной жидкости будут рассмотрены в следующей статье.

### Литература

1. Уляницкий Д. Любители резины // Власть денег. — 2011. — Т. 330. — № 47. — С. 22–27.
2. Буртна І. А., Гачечіладзе О. О., Прохоров С. А. и др. Спосіб фракціонування кислих гудронів. Пат. 79212 (Украина).

I. A. Burtmaya, O. O. Gachechiladze, and N. V. Shafarenko  
National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»

### **Pervaporation Separation of Products from Waste Tires Processing. The First Article**

*Flow sheet and technology for pervaporation separation of products from waste tires pyrolysis, are presented, which makes possible separation of hydrocarbon fractions.*

**Key words:** waste processing, pervaporation, hydrocarbon mixture, pyrolysis, waste tires, pyrolysis liquid product.

## Выбор оптимальных схем обезвоживания нефтешламов посредством оценки распределения воды по прочности связи методом сканирующей калориметрии

Ю. Л. Шишкин  
 РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*Для целенаправленного подбора реагентов и условий обезвоживания нефтешламов разного типа (происхождения) предложено использовать экспрессную оценку распределения воды в нефтешламе по температуре выкипания. Методом сканирующей калориметрии обнаружены три типа воды по прочности связи с углеводородной матрицей: свободная внеглобулярная (окклюдирующая), физически связанная вода в составе глобул большого и среднего размера с длительным временем осаждения и химически связанная вода в мелких глобулах.*

**Ключевые слова:** нефтешламы, водонефтяные эмульсии, сканирующая калориметрия, кривые нагревания, метод ДСК.

Освобождение от воды нефти при ее добыче и переработке требует значительных материальных затрат и времени, поскольку включает операции введения деэмульгаторов, нагревания, отстаивания, промывки. При этом не всегда ясно, какой деэмульгатор и в какой концентрации следует применять в каждом случае. На эффективность применяемого реагента влияют содержание в нефти природных эмульгаторов и их тип, содержание в нефти воды разных типов, в частности, устойчивость эмульсии к разрушению различными методами [1–5]. Рассмотрим ряд факторов, обуславливающих эту устойчивость.

**Природа бронирующей оболочки глобулы воды в эмульсии «вода в нефти».** В общем случае, оболочка глобулы воды состоит из нефтяных кислот, смол, асфальтенов, парафинов в различных соотношениях. Состав и природа образующих оболочку веществ обуславливают ее реологические свойства, которые проявляются явным образом при разрушении глобулы термическими методами, в частности, при нагревании до 60–80°C и выше.

**Размер глобулы и состояние в ней воды.** Устойчивость эмульсии тем выше, чем меньше размер глобулы и прочнее (толще) бронирующая оболочка. Слой воды, примыкающий изнутри глобулы к оболочке, является обездвиженным, химически связанным, отличается пониженной способностью к испарению и застыванию. При уменьшении размера глобулы доля пристеночной связанной воды увеличивается. По причине малого содержания свободной воды в глобуле и из-за необходимости разрушения химических связей пристеночной воды и бронирующей оболочки, для разрыва оболочки мелкой глобулы па-

рами свободной воды требуются более высокое давление и температура. Можно предположить, что для разрыва прочных бронирующих оболочек глобул давление паров воды в них должно достичь 0,26–0,78 МПа, что требует их нагревания до 130–170°C.

Можно выделить три типа эмульсионной воды в зависимости от размера глобулы. В глобулах значительных размеров вода свободная, за исключением пристеночного слоя, количество воды в котором невелико по сравнению с водой в объеме глобулы. В глобулах средних размеров количества связанной и свободной воды соизмеримы. В глобулах малых размеров преобладает химически связанная (пристеночная) вода. Четвертый тип эмульсионной воды — свободная, механически захваченная углеводородной матрицей эмульсии (окклюдирующая).

Экспериментально свободную воду можно отличить от связанной по ее способности к застыванию. Свободная вода застывает при 0°C, частично связанная вода, например, в солевых растворах, застывает при температуре ниже 0°C, испаряется при температуре выше 100°C, а прочно связанная, например, гидратная, не застывает вовсе.

Распределение воды по прочности связи и влияние на это распределение различных методов воздействия на эмульсии удобно исследовать с помощью кривых охлаждения и нагревания образца (метод ДСК). На этих кривых фиксируются температуры фазовых переходов — кристаллизации, плавления, испарения (кипения). Понижение температур застывания и повышение температур кипения укажет на связанный характер воды, а теплота фазового перехода

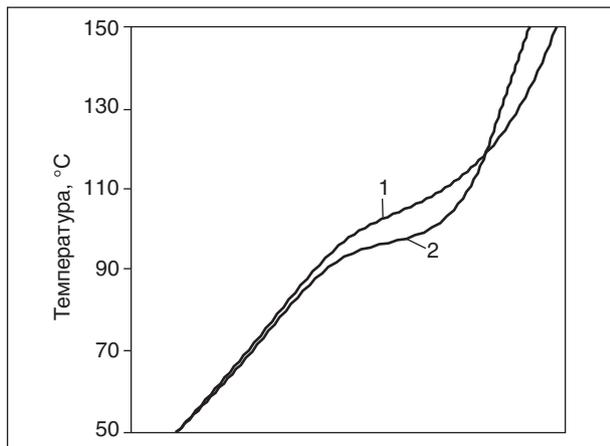


Рис. 1. Кривые нагрева исходного нефтешлама (кривая 1) и нефтешлама с добавкой реагента ДМН 2005 (кривая 2)

позволит оценить содержание в образце воды данного типа.

Нефтешламы с различным содержанием влаги исследовали с использованием прибора «Термо-500». Образцы массой 30–35 мг нагревали от комнатной температуры до 260°C со скоростью 15 град./мин. Нефтешламы также исследовали с использованием прибора «Фазафот», охлаждая образец массой 0,15–0,2 г до –40°C с последующим нагреванием до 180–200°C со скоростью 10 град./мин. Кривые нагрева исходного нефтешлама и нефтешлама с добавкой реагента ДМН 2005, записанные на приборе «Термо-500», приведены на рис. 1. Кривые распределения воды по температуре выкипания, построенные по данным рис. 1, представлены на рис. 2.

Из рис. 1 видно, что кривая нагрева состоит из линейного участка от 50 до 80°C и на-

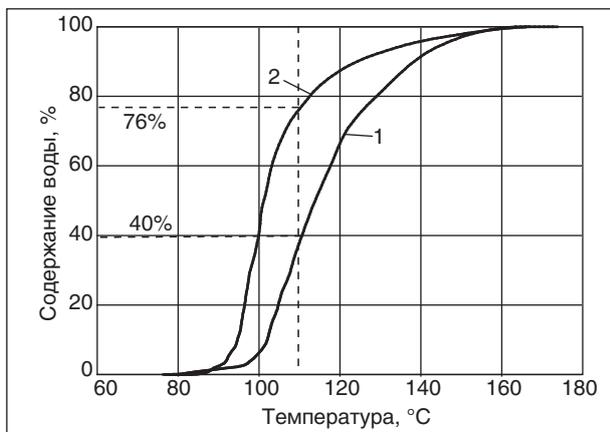


Рис. 2. Кривые распределения воды по температуре выкипания в исходном нефтешламе (кривая 1) и нефтешламе с добавкой реагента ДМН 2005 (кривая 2)

клонного в виде ступеньки в области выкипания воды 80–170°C. Ступенька на кривой появляется из-за замедления нагрева в результате поглощения образцом тепла, необходимого для выкипания воды. По завершении выкипания воды температура образца возвращается к заданной фоновой температуре и кривая снова выходит на линейный участок.

Участок в виде ступеньки имеет четыре отличительных признака, функционально связанных с содержанием и типом воды в образце:

- положение по высоте отражает прочность связи воды с окружающей средой (матрицей); чем прочнее эта связь, тем выше температура выкипания воды (выше расположена площадка);
- протяженность площадки отражает содержание воды в образце: чем протяженнее площадка, тем больше воды содержит образец;
- форма (наклон) площадки отражает распределение воды по прочности связи с матрицей — чем больше наклон, тем шире это распределение;
- профиль площадки — изрытый (негладкий) профиль, особенно в конце площадки, указывает на взрывообразный характер выкипания воды из мелких глобул с очень высокой устойчивостью к разрушению.

Кривые охлаждения/нагрева чистой воды, полученные на приборе «Фазафот», приведены на рис. 3. На кривой охлаждения наблюдается пик кристаллизации воды при 0°C (пик вверх), на кривой нагрева — пик плавления при 0°C и пик испарения в интервале 45–100°C. Оставшаяся в тигле после испарения вода выкипает при 100°C, чему соответствует горизонтальная площадка на простой кривой и пик вниз на дифференциальной. Удельная теплота плавления/кристаллизации воды  $\Delta H^0$  составляет 333,55 Дж/г, испарения — 2 253 Дж/г. Зная удельную теплоту фазового перехода воды и общую (опытную) теплоту  $\Delta H$  перехода, можно рассчитать содержание  $C$  (г) воды в смеси по формулам

$$C' = \Delta H / \Delta H^0;$$

$$\Delta H = KA;$$

$$C = (C' / M) 100,$$

где  $K$  — константа прибора;  $A$  — площадь пика на дифференциальной кривой;  $M$  — масса образца в тигле.

Добавление к нефтешламу деэмульгатора должно привести к перераспределению в нем типов воды с разной прочностью связи, в част-

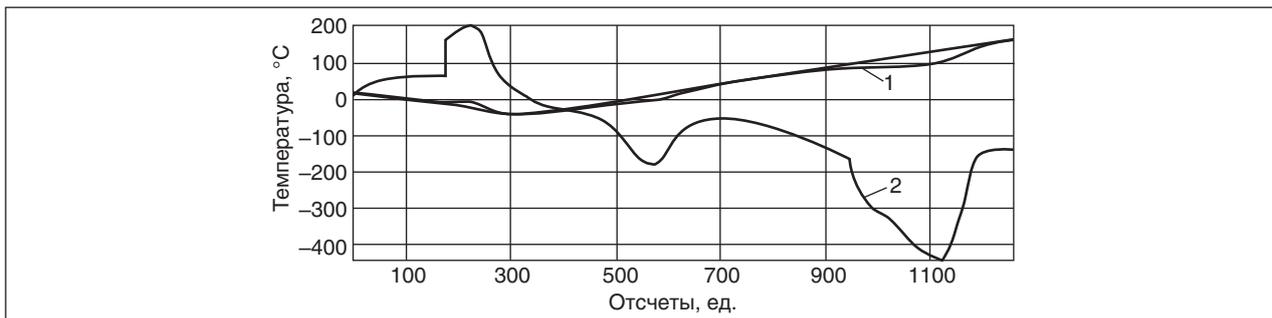


Рис. 3. Опытные кривые охлаждения и нагрева чистой воды, полученные на приборе «Фазафот»:

1 — простая кривая охлаждения/нагрева; 2 — разностная кривая (кривая ДСК)

ности, к увеличению количества свободной воды благодаря увеличению размеров глобул в результате их слияния. В конечном итоге в матрице эмульсии должны возникать островки свободной воды, механически захваченные матрицей. Эту воду можно назвать окклюзированной. Признаком наличия такой воды является ее испарение в интервале 60–100°C, т. е. такая вода дает термограмму, приведенную на рис. 3. Ниже будет показано, что кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) нефтешламов с содержанием воды до 90% существенно отличаются от кривых ДСК чистой воды, что связано с особым механизмом выкипания воды, заключенной в глобулах.

Вода, испаряющаяся внутри глобулы, не может покинуть глобулу до момента разрыва ее оболочки. Давление паров воды в глобуле увеличивается с температурой, а объем глобулы увеличивается до тех пор, пока ее оболочка не разорвется. Температура разрыва оболочки зависит от ее реологических свойств, начальной толщины и от количества свободной воды в глобуле. Температура разрыва тем выше, чем прочнее и эластичнее оболочка и чем меньше содержится свободной (несвязанной) воды в глобуле.

Визуально можно наблюдать образование в нефтешламе при нагревании пузырей, их рост и схлопывание при достижении заметных размеров. Первые пузыри образуются из наиболее крупных глобул, диаметр этих пузырей может достигать 4–6 мм, далее размер пузырей уменьшается. В конце процесса при температурах 120–160°C из мелких глобул образуются все более мелкие пузыри. На этом этапе возможны локальные взрывы глобул с треском и разбрызгиванием образца. Иногда происходит взрыв такой силы, что образец выбрасывается из тигля. Можно предположить цепной механизм этого процесса, когда горячий пар, вырвавшийся из лопнувшей глобулы, разрывает оболочку рядом

расположенной глобулы, которая инициирует взрыв соседней и т. д. Одновременный взрыв многих глобул и приводит к выбросу образца из тигля.

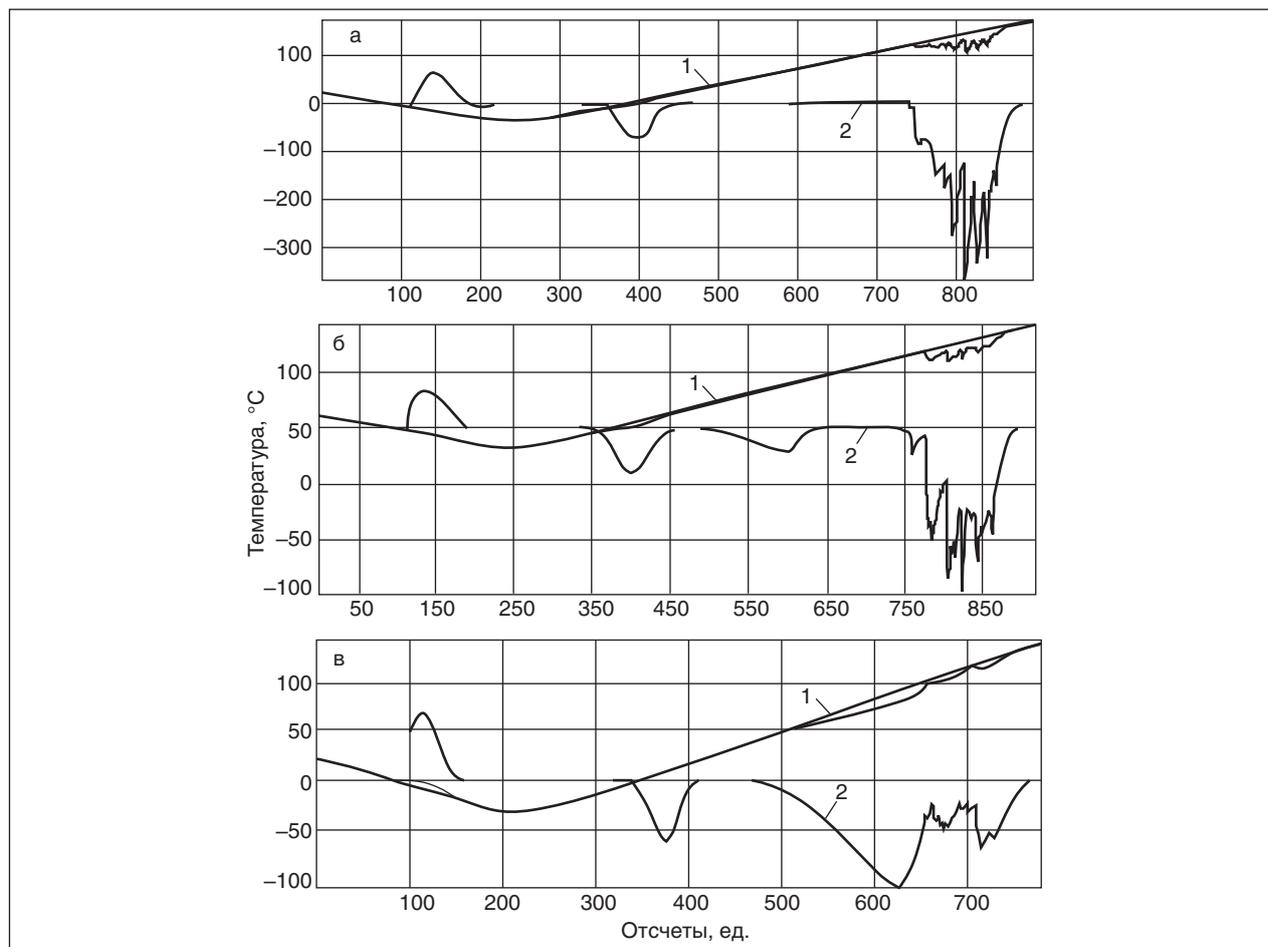
Взрывообразный механизм выкипания воды из нефтешлама находит отражение в форме площадки на кривой ДСК. В момент, когда лопается очередной пузырь или несколько пузырей одновременно, температура образца резко снижается и на площадке выкипания появляется провал. В результате площадка приобретает неровный изрытый профиль.

Для объяснения описываемых ниже экспериментальных данных примем в качестве гипотезы следующую классификацию типов воды по прочности связи. Вода в составе глобул является связанной, вне глобул — свободной. Если последняя захвачена углеводородной матрицей нефтешлама, назовем ее окклюзированной. Признаком наличия глобулярной (связанной) воды является прерывистый характер ее выкипания при температуре выше 105–110°C с образованием пузырей, их ростом и последующим схлопыванием, признаком наличия свободной воды — равномерное испарение из открытого тигля при температуре 50–105°C.

Вода в составе глобул может быть классифицирована на физически и химически связанную. Первая выкипает прерывисто с образованием пузырей заметных размеров, вторая — с образованием мелких пузырей, взрывающихся с характерным треском и разбрызгиванием образца.

Рассмотрим более подробно кривые ДСК исходного и обработанного реагентами нефтешлама РВС-1 Волгоградского НПЗ (рис. 4).

На кривой ДСК исходного нефтешлама присутствуют пики кристаллизации и плавления воды при 0°C и пик выкипания при 120–150°C. Содержание застывающей воды, определенное по пику плавления, составляет 31%, общее содержание воды, определенное по пику кипения,



**Рис. 4. Кривые ДСК нефтешлама PBC-1:**

а — исходного; б — обработанного реагентом ДМН 2005 в количестве 50 г/т; в — обработанного реагентом ЛАБСК в количестве 2% (1 — простая кривая охлаждения/нагрева; 2 — кривая ДСК)

— 51%. Содержание связанной незастывающей воды в образце составляет  $51 - 31 = 20\%$ , доля связанной в глобулах воды —  $(20/51)100 = 39,2\%$ . Изрытый вид площадки кипения и высокая температура указывают на взрывообразное кипение. Отсутствие треска и разбрызгивания образца при кипении указывает на отсутствие в составе химически связанной воды. Отсутствие низкотемпературного плеча в структуре пика кипения указывает на отсутствие окклюзированной воды в образце и, следовательно, на невозможность самопроизвольного отделения воды от образца при отстаивании.

Если допустить, что застывающая вода содержится в крупных глобулах, а незастывающая — в мелких, то отношение содержаний первой и второй непосредственно представляет собой долю крупных глобул в эмульсии (в отсутствие окклюзированной воды).

На кривой ДСК нефтешлама с добавкой реагента ДМН 2005 видны пики кристаллизации, плавления и испарения/выкипания воды. Рас-

считанное по первым двум пикам содержание застывающей воды составляет  $\sim 33\%$ , общее содержание воды, определенное по третьему пику, — 48%. Содержание незастывающей воды глобул составляет  $48 - 33 = 15\%$ ; доля связанной в глобулах воды —  $(15/48)100 = 31,25\%$ . В структуре пика кипения появилось низкотемпературное плечо окклюзированной воды, что указывает на эффективность введения деэмульгатора — укрупнение глобул до размера, при котором вода частично становится полностью свободной (внеглобулярной).

Положительный эффект от введения в нефтешлам деэмульгатора марки ЛАБСК более заметен. Содержание застывающей воды в нефтешламе, рассчитанное по пикам кристаллизации/плавления, составляет 43%; общее содержание воды, рассчитанное по пику испарения/кипения, — 48,6%. Следовательно, содержание связанной воды составляет всего  $48,6 - 43 = 5,6\%$ . Пик выкипания воды состоит из значительного по площади пика (50–100°C)

испарения окклюзированной воды и небольшого пика (100–120°C) кипения связанной воды крупных глобул.

О содержании воды, способной к сепарированию при отстаивании, можно судить по пику

испарения при температуре 50–100°C. Наибольшее количество такой воды содержится в нефтешламе с добавлением ЛАБСК, небольшое — в нефтешламе с реагентом ДМН 2005; такая вода отсутствует в исходном нефтешламе.

### Литература

1. Шишкин Ю. Л. Устойчивость к обезвоживанию амбарных нефтешламов по данным сканирующей калориметрии и термогравиметрии // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. — 2010. — № 2. — С. 22–25.
2. Тронов В. П. Промысловая подготовка нефти. — М.: Недра, 1977. — 271 с.
3. Лобков В. П. Сбор и обработка нефти и газа на промысле. — М.: Недра, 1968. — 285 с.
4. Логинов В. П. Обезвоживание и обессоливание нефтей. — М.: Химия, 1979. — 214 с.
5. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. — М.: Недра, 1982. — 221 с.

Yu. I. Shishkin

Gubkin Russian State University of Oil and Gas

#### **Application of Scanning Calorimetry Method for Selection of Optimal Oil Sludge Dewatering Schemes by Estimation Water Distribution over Bond Strength**

*An express estimation of water distribution in oil sludge over boiling temperatures was proposed for focused reagents selection and conditions optimization of different types (origin) oil sludges dewatering process. Three types of water, distinguished by strength of the bond with hydrocarbon matrix, were determined by scanning calorimetry: free non-globular (occluded) water, physically bonded water in large and middle size water globules with long sedimentation period, and chemically bonded water in very small globules.*

**Key words:** oil sludges, water-oil emulsions, scanning calorimetry, heating curves, differential scanning calorimetry method.

---

## **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.**

## Гидрированные олигомеры пропилена — альтернативная основа гидравлических масел

Г. А. Гусейнова  
Институт нефтехимических процессов  
им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

*Фракции 225–285°С и 285–325°С, выделенные из продуктов олигомеризации пропилена, гидрировали в присутствии палладий- и платиносодержащих катализаторов. Гидрированные олигомеры исследовали в качестве основы гидравлических масел АМГ-10, РМ и РМЦ. Полученные масла соответствуют всем предъявляемым к ним требованиям, а по эксплуатационным характеристикам превосходят нефтяные аналоги.*

**Ключевые слова:** гидравлические масла, олигомеры пропилена, олигомеризация, гидрированные олигомеры пропилена, гидрирование.

Ограниченная добыча балаханской нефти в Азербайджане, на базе дистиллята которой после кислотнo-щелочной и контактной очистки получали основы гидравлических масел АМГ-10, РМ и РМЦ, привела к необходимости поиска альтернативной основы этих масел. К маслу АМГ-10 предъявляются жесткие требования, которые сложно обеспечить при использовании нефтей, по углеводородному составу отличающихся от балаханской. Улучшение эксплуатационных характеристик подобных масел может быть достигнуто введением в базовые масла изопарафиновых углеводородов [1].

Использование процесса гидроизомеризации дизельных фракций высокопарафинистых и высокосернистых нефтей для получения основы масел АМГ-10 и ИПМ-10 не обеспечивает получение масел требуемого качества. Для этой цели должны применяться многофункциональные катализаторы, высокие давления и температуры, позволяющие осуществлять комбинированные процессы гидроочистки, гидрокрекинга, гидродепарафинизации, гидроизомеризации и гидрирования.

Достижение всех показателей ТУ 0253-021-46693103–2006 на основу масла АМГ-10, а также отсутствие в нем ароматических углеводородов может быть обеспечено гидрированием дизельных фракций в трехреакторном блоке высокого давления (25 МПа) на комплексе гидрирующих и депарафинирующих катализаторов при температуре 340–370°С в ОАО «Ангарский нефтехимический комбинат» [2]. Однако основа масла АМГ-10 на указанном предприятии до сих пор не производится. Авторами работы [3] разработана новая технология получения основы масла АМГ-10 из дистиллятов азербайджанских парафинистых нефтей. Технология включает последовательное применение процессов ги-

дрокрекинга и гидрирования при давлении 4–4,5 МПа и температурах соответственно 300–360 и 240–280°С. Полученная основа полностью удовлетворяет требованиям стандарта.

Проблема получения маловязких гидравлических масел специального назначения (РМ и РМЦ) решена российскими [4, 5] и азербайджанскими учеными [6]. С использованием трехстадийной гидрокаталитической переработки дизельных фракций (гидроочистки, гидродепарафинизации и гидрирования) могут быть получены масла МГ-5-В, МГ-7-Б и МГ-10-Б [4, 5]. Из газойлевых фракций бакинских нефтей с использованием процессов депарафинизации, селективной очистки и гидроконтатной доочистки может быть получено масло РМ, не уступающее зарубежному маслу Shell Tellus Oil R5 [6]. Однако и для этих масел с трудом обеспечивается высокий уровень всех показателей качества. Одним из таких показателей являются реологические свойства. Последние зависят от содержания в основе масла изопарафинов различной степени разветвленности. Кроме того, изопарафины обеспечивают требуемый уровень противоизносных, антиокислительных свойств и радиационной стойкости.

Казалось бы, поли- $\alpha$ -олефиновые масла (ПАОМ) и их смеси обладают необходимыми свойствами согласно предъявляемым к гидравлическим маслам требованиям. Однако ПАОМ, полученные на основе олигомеров этилена, имеющие вязкость 2 и 4 мм<sup>2</sup>/с при 50°С, не могут обеспечить комплекс всех свойств основы гидравлического масла, особенно по взаимосвязанным показателям — вязкости при положительных и отрицательных температурах, температурам застывания, вспышки и испаряемости.

Для обеспечения требований стандарта на гидравлические масла, авторы работ [7, 8] пред-

Табл. 1. Характеристики фракции 200–325°С ОП

Показатели	Температура олигомеризации, °С			Требования к основе масла АМГ-10 согласно ТУ 0253-021-46693103–2006
	80	100	120	
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с, при температуре, °С				
50	2,8–3,2	2,6–3,0	2,1–2,2	Не выше 2,2
–50	280–320	250–300	150–170	Не выше 200
Испаряемость при 150°С, % мас.	21,2	30,0	32,3	Не более 32,0

лагают использовать смеси поли- $\alpha$ -олефинов (ПАО) с другими синтетическими продуктами или загущающими присадками. Для этого предлагается изменить требования к вязкости основы, а именно увеличить ее [8]. Однако увеличение вязкости может привести к повышению температуры застывания. В любом случае, ПАОМ не соответствуют требованиям к температуре застывания гидравлических масел. Хотя в действующих американских спецификациях MIL-PRF-8725A и MIL-PRF-83282D на авиационные гидравлические масла на основе ПАО температура застывания выше, чем для российского нефтяного аналога, и составляет –59°С (для нефтяной основы российского масла АМГ-10 — не выше –72°С).

Минеральные аналоги масла АМГ-10 Aeroshell Fluid 41 фирмы Shell, HydrauNycoil FH15 и TurboNycoil фирмы NYCO, Mobilaero HF, MobilAerooil 100, MobilTurbo 319-2 фирмы Mobil соответствуют требованиям американской спецификации MIL-PRF-560 6G и европейского стандарта DEF STAN91-48. В российском стандарте ГОСТ 6794–75 требования к вязкости и температуре застывания более жесткие, чем в американской спецификации. Поскольку гидравлическое масло АМГ-10, предназначенное для гидросистем самолетов и техники, эксплуатируемой в интервале температур окружающей среды от –60 до +55°С, должно иметь требуемую вязкость при положительных и отрицательных температурах, малую испаряемость, высокую стабильность против окисления, необходимы другие, более разветвленные углеводороды, обеспечивающие необходимые характеристики масла. Это могут быть и нефтяные, но высокоочищенные масла, и синтетические с высоким содержанием изопарафиновых и нафтеновых углеводородов и минимальным (до 2 % мас.) — ароматических.

В соответствии с этим, проведены исследования по замене основы ряда гидравлических масел, в том числе АМГ-10, гидрированными олигомерами пропилена. По сравнению с олигомерами этилена олигомеры пропилена (ОП) имеют более изомерную структуру [9, 10]. Необходимые характеристики основы масла могут быть достигнуты при определенном фракцион-

ном составе и полном насыщении водородом двойных связей ОП.

Исследованы легкие фракции ОП, выделенные из продуктов олигомеризации пропилена или пропан-пропиленовой фракции (ППФ), проведенной при температурах 80; 100 и 120°С на алюмохлоридных каталитических системах. Для получения основ гидравлических масел подходит фракция, выкипающая от 200 до 320–325°С. Содержание этой фракции в ОП повышается от 20 до 35,4% с увеличением температуры олигомеризации с 80 до 120°С. Характеристики этой фракции приведены в табл. 1. Как видно, из ОП можно выделить фракции, удовлетворяющие требованиям к основе масла АМГ-10, а также к гидравлическим маслам, имеющим вязкость 4 мм<sup>2</sup>/с при 50°С. В качестве основ гидравлических масел наиболее подходят ОП, полученные при температурах 80 и 100°С, так как они не содержат смолистых соединений, создающих проблемы при дальнейшем гидрировании ОП.

Для получения основ масел, соответствующих требованиям ТУ по основным показателям, из ОП должны быть выделены узкие фракции (табл. 2). Продукты олигомеризации, полученные при разных температурах, различаются содержанием легких (220–260°С) и более тяжелых (300–320°С) фракций.

Основе АМГ-10 соответствует продукт олигомеризации, выкипающий в пределах 220–285°С, а более высокомолекулярные олигомеры соответствуют по фракционному составу основам гидравлических масел РМ, РМЦ, МГ-7-Б и МГ-

Табл. 2. Содержание узких фракций в продуктах олигомеризации пропилена

Пределы выкипания фракции, °С	Содержание фракций, % мас., в продуктах олигомеризации при температуре		
	80°С	100°С	120°С
200–220	0,6	6,3	8,8
220–240	10,2	20,7	22,4
240–260	14,0	14,5	16,2
260–280	15,2	12,2	11,2
280–300	21,8	16,1	15,4
300–325	38,2	30,2	26,0

Табл. 3. Характеристики гидрированной фракции 225–285°С ОП

Показатели	Температура олигомеризации, °С		
	80	100	120
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	0,64	0,64	2,3
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с, при температуре, °С			
50	2,2	1,9	1,6
–50	201,4	158,5	146,4
Испаряемость при 150°С, % мас.	21,5	28,4	36,6
Температура застывания, °С	–73	–75	–78

10-Б. Из продуктов олигомеризации пропилена выделяли фракции 225–285°С и 285–325°С. С целью снижения йодного числа осуществляли гидрирование этих фракций на соответствующих катализаторах.

Фракцию ОП 225–285°С гидрировали на катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание в катализаторе платины — 0,5%. Йодные числа фракции 225–285°С до гидрирования, выделенной из ОП, полученных при 80; 100 и 120°С, составляли соответственно 62,7; 72,4 и 78,6 г I<sub>2</sub>/100 г. Гидрирование осуществляли при температуре 200–220°С, давлении 4–4,5 МПа, отношении H<sub>2</sub>: ОП = 2:1. Характеристики гидрированных фракций ОП, полученных при разных температурах олигомеризации, представлены в табл. 3. Фракция 225–285°С ОП, полученных олигомеризацией при 120°С, гидрируется хуже. Кроме того,

эта фракция имеет испаряемость намного выше нормы и характеризуется большим содержанием легких непредельных углеводородов и высоким йодным числом. Это отчасти объясняется образованием в процессе гидрирования большого количества олигомеров, выкипающих в пределах 225–240°С. Дальнейшие исследования были направлены на подбор оптимальных условий и катализатора гидрирования, обеспечивающего протекание процесса только в направлении гидрирования без побочных реакций, негативно изменяющих характеристики ОП.

Влияние основных параметров на результаты процесса гидрирования фракции 225–285°С на исследуемых катализаторах, т. е. на йодные числа продуктов, представлено в табл. 4. Как показали результаты исследований, на платиновом катализаторе при прочих равных условиях одностадийное гидрирование протекает эффективнее, чем на палладиевом катализаторе. Причем при повышении давления от 2,5 до 4,5 МПа при температуре 220°С йодное число снижается незначительно. Эта зависимость более заметна при температуре 140°С, т. е. с увеличением температуры гидрирования зависимость йодного числа от давления ослабевает. Эта особенность наиболее заметна при гидрировании на платиновом катализаторе. Увеличение температуры от 140 до 220°С при неизменном давлении приводит к значительному снижению йодного числа. Увеличение расхода сырья с 0,69 до 4,14 грамм-моль/ч снижает эффективность гидрирования

Табл. 4. Влияние технологического режима гидрирования на йодное число фракции 225–285°С

Температура, °С	Давление, МПа	Мольное отношение ОП : H <sub>2</sub>	Йодное число продукта при расходе сырья, грамм-моль/ч			
			0,69	1,38	2,07	4,14
Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
140	2,5	1 : 1	18,2	–	20,5	–
140	4,5	1 : 1	12,4	–	18,9	–
140	2,5	1 : 2	–	19,3	–	23,0
140	4,5	1 : 2	–	15,7	–	22,4
220	2,5	1 : 1	1,9	–	2,1	–
220	4,5	1 : 1	1,1	–	1,9	–
220	2,5	1 : 2	–	2,0	–	2,9
220	4,5	1 : 2	–	1,8	–	2,1
Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
140	2,5	1 : 1	24,8	–	35,2	–
140	4,5	1 : 1	17,2	–	30,8	–
140	2,5	1 : 2	–	26,6	–	40,0
140	4,5	1 : 2	–	20,4	–	31,4
220	2,5	1 : 1	5,1	–	6,9	–
220	4,5	1 : 1	4,5	–	5,8	–
220	2,5	1 : 2	–	5,3	–	11,5
220	4,5	1 : 2	–	5,2	–	6,1

Табл. 5. Влияние технологических параметров гидрирования на характеристики фракции 225–285°С

Температура, °С	Давление, МПа	Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	Мольное отношение ОП : Н <sub>2</sub>	Вязкость кинематическая при 50°С, мм <sup>2</sup> /с	Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	Испаряемость, %
280	2,0	0,3	1 : 1	2,0	16,2	23,6
280	6,0	0,3	1 : 1	2,2	4,1	21,6
220	2,0	1,0	1 : 1	2,1	22,5	23,7
220	6,0	1,0	1 : 1	2,2	21,8	21,8
280	2,0	0,3	1 : 3	2,0	5,3	23,4
280	6,0	0,3	1 : 3	2,2	1,4	21,6
220	2,0	1,0	1 : 3	2,0	20,6	23,5
220	6,0	1,0	1 : 3	2,2	6,0	21,6
250	5,0	0,5	1 : 2	2,2	0,64	21,8

на обоих катализаторах, но более значительно на палладиевом катализаторе.

Аналогичные исследования проводили для фракции 285–325°С, выделенной из ОП, полученного при 100°С. Йодное число этой фракции до гидрирования — 64,5 г I<sub>2</sub>/100 г. Данная фракция ОП гидрируется лучше при аналогичных условиях на тех же катализаторах, чем фракция ОП 225–285°С. Йодные числа продукта гидрирования достигают 0,8 г I<sub>2</sub>/100 г при гидрировании на Pt-содержащем катализаторе, 1,4 г I<sub>2</sub>/100 г на Pd-содержащем катализаторе при расходе сырья 0,69–1,38 грамм-моль/ч, температуре 220°С и давлении 4,5 МПа.

Гидрированию на катализаторах Pt и Pd на угле подвергали фракции ОП, выкипающие в пределах 225–285 и 285–325°С, выделенные из ОП, полученных при температурах олигомеризации соответственно 80 и 100°С. В табл. 5 приведено влияние технологических параметров гидрирования на характеристики фракции 225–285°С, выделенной из ОП, полученного олигомеризацией при температуре 100°С. Как видно, вязкость фракции 225–285°С при увеличении температуры и уменьшении давления изменяется незначительно — с 2,2 до 2–2,1 мм<sup>2</sup>/с. Йодное число зависит от температуры, давления и объемной скорости подачи сырья. При температуре 250°С, давлении 5 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении ОП : Н<sub>2</sub> = 1:2 наблюдается эффективное гидрирование, о чем свидетельствует значение йодного числа продукта 0,64 г I<sub>2</sub>/100 г. Эти параметры гидрирования являются оптимальными. Испаряемость продукта гидрирования также зависит от температуры и давления — при увеличении температуры и уменьшении давления немного возрастает по сравнению с испаряемостью фракции ОП, гидрированной в оптимальных условиях. В аналогичных условиях протекает эффективное

гидрирование фракции ОП 285–325°С (йодное число продукта менее 1 г I<sub>2</sub>/100 г).

Одной из главных задач направленного синтеза является получение ОП заданного состава, удовлетворяющих требованиям к основам гидравлических масел. Для решения этой задачи необходимо знать связь физико-химических свойств олигомеров с их фракционным составом. Математические модели, описывающие зависимость свойств смеси от ее состава, можно использовать при решении задач компаундирования с целью получения смеси с заданными свойствами. Подбор состава компонентов смеси в этом случае осуществляется не экспериментально методом проб, а расчетом по математическим моделям с последующей экспериментальной проверкой.

С помощью метода контурных диаграмм «состав–свойство» определяли состав углеводородных фракций ОП, обеспечивающий требуемый комплекс характеристик основы масла АМГ-10: кинематическую вязкость при +50°С и –50°С, испаряемость. Вычисленный оптимальный состав основы: фракция 225–240°С — 2–39%, фракция 240–260°С — 19–58%, фракция 260–285°С — 22–42%. Фракция 225–285°С ОП, полученных при 80°С, содержит 30% фракции 225–240°С, 30% фракции 240–260°С, 40% фракции 260–285°С. Содержание этих фракций входит в интервал, определенный в ходе расчетов.

Кроме требуемых физико-химических свойств, основа АМГ-10 должна иметь определенные эксплуатационные характеристики: стабильность вязкости при озвучивании ультразвуком и радиационную стойкость. Ультразвуковое озвучивание основы масла АМГ-10 проводили на низкочастотном диспергаторе УЗД-1 при частоте 22 кГц, температуре 20°С в течение 50 мин. Стабильность вязкости (в %) определяли как отношение разности вязкости исходного и

Табл. 6. Результаты испытания согласно ТУ 0253-021-46693103–2006 гидрированной фракции 225–285°С ОП

Показатели	Требования ТУ 0253-021-46693103–2006	Гидрированная фракция 225–285°С ОП
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	Не более 850	830
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с, при температуре, °С		
50	Не менее 2,2	2,28
–50	Не более 200	159,6
Температура, °С		
начала кипения	Не ниже 210	225
вспышки в открытом тигле	Не ниже 93	93
застывания	Не выше –72	–72
Суммарное содержание серульфидующихся, % мас.	Не более 2,0	0
Кислотное число, мг КОН/100 г масла	Не более 0,3	Отс.
Содержание		
механических примесей	Отс.	Отс.
влаги	Отс.	Отс.
Анилиновая точка, °С	Не ниже 76,2	76,8
Испытание на коррозию медной пластины	Не нормируется	Выдерживает
Испаряемость, % мас.		
при 150°С, 5 ч	Не нормируется	30,0
при 125°С, 5 ч	Не нормируется	21,2

Табл. 7. Результаты испытания согласно ГОСТ 6794–75 фракции 225–285°С гидрированных ОП в композиции масла АМГ-10

Показатели	Требования ГОСТ 6794–75	Композиция АМГ-10 на основе гидрированных ОП
Внешний вид	Прозрачная однородная жидкость красного цвета	Прозрачная однородная жидкость красного цвета
Температура начала кипения, °С	Не ниже 210	218
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с, при температуре, °С		
50	Не менее 10	10,05
–50	Не более 1250	998,4
Кислотное число, мг КОН/100 г масла	Не более 0,03	0,013
Испытание на коррозию медной пластины	Выдерживает	Выдерживает
Термоокислительная стабильность и коррозионная активность при 125°С в течение 100 ч		
кинематическая вязкость при 50°С после окисления, мм <sup>2</sup> /с	Не менее 9,5	10,53
кислотное число после окисления, мг КОН/100 г масла	Не более 0,15	0,0056
весовой показатель коррозии при испытании металлических пластинок, мг/см <sup>2</sup>	±0,1	Отс.
Содержание		
водорастворимых кислот и щелочей	Отс.	Отс.
механических примесей, % мас.	Не более 0,003	Отс.
воды	Отс.	Отс.
Температура, °С		
вспышки в открытом тигле	Не ниже 93	97
застывания	Не выше –70	–70
Качество пленки масла после нагревания его при температуре 65±1°С в течение 4 ч	Пленка не должна быть твердой и липкой по всей поверхности пластинки	Пленка не твердая и не липкая по всей поверхности пластинки
Изменение вязкости после озвучивания масла на ультразвуковой установке УЗДН-1 или УЗДН-2Т в течение 50 мин, %	Не более 42	17,5
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	Не более 850	838

озвученного масла к исходной вязкости, умноженное на 100%. Норма изменения вязкости после озвучивания минеральной основы масла АМГ-10 — не более 45%. Основа на базе гидрированных ОП характеризуется меньшей потерей вязкости — на уровне 20%.

По радиационной стойкости гидрированные ОП, представляющие собой изопарафиновые структуры, превосходят минеральные масла РМ, получаемые из балаханской нефти и из продуктов гидрирования вакуумного газойля. В СвНИИ НП [11] исследовали влияние доз радиационного облучения (от  $1 \cdot 10^6$  до  $1 \cdot 10^8$  рад) на модельные смеси минеральных масел с различным содержанием парафиновых и нафтеновых структур и фракцию 285–325°С гидрированных ОП. Все исследуемые образцы имели вязкость при 50°С на уровне 4 мм<sup>2</sup>/с. Данные образцы представляли собой гидравлические масла, различающиеся методами получения и сырьем: масло, полученное адсорбционной очисткой продуктов гидрокаталитической переработки петролатума; масло из балаханской нефти; ОП.

При радиационном воздействии на исследуемые образцы установлено, что основным источником образования водорода являются нафтены, а источником углеводородных газов — парафины с различной степенью разветвленности. В данном случае образование газа

является следствием протекания химических реакций изомеризации, циклизации парафинов, дегидрирования нафтенов и др. Определяющим фактором, обуславливающим радиационную стойкость, является содержание в масле изопарафинов. Масло на основе гидрированных ОП характеризуется наилучшей радиационной стойкостью.

Фракцию 225–285°С гидрированных ОП испытывали в ЗАО «Авиатехмас» согласно требованиям ТУ 0253-021-46693103–2006 (табл. 6) и в композиции масла АМГ-10 в соответствии с требованиями ГОСТ 6794–75 (табл. 7).

Таким образом, гидрированные ОП, имеющие изопарафиновую структуру и необходимые физико-химические и эксплуатационные свойства, могут стать альтернативной основой гидравлических масел АМГ-10, РМ и РМЦ. Характеристики основы, полученной в процессе олигомеризации при 80 и 100°С и гидрированной при оптимальных условиях на платиносодержащем катализаторе, соответствуют требованиям нормативных документов. Основа АМГ-10 может быть также получена из любых олигомеров пропилена методом компаундирования согласно проведенным расчетам. Фракции ОП, выкипающие выше 325°С, могут применяться для получения основ авиажных, компрессорных, кабельных и других масел различного уровня вязкости.

## Литература

1. Цветков О. Н. Перспективы российского масляного производства // Мир нефтепродуктов. — 2011. — № 4. — С. 3–8.
2. Резниченко И. Д., Волчатов И. Г., Левина Л. А. и др. Новая технология получения основы гидравлического масла АМГ-10 // Химия и технология топлив и масел. — 2009. — № 2. — С. 3–4.
3. Алиева С. Г. Новая технология получения основы гидравлического масла АМГ-10 из азербайджанских парафинистых нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2010. — № 2. — С. 26–28.
4. Шабалина Т. Н. Разработка технологии получения масел специального назначения с применением каталитических процессов // В кн.: Сборник научных трудов «Совершенствование технологий получения нефтепродуктов» ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке». — Новокуйбышевск, 2008. — С. 14–16.
5. Тыщенко В. А. Научные основы создания маловязких гидравлических масел для систем управления ракетно-космической техники. Автореф. дисс. докт. техн. наук. — М., 2007. — 52 с.
6. Самедова Ф. И., Касумова А. М. Технология получения низкозастывающих масел. — Баку: Элм, 2010. — 264 с.
7. Раскин Ю. Е., Братков А. А., Вижанков Е. М. Проблемы использования полиальфаолефинов отечественного производства в качестве основы рабочей жидкости для гидросистем авиационной техники // В кн.: Труды 25 ГОСНИИ МО РФ. — 2006. — № 53. — С. 270–276.
8. Раскин Ю. Е., Вижанков Е. М., Васильева Т. А. Ресурс работы масла АМГ-10 в гидросистемах авиационной техники // Там же. — С. 265–269.
9. Гусейнова Г. А. Получение экологически чистых белых масел на основе газов нефтепереработки и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2003. — № 3. — С. 31–34.
10. Гусейнова Г. А. Белые масла на основе пропилена и газов каталитического крекинга // Химия и технология топлив и масел. — 2003. — № 6. — С. 16–18.
11. Шабалина Т. Н. Разработка технологии производства маловязких масел с применением гидрокаталитических процессов. Автореф. дисс. докт. техн. наук. — М., 1999. — 59 с.

G. A. Guseynova  
Institute of Petrochemical Processes named after Yu. G. Mamedaliyev

### **Hydrogenated Propylene Oligomers — an Alternative Base of Hydraulic Oils**

*Fractions 225–285°C и 285–325°C were recovered from the products of propylene oligomerization and were hydrogenated in presence of platinum and palladium containing catalysts. Hydrogenated oligomers were investigated as a base of hydraulic oils AMG-10, RM and RMTS. The obtained oils meet all requirements and are superior to petroleum analogs at performance characteristics.*

**Key words:** hydraulic oils, propylene oligomers, oligomerization, hydrogenated propylene oligomers, hydrogenation.

---

## **Вниманию специалистов!**

**В. Е. Емельянов**

### **ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ**

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

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

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

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

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

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

**В. Е. Емельянов, В. Н. Скворцов**

### **МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА: АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ**

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

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

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

**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.**

## Кавитационный способ улучшения работы водоохлаждающих установок

С. И. Колесников, М. Ю. Кильянов, Ю. И. Игнатенков  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,  
Институт нефтегазовых и химических технологий  
Самарского государственного технического университета

*Представлены результаты сравнительных испытаний гидроакустических распылителей, разработанных на основе эффекта кавитации и предназначенных для повышения эффективности процесса охлаждения оборотной воды на крупногабаритных и локальных градирнях.*

**Ключевые слова:** градирни, гидроакустические распылители, кавитация, температурный градиент, распылительные форсунки.

Эффективность работы градирен любого типа определяется граничными условиями законов гидродинамического распыления воды. Эти условия должны обеспечиваться конструктивными особенностями распылительных форсунок. К форсункам предъявляются следующие требования:

- тонкое и равномерное распыление жидкости;
- хорошее перемешивание жидкости с воздухом в самой форсунке или непосредственно после нее;
- максимальное использование энергии распылителя во всех периодах регулирования;
- устойчивый факел заданной формы и длины;
- прочность и простота конструкции;
- надежность и удобство эксплуатации: отсутствие подтеков, незасоряемость, удобство управления, регулирования, ремонта, осмотров и чисток, несложный монтаж.

В настоящее время все больше отечественных и зарубежных разработок посвящены оборудованию с рабочими элементами, обеспечивающими эффект кавитации. Кавитация — это образование разрывов сплошности жидкости в результате местного снижения давления. Если снижение давления происходит вследствие больших локальных скоростей в потоке движущейся капельной жидкости, то кавитация считается гидродинамической, а вследствие прохождения в жидкости акустических волн — акустической.

Эффект кавитации сопровождается микровзрывами, а также механическими срезами и соударениями при воздействии сотен режущих пар, двигающихся навстречу друг другу с высокой линейной скоростью. Эта скорость составляет несколько десятков метров в секунду, что позволяет разрезать диспергируемые вещества на мельчайшие микрочастицы, вызывая при этом

высвобождение энергии в виде микроимпульсов. Фактически за одну минуту возникают сотни тысяч микроимпульсов.

Схлопывание кавитационных пузырьков создает ударные волны с частотой колебаний до 1 МГц, причем пузырьки меньших размеров создают высокочастотные колебания, больших размеров — низкочастотные. Возникновение колебаний может служить признаком начала появления кавитации.

Эффективность работы кавитационных аппаратов определяется конструкцией кавитационных модулей. В качестве кавитатора могут использоваться осесимметричные тела, например шар, конус, диск, конус с винтовой канавкой переменного профиля либо конус с волнистой поверхностью, цилиндр, неподвижная суперкавитационная крыльчатка с острой передней кромкой. Проработка конструкций многочисленных кавитационных аппаратов позволила разработать универсальные распылительные устройства, позволяющие без значительных капитальных вложений реконструировать действующие градирни и повысить эффективность охлаждения воды. В основе разработанных распылительных устройств лежат современные представления об эффекте кавитации.

Разработанный нами гидроакустический распылитель жидкости является одной из модификаций генератора гидродинамических колебаний (пат. РФ № 2053029) и имеет следующие преимущества:

- регулируемый расход в соответствии с требованиями заказчика;
- возможность плавной управляемой тангенциальной закрутки основного потока жидкости;
- контролируемый угол распыла, легко изменяемый от 30 до 120° в зависимости от требований и конструктивных особенностей градирни;

**Сравнительные характеристики нового распылителя и типовых форсунок**

Показатели	Гидроакустические форсунки	Типовые форсунки
Производительность при рабочем давлении 0,1 МПа, м <sup>3</sup> /ч	5–15	9–11
Рабочее давление, МПа	0,15–0,45	0,18–0,22
Угол раскрытия, град.	45–50	80–90
Длина факела, м	3,5–4,0	1,7–2,4
Градиент температур, °С	33–26	33–29
Особенности работы	Сохранение устойчивого режима работы, геометрии и угла раскрытия мелкодисперсного факела, благодаря чему происходит полное перекрытие всего сечения градирни при снижении рабочего давления до менее 0,2 МПа	Устойчивый режим работы только в узком диапазоне рабочего давления
Состав образующихся капель	Мелкие, монодисперсные	Крупные, полидисперсные
Температура окружающего воздуха, °С	28	28



**Сравнительные испытания гидроакустических (1) и типовых форсунок (2) на градирнях блока оборотного водоснабжения**

- регулируемый размер капель жидкости;
- отсутствие коррозии и механического засорения основного канала благодаря высокой тангенциальной скорости потока;
- простота обслуживания и возможность адаптации к любому типу градирен.

В разработанном гидроакустическом распылителе реализован комбинированный способ

распыления топлива, совмещающий эффект истечения закрученной струи жидкости в спутный поток воздуха и аэродинамического дробления топливной пленки, с генерированием кавитационных эффектов в камере закручивания. Результаты сравнительных испытаний нового распылителя и типовых форсунок приведены в таблице и на рисунке.

Применение гидроакустических форсунок на градирнях любого типа позволяет значительно уменьшить размер капель распыляемой жидкости и тем самым увеличить общую поверхность охлаждения. Кавитационный элемент форсунки позволяет тангенциально закручивать поток жидкости. Кавитационные поля и увеличивающаяся за счет тангенциального ускорения скорость потока на выходе из сопла гидроакустической форсунки предотвращают засорение форсунки механическими примесями и снижают коррозию внутренних и внешних поверхностей форсунки. Это существенно продлевает межремонтный период устойчивой работы форсунок. Гидроакустические распылители имеют длительный срок эксплуатации даже при высоких давлениях или его резких перепадах в связи с изменением производительности градирен.

S. I. Kolesnikov, M. Yu. Kilyanov, and Yu. I. Ignatenkov  
Gubkin Russian State University of Oil and Gas,

Institute of Oil-and-gas and Chemical Technologies of Samara State Technical University

**A Cavitation Method for Improving Water-Cooling Units Operation**

*A comparative test results of hydroacoustic atomizers, developed on the basis of cavitation effect, are presented. The hydroacoustic atomizers are intended for increase of effectiveness of recycling water cooling process at large-sized and local cooling towers.*

**Key words:** cooling towers, hydroacoustic atomizers, cavitation, temperature difference, atomizing nozzles.

## Методы оперативного измерения температуры расплавов металлов

Д. Ю. Кропачев, А. А. Гришин, А. Д. Масло  
ОАО НПП «Эталон»

*Рассмотрены методы измерения температуры расплавов черных и цветных металлов, выявлены их преимущества и недостатки. Предложен пирометрический метод измерения температуры расплавов.*

**Ключевые слова:** расплав, измерение температуры, литейное производство, оптоволоконный пирометр, термопара.

Развитие литейного производства машиностроительных предприятий неотъемлемо связано с их оснащением современными приборами контроля выполнения технологических процессов плавки с целью улучшения качества выпускаемого металла. Большая часть измерений приходится на контроль и регулирование температуры, как при плавке, так и при розливе металла.

В настоящее время для оперативных замеров температуры в металлургии широко используются переносные штанги со сменными одноразовыми пакетами различных конструкций, изготовленными из металлов платиновой группы. Одним из основных недостатков данных устройств является очень короткий промежуток времени замера — порядка 3–7 с при благоприятных условиях. Точность измерения температуры расплавленных металлов описанными одноразовыми термопреобразователями определяется сходимостью показаний термопреобразователя, погрешностью измерения и регистрации выходного сигнала датчика, методической погрешностью и, наконец, погрешностью градуировки.

Температура плавления большинства черных металлов лежит в интервале 1400–1700°C. Для измерения температуры в данном интервале, как правило, используются термопары платиновой группы ТПР (тип В) с диапазоном измеряемых температур 600–1800°C и вольфрам-рениевые термопары ТВР (тип А), измеряющие температуру в диапазоне 1000–2500°C. Пределы допускаемых отклонений ТЭДС от номинальных статических характеристик 2 класса допуска для данных термопреобразователей согласно ГОСТ Р 8.585–2001 при температурах 800–1800°C рассчитываются по формулам

$$\text{для ТПР: } \pm \Delta t = 0,0025t;$$

$$\text{для ТВР: } \pm \Delta t = 0,005t,$$

где  $\pm \Delta t$  — предел допускаемых отклонений термопреобразователя, °C;  $t$  — измеряемая температура, °C.

Таким образом, погрешность самого термопреобразователя при измерении температуры расплава черных металлов при 1600°C составит  $\pm 4^\circ$  для ТПР,  $\pm 8^\circ$  для ТВР. Однако следует отметить, что такая погрешность достигается только при идеальных условиях измерения. В эти значения погрешности не входит погрешность вторичного прибора, снимающего и преобразующего показания термопреобразователя в температуру, а также методическая погрешность процесса измерения. Исходя из этого, суммарная погрешность измерения температуры расплава стали вышеописанным методом в лучшем случае составляет  $\pm(6-20)^\circ$  для ТПР и  $\pm(10-30)^\circ$  для ТВР.

Авторами предлагается опробованный способ оперативного измерения температуры расплавов сталей различных марок, чугунов, цветных металлов, в основе которого лежит пирометрический метод измерений.

На достоверность результатов измерения температуры жидких металлов пирометрическим способом влияют задымленность, наличие шлака на поверхности, изменяющийся коэффициент излучательной способности зеркала расплавленного металла. Инженерами ОАО НПП «Эталон» предложен ряд решений, позволяющих устранить вышеперечисленные ограничения. Готовые решения опробованы на реальных промышленных объектах.

Для измерения температуры расплавов металлов был разработан оптоволоконный пирометр ПД-6, отличающийся от классических пирометров тем, что приемник ИК-излучения и блок обработки сигнала размещены с помощью высокотемпературного оптоволоконного кабеля, выдерживающего температуру до 200°C. Таким образом, приемник ИК-излучения с оптоволоконным кабелем может находиться в зоне измерений, для которой характерны повышенная температура и электромагнитные помехи. В таких условиях другие электронные приборы выходят из строя.



Рис. 1. Изменение температуры расплава металлов с помощью чехла



Рис. 2. Внешний вид чехла, извлеченного из расплава металла

Для устранения влияния коэффициента излучательной способности на показания пирометра ПД-6 в расплаве металла с помощью специального чехла формируется полость с коэффициентом излучательной способности, близким к модели абсолютно черного тела, что повышает точность измерений пирометрическим способом. Учитывая, что применяемый чехол оптически прозрачен в диапазоне длин волн от 300 до 2500 нм, пирометр фактически «смотрит» непосредственно сквозь прозрачный чехол на полость, образовавшуюся в расплаве металла. Благодаря данному решению время термической реакции измерений снижается до

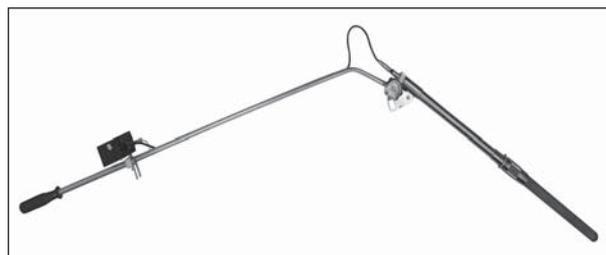


Рис. 3. Видоизмененная конструкция оптоволоконного пирометра

4–7 с с момента погружения чехла в расплав. На рис. 1 показан процесс измерения температуры расплава стали в индукционной печи с помощью одного из вариантов конструкции чехла. Процесс измерения длился около 30 с, хотя показания установились спустя 4–7 с после введения чехла в расплав. Скорость введения чехла в расплав не нормировалась.

В качестве контрольного датчика для замера температуры расплава использовали термоэлектрический преобразователь ТПР 5.182.004, помещенный в кварцевую пробирку. Разность показаний между пирометром и ТПР не превышала  $4^\circ$  при измеряемой температуре  $1586^\circ\text{C}$ . Из рис. 2 видно, что разрушение чехла в расплаве не произошло. Разрушение чехла может произойти после замера, в момент остывания металла. При этом на поверхности чехла образуется металлическая корка, которая и приводит к разрушению чехла.

Для удобства измерений температуры расплава металла в индукционных печах конструкция оптоволоконного пирометра была видоизменена: добавлен поворотный механизм и цанговый зажим для крепления чехла (рис. 3). Новая конструкция позволяет легко менять различные типы чехлов и использовать пирометр для измерения температуры расплавов черных и цветных металлов в диапазоне температур  $400\text{--}1800^\circ\text{C}$ . Данная конструкция также позволяет уменьшить финансовые затраты, связанные с износом классических датчиков температуры, так как при выходе пирометра из строя замене подлежит лишь съемный чехол, стоимость которого существенно ниже стоимости термоэлектрических преобразователей платиновой группы.

D. Yu. Kropachev, A. A. Grishin, and A. D. Maslo  
Research-and-Industrial Enterprise «Etalon» JSC

### Methods for Operating Temperature Measurement of Metal Melts

*Methods for ferrous and non-ferrous metal melts temperature measurement are considered, their advantages and disadvantages are discussed. A pyrometric technique for metal melts temperature measurement is proposed.*

**Key words:** melt, temperature measurement, foundry production, fiber optic pyrometer, thermocouple.

## Практические аспекты повышения надежности подводных переходов магистральных трубопроводов

Г. Г. Васильев, Ю. А. Горяинов, В. К. Иванец, И. Л. Садова  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина,  
ЗАО «НПВО НГС-Оргпроектэкономика»

*Рассмотрена существующая практика обеспечения надежности переходов магистральных трубопроводов через водные объекты.*

**Ключевые слова:** надежность, подводные переходы, магистральные трубопроводы.

На магистральных газопроводах Российской Федерации эксплуатируется более 2500 подводных переходов (в однониточном исполнении), возраст которых составляет от полугода до 50 лет и более. Доля переходов старше 40 лет составляет около 6% от общего числа переходов. Примерно треть переходов не старше 10 лет; 41% переходов имеет возраст от 10 до 20 лет. Около 85% действующих в настоящее время в Единой системе газоснабжения подводных переходов сооружены под водными преградами глубиной до 5 м. Тем не менее, технический надзор за такими переходами при их эксплуатации, включающий определение фактического положения трубопровода, отклонения его от проектных отметок, износа и повреждения стенки трубы, в том числе коррозионного, достаточно трудоемкий и дорогостоящий, хотя и может проводиться существующими техническими средствами. Одна из причин сложности технического надзора состоит в том, что существующие подводные переходы выполнены в основном с использованием труб меньшего диаметра, чем основной трубопровод, и не приспособлены к пропуску внутритрубных дефектоскопов.

Основными причинами аварий подводных переходов являются:

- некачественное проектирование и строительство подводных переходов (многие из них уложены выше линии предельного размыва дна);
- низкий уровень авторского и технического надзора за производством работ в период строительства;
- недостаточный объем ежегодно выполняемых работ по диагностике и капитальному ремонту.

Общий анализ выявленных при диагностике дефектов показывает, что вследствие повышенных требований к контролю за качеством работ на подводных переходах процент дефектов вследствие брака строительно-монтажных работ на этих переходах на порядок ниже, чем на

сухопутной части трубопроводов. Значительно больше процент аварий по причине механических повреждений. Однако основная причина аварий подводных трубопроводов на речных переходах связана с укладкой труб, не заглубленных в дно. Сюда следует отнести разрывы труб при их вибрации, механических повреждениях и повреждении льдом (около 70%), что происходит при недостаточном заглублении трубопроводов и деформациях русла, не учтенных при проектировании переходов. Резюмируя причины аварий, целесообразно исследовать типичные ошибки проектирования и сооружения подводных переходов.

Анализ проектной документации, по которой в настоящее время ведется строительство трубопроводов, позволил выделить следующие основные ошибки. Значительное количество потенциальных аварий закладывается на стадии инженерных изысканий:

- при выборе створа перехода недостаточно прорабатываются вопросы переформирования русла и берегов реки в створе перехода трубопровода;
- при выполнении геодезических изысканий недоработки связаны, в основном, с недостаточным количеством заложённых грунтовых реперов на переходе, что усложняет проведение контрольной нивелировки в процессе строительства перехода;
- геологические изыскания не всегда выполняются в полном объеме (недостаточное количество выработок на переходе, недостаточная их глубина), что часто приводит к тому, что в период проведения земляных работ могут встретиться грунты, не выявленные при изысканиях и не учтенные проектом; иногда инженерные изыскания выполняются более, чем за 2 года до проектирования перехода и не отражают произошедших на трассе изменений.

Для стадии проектирования стало характерным применение вертикальных кривых вставок с целью уменьшения протяженности русловой

части и объема земляных работ. Это значительно усложняет, а иногда делает невозможным монтаж и укладку трубопровода на переходе в соответствии с проектом. Часто глубина заложения в местах выхода трубопровода на берег устанавливается без учета прогнозного размыва.

В проектах организации строительства недостаточно подробно прорабатываются методы производства работ, что позволяет подрядчикам использовать те технологии и технические средства, которые есть в наличии, а не те, которые обеспечивают надежность конструкции. Зачастую в проектах закладываются наиболее дорогостоящие методы производства земляных работ, что ведет к необоснованному увеличению стоимости строительно-монтажных работ. Квалифицированная экспертиза проектов организации строительства не проводится вообще, либо осуществляется формально.

На стадии строительства, вследствие того, что механизмы и технологии строительства переходов в проекте, как правило, точно не установлены, подрядчики без достаточных оснований применяют наиболее дешевые и не всегда безопасные технологии производства работ, что, очевидно, не повышает надежность подводных переходов.

Практика строительства и эксплуатации переходов магистральных трубопроводов через водные преграды показывает, что в настоящее время полноценный строительный контроль отсутствует. Так, приемочный контроль с интегральной оценкой качества строительства включает лишь оценку состояния защитных покрытий методом катодной поляризации и испытание законченных строительством участков трубопроводов на прочность и герметичность. В частности, не осуществляется контроль:

- пространственного положения оси трубопровода;
- геометрии внутренней полости трубопровода на отсутствие вмятин;
- состояния стенок трубопровода на отсутствие царапин, трещин и других повреждений;
- начального напряженного состояния стенок трубопровода.

Приемочный контроль этих характеристик существенно влияет на надежность эксплуатации трубопроводов.

Как уже отмечалось, подводные трубопроводы вследствие некорректных проектных решений, а также нарушения отдельных положений строительных норм и правил выполнены в основном неравнопроходными по сравнению с основной магистралью, оснащены запорной

арматурой меньшего диаметра, не имеют узлов запуска и приема очистных поршней и снарядов-дефектоскопов. Наиболее целесообразным методом повышения безопасности эксплуатации подводных трубопроводов являются ремонт и реконструкция. В то же время, реализация этих мероприятий требует рационализации существующих методов повышения надежности подводных переходов. Очевидным условием повышения надежности подводных переходов является максимальный перевод средств из сферы аварийного ремонта в сферу профилактического капитального ремонта, что является в настоящее время серьезной задачей для нефте- и газотранспортных предприятий.

Особую проблему представляют аварийный ремонт переходов через малые реки и ручьи, которые строились без применения подводно-технических работ. Как правило, при строительстве трубы укладывались с отступлением от проектных отметок. Кроме того, нередко возникают случаи, когда малые реки и ручьи меняют русло во время паводков. Все это приводит к оголению трубопроводов, ремонтировать такие подводные переходы крайне сложно. Незначительные ширина и глубина малых рек, отсутствие запорной арматуры, резервных ниток, зачастую невозможность отключения трубопровода не позволяют выполнять ремонт традиционными методами. Целесообразность вывода трубопровода в ремонт обусловлено критериями, определяющими:

- техническое состояние трубопровода;
- последствия аварии трубопровода;
- последствия вывода трубопровода в ремонт.

Выбор схемы ремонта определяется следующими основными факторами: состоянием перехода на момент ремонта, стоимостью ремонтных работ, временем, необходимым для устранения повреждений или ликвидации аварии и ее последствий, наличием необходимого ремонтного оборудования, гидрогеологическими особенностями и т. д. На практике для каждого конкретного подводного перехода метод ремонта определяется в зависимости от гидрологических условий на участке реки (глубина, ширина, уклон водной поверхности, скорость течения, объем и распределение стока и др.), характера донных отложений и донных форм, наличия и состояния отмостки на дне, интенсивности и направленности (плановая или глубинная) деформации русла, типа руслового процесса, положения трубопровода относительно линии дна, состояния металла и покрытия. Каждому методу ремонта

соответствует определенному набору технических решений.

Рассматривая подводный переход как наиболее потенциально опасный участок трубопровода, а также учитывая, что подводные переходы составляют обычно лишь около 1% длины линейной части и что выполнение ремонтно-восстановительных работ связано с большими затратами, при проектировании и строительстве перехода необходимо исходить из позиции его неремонтнопригодности в течение всего срока эксплуатации. Поэтому все мероприятия при проектировании и строительстве подводных переходов должны обеспечивать повышенную

надежность этих участков, их безаварийную, безотказную работу в течение всего расчетного срока эксплуатации.

В связи с вышеизложенным, целесообразно рассмотреть вопрос о переукладке аварийных переходов, т. е. об их полной замене. При этом конструктивно подводные переходы необходимо предусматривать равнопроходными с основной магистралью и без резервных ниток. Это позволит уменьшить объем строительно-монтажных работ и связанное с ними загрязнение водоемов, обеспечит возможность внутритрубной диагностики переходов и повысит пропускную способность системы в целом.

G. G. Vasilyev, Yu. A. Goryainov, V. K. Ivanets, and I. L. Sadova  
Gubkin Russian State University of Oil and Gas,  
NPVO NGS-Orgproyektekonomika, LLC

### **The Practical Aspects of Integrity Solutions to Ensure Reliability of Pipeline Underwater Crossing**

*The article is concerned with existing integrity solutions to ensure reliability of pipeline underwater crossings.*

**Key words:** reliability, pipeline underwater crossing, main pipelines.

---

## **Вниманию специалистов!**

**И. М. Колесников**

### **КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ**

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

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

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

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

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

**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.**

## Разработка критериев добровольной сертификации энергетических, газо- и нефтеперекачивающих газотурбинных агрегатов

Э. А. Микаэлян

РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*Представлен ряд положений по разработке критериев добровольной сертификации с целью совершенствования технических характеристик энергетических, газо- и нефтеперекачивающих газотурбинных агрегатов. Рассмотрена проблема выбора агрегатов нового поколения на тендерной основе. Приведены требования к современным агрегатам с точки зрения энерго- и ресурсосбережения.*

**Ключевые слова:** газотурбинный агрегат, требования энерго- и ресурсосбережения, технические характеристики газотурбинных агрегатов.

При формировании технического задания, технических условий на изготовление энергетических, газо- и нефтеперекачивающих газотурбинных агрегатов (далее — агрегатов) для нефтегазового комплекса необходимо исходить из требований соответствующих нормативных документов, а также из ряда требований системы добровольной сертификации агрегатов. В данной работе представлен ряд положений по разработке критериев добровольной сертификации агрегатов. Основная задача при этом заключается в разработке концепции проектирования и изготовления агрегатов, которые будут отвечать требованиям добровольной сертификации, характеризующим эксплуатационную пригодность.

Для разработки агрегатов, применимых в условиях газотранспортного производства, расположенного в основном в труднодоступных местах с неразвитой инфраструктурой, осложняющих эксплуатацию и обслуживание, необходимо в технических условиях на изготовление предусмотреть ряд дополнительных требований, полнее отражающих особенности и условия эксплуатации.

Исходя из анализа данных об эксплуатации агрегатов, конструктивных особенностей и технических условий на их изготовление [1], предлагается ряд требований, касающихся обеспечения эксплуатационной пригодности и улучшения качества агрегатов. Эти требования необходимо выполнять согласно разработанному комплексному плану с соответствующей программой инвестиционного обеспечения, при максимальном использовании существующего потенциала отрасли, а выбор завода-изготовителя осуществлять на тендерной основе.

Многие годы газотурбостроение развивалось по пути увеличения основных нагрузочных

характеристик: температуры  $t_1$  продуктов сгорания перед газовой турбиной, отношения  $\pi_k$  граничных давлений в процессе сжатия в осевом компрессоре (ОК), частоты  $n$  вращения роторов. До конца XX в. для агрегатов, используемых в нефтяной и газовой промышленности, эти характеристики составляли:  $t_1 = 780\text{--}950^\circ\text{C}$ ;  $\pi_k = 4\text{--}8$ ;  $n = 4400\text{--}8200$  мин<sup>-1</sup>. При этих характеристиках эффективный КПД газотурбинных установок (ГТУ) достигал 30%. Был установлен следующий ряд единичных мощностей: 4; 6; 10; 16 и 25 МВт.

В газовой отрасли с 1990-х гг. применяются газотурбинные газоперекачивающие агрегаты (ГГПА), главным образом основанные только на авиационных и судовых двигателях преимущественно с высокими нагрузочными характеристиками. Так, для современных ГГПА типа ГПА-16 «Нева», «Волга» и «Урал» мощностью 16 МВт характеристика  $\pi_k$  имеет значения соответственно 19; 29 и 29,5; частота вращения силового вала двигателя составляет 13 000 мин<sup>-1</sup>, эффективный КПД при этом достигает 33–35%. В последнее время в отрасль иногда стали поступать агрегаты с невысокими нагрузочными характеристиками.

Увеличение напорной характеристики агрегата в 3 раза, частотной характеристики в 2 раза и соответствующее повышение температуры продуктов сгорания имеет целый ряд негативных последствий. Во-первых, значительно повышается цена оборудования. Во-вторых, в результате увеличения частотных и напорных характеристик ужесточаются требования к изготовлению, связанные с механическими параметрами оборудования (допуски, посадки, частота обработки, зазоры, натяги, центровки, биение, плоскостность и т. д.), к созданию сложных конструкций роторов, связанных с применением гибких валов с демпфирующими устройствами в опорах. Это,

в свою очередь, ужесточает требования при выборе уставок по характеристикам вибрации и уравнивания и, соответственно, осложняет эксплуатацию и обслуживание агрегатов. Все это приводит к тому, что у авиационных ГППА с высокими нагрузочными характеристиками общий ресурс в 2–3 раза ниже, чем у стационарных ГППА.

Термодинамические расчеты показывают, что увеличение температуры продуктов сгорания выше 1050–1100°C при существующем уровне техники нерационально. Это объясняется тем, что при такой температуре значительно увеличивается расход сжатого воздуха осевого компрессора ГТУ на охлаждение горячих деталей агрегата, при этом мощность, потребляемая для работы этого компрессора, значительно увеличивается и составляет свыше 70% от мощности, вырабатываемой газовой турбиной. Работа ГТУ при этом становится нерентабельной также в результате значительного снижения эффективной мощности газотурбинного привода. Повышение температуры газов перед турбиной также вызывает увеличение  $\pi_k$ . В качестве недостатка ГТУ авиационного типа с высокими нагрузочными характеристиками следует отметить недостаточные эксплуатационные характеристики.

Из газодинамики поточных машин следует, что увеличение  $\pi_k$  до 10 и выше делает характеристики турбокомпрессоров жесткими и крутыми, при этом рабочая зона машин значительно сужается, приближаясь фактически к рабочей точке, в целом осложняется управление ГППА. Выбор оптимального значения  $\pi_k$  исходя из условия максимальной эффективной работы двигателя позволяет проектировать и изготавливать осевые компрессоры и ГТУ на меньшее рабочее давление, с меньшими затратами металла при одинаковой мощности агрегата.

Таким образом, на основании анализа конструктивных особенностей агрегатов, а также технических условий на их изготовление и опыта эксплуатации могут быть предложены дополнительные требования, направленные на совершенствование эксплуатационной пригодности, для добровольной сертификации агрегатов, применяемых в нефтяной и газовой промышленности.

**Проблема выбора современных агрегатов нового поколения на тендерной основе.** В последние годы на объекты газотранспортных систем (ГТС) поступают новые ГППА согласно программе реконструкции и модернизации технологических производств отрасли. В связи с этим актуализируется вопрос выбора ГППА для

оснащения компрессорных станций (КС) современных стоящих и реконструируемых ГТС. Далее рассматриваются критерии выбора ГППА, поступивших на объекты ГТС по программе реконструкции и перевооружения.

При выборе варианта строительства КС с современными агрегатами различного типа учитывают паспортные характеристики по эффективной мощности, КПД, расходу масла и др., не принимая во внимание показатели агрегатов по ресурсосбережению и материалоемкости. Последнее обстоятельство непосредственно влияет на капитальные вложения, эксплуатационные затраты, включая стоимость основного энерготехнологического оборудования ГТС. В связи с этим при оснащении компрессорных станций ГППА предлагается учитывать ряд конструктивных и функциональных показателей, определяющих энергетическую эффективность оборудования.

Эти вопросы рассмотрены на примере расчета технических характеристик с целью определения критериев энергетической эффективности ГПА-16 «Нева», «Урал» и «Волга». В качестве исходных данных использовали технические характеристики указанных агрегатов. На основании результатов расчета в дальнейшем проводили выбор типа агрегата для оснащения КС.

В практике проектирования и эксплуатации ГТС известны другие подходы к выбору типа агрегата для оснащения КС. Критерий выбора агрегатов по методу ОАО «Гипрогазцентр» (г. Нижний Новгород) основан на сравнении паспортных данных агрегатов по различным характеристикам: мощностным, КПД, расходу топлива, пускового газа, смазочного и уплотнительного масла. Также осуществляется сравнение агрегатов по минимуму дисконтированных затрат на КС. И, наконец, предлагается сравнивать агрегаты и выбирать ГППА для оснащения КС ГТС по предварительно рассчитанным критериям энергетической эффективности. В таблице приведена методика ранжирования агрегатов по трем различным критериям.

Из таблицы видно, что два из трех рассмотренных методов выбора ГППА (по минимуму дисконтированных затрат и по предложенному методу) свидетельствуют о целесообразности выбора ГПА-16 «Нева».

Требования к современным агрегатам по критериям энерго- и ресурсосбережения, приведенные в работе [2], основаны на выборе оптимального отношения  $\pi_k$  в зависимости от отношения граничных температур цикла и приведенного относительного КПД турбомашин при условии достижения максимальной

**Ранжирование агрегатов по различным критериям**

Критерии сравнения	Тип ГПА		
	«Нева»	«Урал»	«Волга»
Тип ГТУ	АЛ-31СТН	ПС-90-2	НК-38 СТ
<b>Сравнение по паспортным данным</b>			
<i>Мощностные параметры</i>			
Номинальная мощность, МВт	16	16	16
Степень сжатия	1,44	1,44	1,44
Расход газа, млн м <sup>3</sup> /сут.	33,1	33,0	32,7
Ранг	1	1	1
<i>Параметры эффективности</i>			
КПД двигателя, %	33,7	36,3	36,5
Расход топлива, кг/с	0,948	0,881	0,876
Ранг	3	2	1
<i>Расход пускового газа</i>			
Расход, кг/с	1,0	2,0	0,8–1,3
Расход на один пуск, кг	90	400	Менее 150
Ранг	2	3	1
<i>Расход смазочного масла</i>			
Объем заправки, м <sup>3</sup>	5	4,5	–
Безвозвратные потери, кг/ч	0,7	0,5	–
Ранг	3	2	1
<i>Срок эксплуатации</i>			
Полный ресурс, тыс. ч	200	100 (150)	100
Ранг	1	2	3
<b>Итоговое ранжирование</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>7</b>
<b>Сравнение по дисконтированным затратам за 25 лет, млн руб.</b>			
Дисконтированные затраты за 25 лет, млн руб.	135,03	190,87	168,94
<b>Итоговое ранжирование</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>2</b>
<b>Сравнение по параметрам энергетической эффективности</b>			
<i>Прочностные характеристики</i>			
Отношение $\pi_k$ давлений в ОК	19	25,6	25,9
Ранг	1	2	3
<i>Полезная мощность</i>			
Относительная мощность ОК, %	60,9	68,2	61,2
Относительная мощность ГТУ, %	39,1	31,8	38,8
Ранг	1	3	2
<i>Удельный расход энергии</i>			
Удельный расход энергии, МВт·ч/(млн м <sup>3</sup> )	11,600	11,640	11,743
Ранг	1	2	3
<b>Итоговое ранжирование</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>8</b>

удельной эффективной работы. Согласно этим требованиям, отношение  $\pi_k$  не должно превышать 9, а максимальная температура цикла не должна быть выше 1000°C. При этих условиях достигается максимальная эффективная работа ГТУ. Превышение этих показателей приводит к снижению эффективной работы ГТУ и увеличению энергозатрат при работе двигателя. При этом увеличивается доля потребляемой работы осевого компрессора, т. е. повышается безразмерная характеристика  $\lambda_{ec}$ , равная отношению эффективных мощностей компрессора и турбины, а характеристика самого компрессора ста-

новится крутой, что провоцирует неустойчивую работу — флаттер.

В ГТУ с регенеративным использованием теплоты продуктов сгорания наиболее выгодные отношения  $\pi_k$  давлений сжатия по условию эффективного КПД ГТУ ( $\eta_e = \max$ ) располагаются значительно левее наиболее выгодных отношений  $\pi_k$  по условию  $w_e = \max$ . Эта особенность рабочих процессов стала одной из причин широкого применения регенерации теплоты в ГТУ.

В этих условиях актуальны вопросы, связанные с исследованием характеристик ГТУ с целью определения возможности достижения макси-

мальной полезной нагрузки при наименьшей тепловой мощности двигателя. Для проведения исследований в этом направлении в настоящей работе была выбрана универсальная безразмерная характеристика ГТУ —  $\lambda_{ec}$ . Изучение этой характеристики при разных показателях работы ГТУ позволит дать оценку правильности выбора ГТУ с точки зрения достижения максимальной полезной нагрузки при наименьшей тепловой мощности двигателя.

При увеличении  $\pi_k$  от 3,9 до 7,8, (соответственно, агрегаты ГТК-5 и ГПА-Ц-6,3) характеристика  $\lambda_{ec}$ , рассчитанная по паспортным данным, возрастает на 16% и достигает 0,7237. При этом полезная нагрузка двигателя относительно всей мощности, выработанной газовой турбиной, снижается до 0,2763. Увеличение характеристики  $\lambda_{ec}$ , рассчитанной по паспортным данным, наблюдается при температуре  $T_z$  продуктов сгорания перед турбиной, равной 900–925°C, при возрастании  $\pi_k$  от 7,8 до 10. Однако если возрастание  $\pi_k$  составляет порядка 20%, то прирост характеристики  $\lambda_{ec}$  превышает 20%. Это свидетельствует о нецелесообразности повышения характеристики  $\pi_k$  при  $T_z = 900^\circ\text{C}$  и выше. Наиболее удачно спроектированы агрегаты ГТК-10И и ГТК-25И, у которых доля полезной нагрузки составляет почти 50% от всей мощности, вырабатываемой газовой турбиной.

При существующей тенденции увеличения нагрузочных характеристик авиационных ГТУ, повышения температуры продуктов сгорания перед газовой турбиной и наметившейся тенденции увеличения отношения граничных давлений в процессе сжатия по осевому компрессору, в турбостроении возникают значительные трудности, связанные, во-первых, с охлаждением лопаток газовой турбины и значительным (более чем в 2 раза) снижением заявленного ресурса авиационных ГТУ по сравнению со стационарными ГТУ. Перспективные ГППА в ряде случаев не отвечают требованиям эксплуатационной пригодности.

Существующая практика нормирования топливно-энергетических показателей (ТЭП) основана на установлении определенных норм, по которым корректируются паспортные характеристики энерготехнологического оборудования, например, по расходу топлива ( $B$ , м<sup>3</sup>/ч), удельному расходу топлива ( $b$ , м<sup>3</sup>/(кВт·ч)), эффективному КПД  $\eta_e$ , эффективной мощности  $N_e$  агрегата. При этом учитывается, в основном, режим работы и техническое состояние ГППА. Ниже рассмотрена существующая практика нормирования ТЭП на основе анализа статисти-

ческих данных на типичном газотранспортном предприятии (ГТП).

Если по эффективной мощности ГППА существует отраслевой норматив [1], то по КПД и расходу топлива эти нормативы устанавливают на ГТП для каждого компрессорного цеха отдельно. Далее приведены результаты анализа ТЭП по обследуемым агрегатам на КС. Нормативные показатели для ГППА устанавливают с учетом наработки и фактических режимов работы в условиях эксплуатации. По мощности в условиях эксплуатации нагрузка агрегатов получается ниже отраслевого норматива. Так, следует отметить, что средняя нагрузка работающих агрегатов за 2005 г. составляла 74% от паспортных данных, что на 11% ниже среднего значения отраслевого норматива мощности.

Анализ статистических данных о работе ГППА свидетельствует о том, что на ГТП установленные нормативы по ТЭП в ряде случаев не согласуются между собой. Нормативный расход топливного газа значительно превышает этот показатель по паспортным данным. Фактическое значение эффективного КПД ГТУ по данным фактического расхода топливного газа почти совпадает с паспортными данными, а для новых ГТУ завышен на 1,5–3%. Таким образом, для существующей практики установления нормативов для ГТП по ТЭП характерна неадекватность связанных между собой показателей.

В отрасли на протяжении десятилетий специализированные предприятия устанавливают нормы расхода топливного газа на КС с ГППА согласно разрабатываемым методикам, которые периодически совершенствуются в выпускаемых инструкциях. Так, известны инструкции ВНИИЭ-Газпром 1975 и 1984 гг., ВНИИГаз 1978, 1988 и 1990 гг., а также технологического предприятия ООО «Мострансгаз» 1997 г. И, наконец, с 1 января 2002 г. был введен РД 153-39.0-112-01 «Методика определения норм расхода и нормативной потребности в природном газе на собственные технологические нужды магистрального транспорта газа», разработанный ВНИИГАЗом.

Анализ известных методик определения расхода топливного газа на КС с газотурбинным приводом свидетельствует о следующей их особенности. Расход топливного газа определяется в зависимости от политропной работы сжатия газа (по определению профессора Н. И. Белокопя, это потенциальная работа сжатия газа — обратимая работа по перемещению газа из области с начальным давлением  $P_1$  в область с конечным давлением  $P_2$ ). В реальных условиях политропная (потенциальная) работа не суще-

ствуется. Поэтому, во-первых, предлагается [1] такую работу исключить, так как политропную работу сжатия — расходуемую энергию на КС ГТС, нельзя рассматривать как меру объема производства КС ГТС. Вместо нее предлагается рассматривать эффективную работу сжатия газа на КС, в зависимости от которой определять расход топливного газа, как это применяется в практике отчетов о работе КС и ГТС. Во-вторых, расход топливного газа предлагается определять в зависимости от эффективной работы сжатия газа на КС с газоперекачивающими агрегатами (ГПА). Это объясняется тем, что при этом учитываются все потери, которые имеют место в ГПА, и оцениваются известным КПД ГПА:

$$\eta_{\text{ГПА}} = \eta_{\text{мех}} \cdot \eta_{\text{пол}},$$

где  $\eta_{\text{мех}}$  — механический КПД, учитывающий в основном потери в системах смазки опор и уплотнения ГПА, а также потери передачи энергии от ведущего вала к ведомому;  $\eta_{\text{пол}}$  — политропный КПД, учитывающий внутренние потери ГПА при невысоких граничных соотношения работ в процессе сжатия в ГПА (степень сжатия газа в ГПА  $\varepsilon < 1,5-1,6$ ). При значениях  $\varepsilon > 1,6$  в расчеты необходимо вводить адиабатный КПД, при этом реальные внутренние потери энергии ГПА будут повышаться с увеличением  $\varepsilon$  свыше 1,6.

Если принять по оценке, в среднем,  $\eta_{\text{мех}} = 0,96$ ,  $\eta_{\text{пол}} = 0,86$ , то расход топливного газа на КС с ГПА, рассчитанный по предлагаемой методике, будет на 17% больше, чем рассчитанный согласно РД 153-39.0-112-01.

Одна из основных задач энергосберегающей технологии транспорта газа состоит в разработке математической модели, в которой транспорт газа по линейной части с учетом местных сопротивлений, включая станционную обвязку, был бы увязан с режимом компримирования газа на КС. Для совершенствования нормативной базы ТЭП ГТС предлагается разработка комплексного подхода с учетом влияния на энергетический процесс отдельных элементов ГТС и с учетом рациональных энергетических затрат при выборе режима работы системы.

**Разработка нормативных шкал и номограмм ТЭР.** Для решения этих задач и рационализации работы ГТС необходимо выбрать оптимальные значения ТЭП, предлагаемых для включения в отчеты о работе КС и ГТС. Эти значения определяются из условия равенства энергии, потребляемой на КС и расходуемой на участке газопровода, примыкающего к КС. При этом совместно решаются уравнения процессов транспорта газа по газопроводу и сжатия газа

на КС. При расчете этих величин в качестве исходных данных принимаются некоторые характеристики ГТС, термодинамические характеристики газа и ряд упрощенных предпосылок процесса транспорта газа.

Для разработки нормативной шкалы энергозатрат предлагаются показатели [1]: удельный расход энергии ( $d$ , кВт·ч/(млн м<sup>3</sup>·км) и относительная доля транспортируемого газа, расходуемого на собственные нужды ( $b'$ , %). Формулы для расчета этих показателей приведены в работе [1]. Помимо показателей, непосредственно характеризующих энергетические затраты ( $d$  и  $b'$ ), диагностику и энергетический аудит оборудования можно также проводить на основе показателя, непосредственно измеряемого в процессе эксплуатации —  $\varepsilon$ .

При определении коэффициента технического состояния ГТС в качестве диагностических признаков получены оптимальные значения важнейших энергетических характеристик ГТС —  $d$ ,  $b'$ ,  $\varepsilon$ :

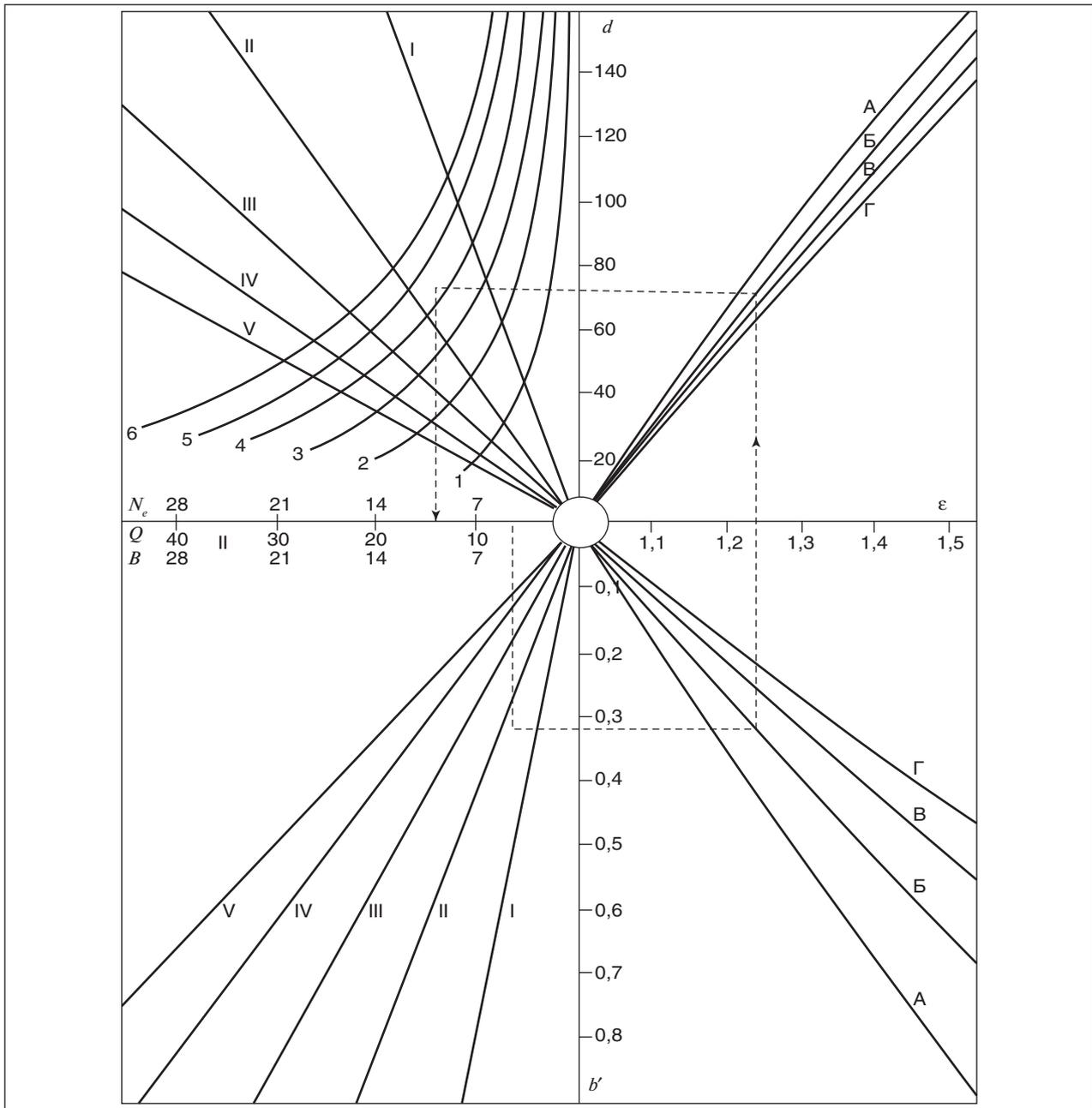
$$k_d = d_{\text{ф}}/d; k_b = b'_{\text{ф}}/b'; k_{\varepsilon} = \varepsilon_{\text{ф}}/\varepsilon,$$

где  $d_{\text{ф}}$ ,  $b'_{\text{ф}}$ ,  $\varepsilon_{\text{ф}}$  — фактические значения этих характеристик;  $k_d$ ,  $k_b$ ,  $k_{\varepsilon}$  — отношение фактических значений этих характеристик к соответствующим паспортным значениям.

На основании полученных уравнений составлена программа расчета на ПК для нахождения представленных оптимальных характеристик ГТС с определением эталонной меры объема производства, связанная с расходом энергии и топлива; разработана также нормативная шкала энергозатрат для переменного режима работы оборудования ГТС в условиях эксплуатации. Полученные решения можно использовать для диагностирования оборудования, проведения энергетического аудита, для контроля режимов работы, проверки основных характеристик, выбора рационального режима работы ГТС в целом и отдельных его элементов и правильного учета энергозатрат.

Рассмотренные выше показатели можно представить в виде номограммы нормативных показателей по расходованию энергии и топлива для различных режимов работы отдельного элемента (ГПА КС с прилегающим участком газопровода) и всей ГТС в целом.

Практика нормирования различных видов ТЭР на ГТП характеризуется определенным недостатком, связанным с разработкой нормативов при детерминированном, однозначном выражении норм, справедливом в основном для какого-либо **фиксированного, базового** режима. При



**Номограмма нормативных показателей ГТС с ГППА для различных режимов работы при исходных данных:**

$Q$  — расход технологического газа, млн м<sup>3</sup>/сут. (I — 20, II — 40, III — 60, IV — 80, V — 100);  
 $N_e$  — эффективная мощность агрегатов КС, МВт (1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60);  
 КПД ГППА (А — 0,1725, Б — 0,2240, В — 0,2739, Г — 0,2940)

этом в качестве базового режима обычно принимается режим по номинальным параметрам или по специально установленным отраслевым или региональным нормативам, учитывающим среднюю загрузку, наработку и среднее техническое состояние группы обследованных агрегатов. Такой подход к разработке нормативов в целом ряде случаев не соответствует условиям эксплуатации.

В связи с этим разработана и предлагается для контроля, учета расходования ТЭР и технического обследования отдельных элементов и ГТС в целом номограмма нормативных показателей по расходу ТЭР для переменного режима работы ГТС (см. рисунок). На номограмме приведены шкалы нормативных затрат ТЭР: энергетических  $d$  и топливных — относительных  $b'$  и часовых  $B$ .

Номограмма построена по исходным данным для КС с прилегающим участком газопровода при известных термодинамических характеристиках газа. В случае применения этой номограммы для другой КС необходимо скорректировать номограмму по соответствующим исходным данным.

С помощью номограммы можно решать два типа задач: при известных эффективной мощности или объемной производительности ГГПА КС. На номограмме пунктирной линией со стрелками показан ход решения задачи при известной эффективной мощности агрегатов КС для КПД ГГПА, равного 0,2240.

### Литература

1. *Микаэлян Э. А.* Техническое обслуживание энерготехнологического оборудования, газотурбинных газоперекачивающих агрегатов системы сбора и транспорта газа. Методология, исследования, анализ и практика. — М.: Топливо и энергетика, 2000. — 304 с.
2. *Микаэлян Э. А.* Предложения по совершенствованию конструкции газотурбинных газоперекачивающих агрегатов // Промышленный сервис. — 2012. — № 1. — С. 14–19.

E. A. Mikaelyan

Gubkin Russian State University of Oil and Gas

#### **Development of Facultative Certification Criteria for Power, Gas and Oil Transportation Gas-Turbine Units**

*A number of statements on development of facultative certification criteria towards perfection of power, gas and oil transportation gas-turbine units technical specifications is presented. The problem of new generation gas-turbine units selection by tender is considered. Requirements to the modern gas-turbine units in terms of energy and resource conservation are given.*

**Key words:** gas-turbine unit, energy and resource conservation requirements, technical specifications of gas-turbine units.

---

## **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.**

## Диагностика рекультивации загрязненных углеводородами и пирогенных почв

В. Н. Башкин, Р. В. Галиулин, Р. А. Галиулина  
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,

Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук

*Представлена методика диагностики рекультивации загрязненных углеводородами и пирогенных (выгоревших) почв посредством анализа активности ферментов каталазы и дегидрогеназы. Показаны примеры определения эффективности рекультивации различных почв с использованием биокомпоста.*

**Ключевые слова:** почва, углеводороды, нефть, газовый конденсат, пирогенизация, рекультивация, биокомпост, диагностика, каталаза, дегидрогеназа.

В условиях функционирования предприятий нефтегазового комплекса в процессах поиска и разведки, добычи и транспортировки углеводородов не исключены аварийные ситуации, приводящие к загрязнению окружающей среды нефтью и газовым конденсатом. Аварийное загрязнение окружающей среды углеводородами возможно в результате:

- коррозионных нарушений трубопроводов под действием агрессивной среды;
- разрывов трубопроводов при гидравлических ударах, при проседании или провале грунтов в результате вытаивания подземного льда (термокарст) или течения грунтов в условиях зон с холодным климатом (солифлюкция) и т. д.;
- разгерметизации трубопроводов при проведении ремонтных работ;
- несанкционированных врезок в трубопроводы.

Геоэкологический ущерб от загрязнения углеводородами почвенного покрова весьма велик и выражается в снижении качества и продуктивности земель, вплоть до их вывода из сельскохозяйственного оборота. Это является результатом негативного воздействия углеводородов на функционирование «живой фазы» почвы — микроорганизмов и их продуцентов — ферментов, участвующих в обеспечении плодородия почвы. Негативное воздействие углеводородов связано с:

- закупориванием воздушных пор и полостей почвы и, соответственно, снижением численности аэробных микроорганизмов;
- обволакиванием частиц почвы углеводородной массой, препятствующим взаимодействию ферментов с субстратами (катализируемыми веществами);
- избытком органического вещества углеводородов, обогащенного соединениями серы, а также продуктами окисления углеводородов: гексадециловым спиртом, пальмитиновой, бен-

зойной и салициловой кислотами, вызывающими ингибирование активности ферментов [1].

Не менее тяжелые геоэкологические последствия имеют случаи пирогенизации (выгорания) почвы, загрязненной углеводородами, в результате возникновения пожаров при аварийных разливах нефти и газового конденсата. Пирогенизация приводит, в частности к водной эрозии пирогенной почвы.

Наблюдения показывают, что естественная рекультивация (восстановление продуктивности) загрязненных углеводородами и пирогенных почв происходит очень медленно и может длиться годами [2, 3]. Между тем, для оперативной рекультивации почв используются биокомпосты, высокая эффективность которых была подтверждена при испытаниях на почвах, загрязненных углеводородами [4, 5]. Биокомпосты представляют собой торфо-навозную, торфо-пометную или другую смесь. Изготавливают биокомпосты путем ускоренной переработки компонентов смеси под действием ферментов и при обогащении микроорганизмами ( $10^6$  клеток/г) и питательными веществами. Указанная здесь численность микробных клеток достаточна для их воспроизводства и положительного влияния на естественную углеводородоксилирующую микрофлору загрязненной углеводородами почвы и достижения естественного микробного пула в пирогенной почве.

Установлено, что диагностировать рекультивацию загрязненных углеводородами и пирогенных почв можно посредством анализа активности ферментов каталазы и дегидрогеназы [6, 7]. С одной стороны, согласно работе [1], каталазу и дегидрогеназу причисляют к основным деструкторам углеводородов, и уровень активности этих ферментов является критерием микробиологического разложения углеводородов. С другой стороны, эти ферменты участвуют в важных биохимических процессах, связанных

с обеспечением плодородия почв, нарушенных вследствие их загрязнения или пирогенизации.

### Методика диагностики рекультивации загрязненных углеводородами и пирогенных почв

Согласно методике [6, 7] анализируют активность ферментов загрязненных углеводородами и пирогенных почв до и после их рекультивации с помощью биокомпоста. С этой целью отбирают пробы почвы со всей площади исследуемого участка методом «конверта», т. е. в пяти точках из слоя толщиной 0–15 см. Из отдельных проб почвы путем перемешивания и квартования составляют усредненные образцы, достаточные для анализа, которые затем высушивают на воздухе, измельчают и просеивают через сито с диаметром ячеек 1–2 мм.

Активность каталазы почвы анализируют согласно методу Ф. Х. Хазиева с использованием прибора его же конструкции [8] (рис. 1). Для этого навеску почвы массой 1 г помещают в катализник (пробирка с двумя боковыми отростками со шлифами), туда же добавляют навеску карбоната кальция массой 0,1 г, смесь перемешивают. Затем герметично соединяют газометр, катализник и коленчатую пробирку со шлифом с предварительно внесенными 5 мл 3%-ного водного рас-

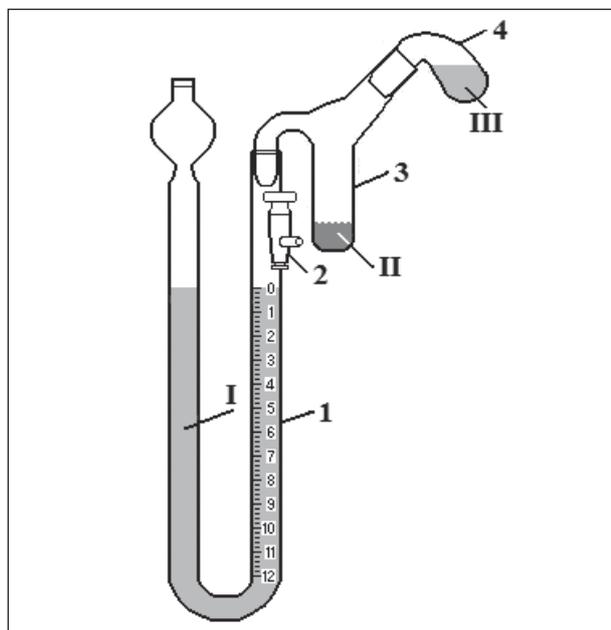


Рис. 1. Прибор Ф. Х. Хазиева для анализа активности каталазы почвы:

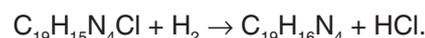
- 1 — газометр; 2 — краник газометра;  
3 — катализник; 4 — коленчатый сосуд; I — подкрашенная вода; II — смесь почвы и карбоната кальция; III — раствор пероксида водорода

твора пероксида водорода. После установления в газометре уровня подкрашенной воды на нулевой отметке закрывают его краник и поворачивают коленчатую пробирку по оси (на 180°) для слива раствора пероксида водорода в почву, находящуюся в катализнике. Протекает реакция с выделением молекулярного кислорода:



объем которого измеряют по шкале газометра в течение 1 мин, фиксируя время секундомером. Активность каталазы выражают в мл  $\text{O}_2$ /(мин·г).

Для количественного определения активности дегидрогеназы используют 2,3,5-трифенилтетразолийхлорид (2,3,5-ТТХ)  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$ , бесцветное вещество, который, акцептируя мобилизованный дегидрогеназой водород, превращается в почве в 2,3,5-трифенилформазан (2,3,5-ТФФ)  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$ , вещество красного цвета [8]:



Для анализа активности дегидрогеназы навеску почвы массой 1 г помещают в модифицированную колбу Эрленмейера емкостью 20 мл с коленчатым боковым отростком емкостью 3 мл со шлифами (рис. 2). В эту же колбу добавляют навеску карбоната кальция массой 0,1 г, затем последовательно приливают по 1 мл 1%-ных водных растворов глюкозы и 2,3,5-ТТХ. Содержимое колбы перемешивают, а в коленчатый отросток вводят шприцем 2,5 мл насыщенного щелочного раствора пирогаллола, который готовят с использованием гидроксида калия. Колбу и ее коленчатый отросток герметично закрывают и на сутки помещают в термостат на инкубацию при температуре 30°C. После этого образовавшийся в почве 2,3,5-ТФФ кратно экстрагируют этиловым спиртом до достижения бесцветной вытяжки. Окрашенную же вытяжку пропускают через бумажный фильтр в мерную пробирку. Интенсивность окрашивания объединенных фильтратов этилового спирта измеряют спектрофотометром при длине волны 490 нм. Концентрацию 2,3,5-ТФФ вычисляют по калибровочному графику, составленному для этого вещества в диапазоне, например, 1–25 мкг 2,3,5-ТФФ/мл. Активность дегидрогеназы выражают в мг 2,3,5-ТФФ/(г·сут.).

### Примеры диагностики рекультивации загрязненных углеводородами и пирогенных почв

Оценивали эффективность рекультивации серой лесной почвы (Московская область) с со-

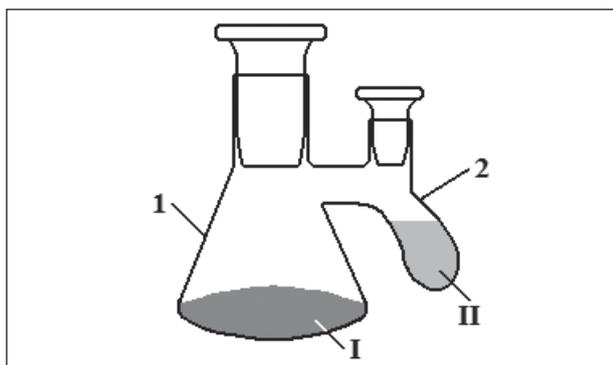


Рис. 2. Устройство для анализа активности дегидрогеназы почвы:

1 — модифицированная колба Эрленмейера;  
2 — коленчатый отросток колбы; I — смесь почвы, карбоната кальция и растворов глюкозы и 2,3,5-трифенилтетразолийхлорида; II — насыщенный щелочной раствор пирогаллола

держанием нефти 50 и 100 г/кг. Рекультивацию осуществляли с помощью биокомпоста «Пикса» марки «Премиум», изготавливаемого из торфо-навозной смеси [4]. Диагностика рекультивации почвы, загрязненной нефтью, показала, что образцы почвы, в которые биокомпост не вносили, характеризуются низкой активностью каталазы и дегидрогеназы (табл. 1). При внесении биокомпоста в дозах 50–200 г/кг активность каталазы по сравнению с вариантом без внесения биокомпоста возрастает в 9–41 раз, а активность дегидрогеназы — в 3,5–17 раз. Это подтверждает микробиологический характер разложения углеводов нефти. Параллельный анализ содержания углеводов в почве методом инфракрасной спектрометрии и расчет времени практически полного разложения ( $T_{99}$ ) углеводов нефти показали, что с увеличением активности ферментов продолжительность разложения углеводов сокращалась в 1,7–7,2 раза.  $T_{99}$  рассчитывали из следующих уравнений.

$$y = e^{-kt},$$

где  $y$  — остаточное содержание углеводов в момент времени  $t$ , отнесенное к исходному ( $y_0$ );  $k$  — константа скорости разложения углеводов.

$T_{99}$  рассчитывали по формуле:

$$T_{99} = \ln 100/k.$$

В следующей серии экспериментов изучали эффективность рекультивации с помощью биокомпоста «Пикса» черноземной почвы участка дожимной компрессорной станции (Ставропольский край), загрязненной газовым конденсатом. Активность каталазы и дегидрогеназы этой почвы до внесения биокомпоста оказалась низкой — соответственно 25 и 6,5% от активности ферментов незагрязненного участка. После внесения в загрязненную почву биокомпоста активность каталазы и дегидрогеназы возросла соответственно в 1,9–2,8 и 3–5 раз (табл. 2). Результаты посева и выращивания смеси многолетних трав (мятлика лугового — *Poa pratensis*, овсяницы красной — *Festuca rubra*, райграса пастбищного — *Lolium perenne* и др.) на участке показали, что после внесения биокомпоста продуктивность трав, выражаемая в виде сырой биомассы, была выше в 4,4–16,9 раза по сравнению с вариантом без внесения биокомпоста.

Далее в работе диагностировали эффективность рекультивации пирогенной почвы бермы шламового амбара (Ставропольский край). Необходимо отметить, что причиной случайного возгорания темно-каштановой почвы бермы амбара было высокое содержание в ней углеводов газового конденсата. Последний попадал в почву в составе жидких отходов, образующихся при очистке, например, полости газопроводов. Активность каталазы и дегидрогеназы пирогенной почвы оказалась низкой — соответственно 23,8 и 4,7% от активности ферментов почвы невыгоревшего участка. Внесение в пироген-

Табл. 1. Результаты диагностики рекультивации серой лесной почвы, загрязненной нефтью

Количество внесенного биокомпоста, г/кг почвы	Активность каталазы, мл $O_2$ /(мин·г)	Активность дегидрогеназы, мг ТФФ/(г·сут.)	$T_{99}$ , сут.
<b>Исходное содержание нефти — 50 г/кг почвы</b>			
Без биокомпоста	0,1	0,1	329
50	1,5	0,7	184
100	2,7	1,4	69
200	4,1	1,7	61
<b>Исходное содержание нефти — 100 г/кг почвы</b>			
Без биокомпоста	0,1	0,2	1150
50	0,9	0,7	658
100	2,2	2,3	288
200	2,9	2,3	159

Табл. 2. Результаты диагностики рекультивации черноземной почвы, загрязненной газовым конденсатом

Количество внесенного биокомпоста, кг/м <sup>2</sup> участка	Активность каталазы, мл O <sub>2</sub> /(мин·г)	Активность дегидрогеназы, мг ТФФ/(г·сут.)	Продуктивность многолетних трав (сырая биомасса), г/м <sup>2</sup> участка
Без биокомпоста	1,4	0,1	55
4	2,7	0,3	473
8	3,4	0,5	932
12	3,5	0,5	243
16	3,9	0,5	436

Табл. 3. Результаты диагностики рекультивации пирогенной почвы

Количество внесенного биокомпоста, кг/м <sup>2</sup> участка	Активность каталазы, мл O <sub>2</sub> /(мин·г)	Активность дегидрогеназы, мг ТФФ/(г·сут.)	Продуктивность многолетних трав (сырая биомасса), г/м <sup>2</sup> участка
Без биокомпоста	2,7	0,2	146
6,5	3,9	0,5	257
13	4,4	0,6	343
20	4,8	0,7	223
26	4,6	0,6	233

ную почву биокомпоста «Пикса» в количестве 13 кг/м<sup>2</sup> повысило активность каталазы в 1,6 раза, а дегидрогеназы — в 3 раза относительно варианта без внесения биокомпоста (табл. 3). Другим подтверждением успешной рекультивации почвы является хорошее произрастание многолетних трав даже при минимальной дозе биокомпоста — 6,5 кг/м<sup>2</sup>. Внесение такого количества биокомпоста увеличило биомассу растений в 1,8 раза по сравнению с вариантом без внесения биокомпоста.

Таким образом, диагностика рекультивации загрязненных углеводородами и пирогенных почв заключается в анализе активности каталазы и дегидрогеназы, участвующих в разложении углеводородов и обеспечении плодородия почв. Корректность использования активности данных ферментов для диагностики рекультивации различных почв подтверждается значениями времени практически полного разложения углеводородов, а также показателями продуктивности многолетних трав.

## Литература

1. Хазиев Ф. Х., Фатхиев Ф. Ф. Изменение биохимических процессов в почвах при нефтяном загрязнении и активация разложения нефти // *Агрохимия*. — 1981. — № 10. — С. 102–111.
2. Киреева Н. А., Новоселова Е. И., Онегова Т. С. Активность каталазы и дегидрогеназы в почвах, загрязненных нефтью и нефтепродуктами // *Там же*. — 2002. — № 8. — С. 64–72.
3. Тен Хак Мун, Имранова Е. Л., Кириенко О. А. Влияние пожара на микробный комплекс почвы // *Почвоведение*. — 2003. — № 3. — С. 362–369.
4. Семенцов А. Ю. Применение суперкомпоста ПИКСА для реабилитации городских почв. — М.: ВНИИИА, 2006. — 32 с.
5. Семенцов А. Ю., Антипов Б. В., Прохоров И. С. и др. Применение суперкомпоста «Пикса» для очистки загрязненных нефтепродуктами почв // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. — 2006. — № 10. — С. 14–18.
6. Пат. 2387995 (РФ). Способ контроля очистки почв, загрязненных углеводородами, и нейтрализации углеводородных шламов посредством анализа активности каталазы.
7. Пат. 2387996 (РФ). Способ контроля очистки почв, загрязненных углеводородами, и нейтрализации углеводородных шламов посредством анализа активности дегидрогеназы.
8. Хазиев Ф. Х. Ферментативная активность почв. Методическое пособие. — М.: Наука, 1976. — 180 с.

V. N. Bashkin, R. V. Galiulin, and R. A. Galiulina  
«Gazprom VNIIGAZ» LLC,  
Institute of Basic Biological Problems of Russian Academy of Sciences

### **Diagnostics of Recultivation of Hydrocarbon-Contaminated and Pyrogenic Soils**

*The diagnostics technique of recultivation of hydrocarbon-contaminated and pyrogenic soils by analysis of enzymes catalase and dehydrogenase activity is presented. Examples of efficiency determination of different soils recultivation using biocompost are shown.*

**Key words:** soil, hydrocarbons, oil, gas condensate, pyrogenization, recultivation, biocompost, diagnostics, catalase, dehydrogenase.

---

## **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 подрисуночные 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.

## Использование нефтяного кека в производстве теплоизоляционных материалов на основе жидкостекольных композиций

*Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов*  
Самарская академия государственного и муниципального управления

*Показано, что на основе нефтяного шлама (кека) можно получить теплоизоляционные материалы (пористые заполнители) с высокими физико-механическими характеристиками. Нефтяной кек выполняет роль отошающей и частично выгорающей добавки и при выгорании способствует вспучиванию теплоизоляционного материала.*

**Ключевые слова:** нефтяной шлам, кек, жидкостекольные композиции, отходы, теплоизоляционный материал, насыпная плотность, прочность.

Несмотря на то, что технологии нефтедобычи и нефтепереработки постоянно совершенствуются, они пока не достигли уровня безотходного производства [1–3]. Учитывая большое количество отходов, образующихся при нефтедобыче, и негативное влияние их на биосферу, разработка новых методов утилизации нефтесодержащих отходов является актуальной задачей. Большие возможности утилизации отходов имеются у предприятий по производству строительных материалов [1–5]. Это объясняется многотоннажностью и материалоемкостью производств строительного комплекса, а также широкой номенклатурой выпускаемых изделий. Многие промышленные отходы по составу и свойствам близки природному сырью, используемому для производства строительных материалов. Использование промышленных отходов обеспечивает экономию природных ресурсов и расширение сырьевой базы строительной индустрии.

Нефтешламы состоят из нефтепродуктов, механических примесей (глины, оксидов металлов, песка) и воды. Соотношение компонентов нефтешлама может быть различным. Данный тип отходов представляет большую опасность для окружающей среды и подлежит захоронению или переработке. Нефтешламы образуются как в ходе технологических процессов, например обезвоживания и обессоливания нефти, так и при авариях (разливах нефти и нефтепродуктов).

В настоящей работе для получения теплоизоляционных материалов использовали кек (твердый отход сепарации нефтешлама), образующийся на нефтедобывающем предприятии в г. Нефтегорск и представляющий собой мелкодисперсный порошок темно-коричневого цвета. Нефтяной кек использовали в качестве выгорающей и вспучивающей добавки. Электронные микрофотографии нефтяного кека представлены

на рис. 1. Основные характеристики кека представлены ниже.

Содержание, % мас.	
воды	10–25
механических примесей	59–72
углеводородов	9–19
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1550–1680
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1100
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	4300
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	4900

#### *Компонентный состав нефтяной части кека, % мас.*

Смолы	5,3
Асфальтены	5,3
Парафины	9,0
Тяжелые масла	80,4

#### *Компонентный состав механических примесей*

Вещества, растворимые в соляной кислоте	74,75
в том числе	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,75
CaO	21,37
MgO	5,03
CaSO <sub>4</sub>	4,79
CaCO <sub>3</sub>	34,73
MgCO <sub>3</sub>	7,32
MgCaCO <sub>3</sub>	16,01
Вещества, нерастворимые в соляной кислоте	25,25

#### *Элементный состав нефтяного кека, % мас.*

C	24,02
O	35,67
Na	0,83
Mg	0,87
Al + Ti	2,14
Si	5,49

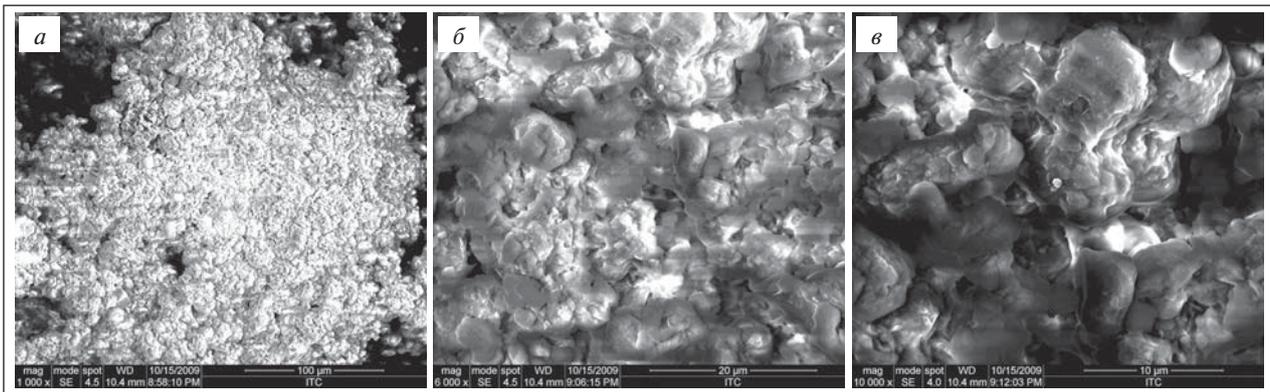


Рис. 1. Электронные микрофотографии нефтяного кека при увеличении:  
а —  $\times 1000$ ; б —  $\times 6000$ ; в —  $\times 10\,000$

S	2,10
Cl	0,73
K	0,89
Ca	22,58
Mn	0,53
Fe	4,15

линии  $d/n = 0,191$  и  $0,302$  нм — содержанием доломита ( $d/n$  — межплоскостное расстояние).

Для получения теплоизоляционного материала в качестве связующего в настоящей работе использовали жидкое стекло, физико-механические характеристики которого представлены ниже.

Минералогический и фазовый состав нефтяного кека исследовали на дифрактометре ДРОН-6 с использованием излучения  $\text{CoK}_\alpha$  при скорости вращения столика с образцом  $1$  град./мин. На рис. 2 представлена рентгенограмма нефтяного кека.

На рентгенограмме отмечаются характерные интенсивные линии  $d/n = 0,185; 0,228; 0,249; 0,367; 0,373$  и  $0,383$  нм, обусловленные содержанием карбоната кальция, линии  $d/n = 0,280; 0,334$  и  $0,425$  нм — наличием карбоната магния, линии  $d/n = 0,209; 0,245$  и  $0,313$  нм — наличием кварца,

Содержание, %	
кремнезема	38,9
оксида натрия	10,63
Кремнеземистый модуль	3,0
Силикатный модуль	2,9
Плотность, $\text{кг/м}^3$	1450

Жидкое стекло представляет собой коллоидный водный раствор силиката натрия, содержащий  $50\text{--}70\%$  воды. Являясь гидратированным силикатом натрия и имея повышенную

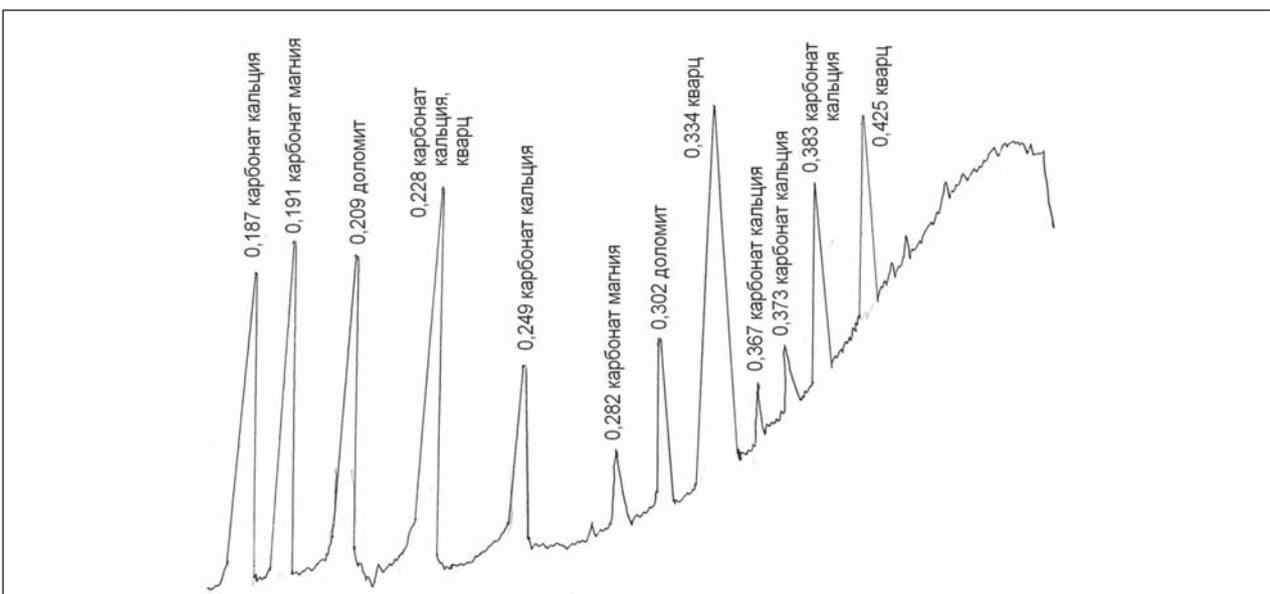


Рис. 2. Рентгенограмма нефтяного кека

Табл. 1. Состав композиций для производства теплоизоляционного материала

Компоненты	Содержание компонентов, % мас., в композиции		
	1	2	3
Жидкое стекло	50	40	30
Хлорид натрия	5	10	12
Кек	35	50	58

Табл. 2. Физико-механические характеристики пористого заполнителя

Показатели	Теплоизоляционный материал, полученный из композиции (см. табл. 1)		
	1	2	3
Прочность при раскалывании, МПа	2,61	2,67	2,72
Плотность в куске, кг/м <sup>3</sup>	210	240	320
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	320	350	400

адсорбционную способность и высокую вязкость, жидкое стекло не способствует равномерному перемешиванию компонентов композиции [6–8]. Для снижения вязкости жидкостекольных композиций целесообразно вводить в них добавки.

Исследования показали, что наиболее эффективной добавкой является хлорид натрия, который способствует коагуляции жидкого стекла. В работах [6–8] было выявлено, что ионы натрия способствуют снижению силикатного модуля жидкостекольной смеси, а ионы хлора — ее коагуляции. Снижение силикатного модуля приводит к уменьшению числа силоксановых связей, что, в свою очередь, существенно облегчает переход ионов щелочного металла в раствор, а молекул воды — в фазу стекла. Это дает возможность легко формовать изделия различного размера

и формы [6–8]. Кек способствует вспучиванию жидкостекольной массы за счет выгорания органических веществ, т. е. выполняет роль отщепляющей и частично выгорающей добавки.

Композиции для получения теплоизоляционного материала готовили путем измельчения твердого кека до прохождения его частиц сквозь сито с размером ячеек 1,2 мм. После этого все компоненты композиции тщательно перемешивали. Состав композиций для производства теплоизоляционного материала приведен в табл. 1. Из полученных композиций готовили гранулы, которые подвергали термообработке в интервале температур 950–1000°C.

В процессе термообработки гранул при температуре 100–400°C выделяется содержащаяся в силикате вода, которая начинает вспучивать коагулированную массу. В интервале температур 700–900°C из монтмориллонита выделяется химически связанная вода, появляется жидкая фаза, и выгорают органические примеси, что приводит к началу вспучивания. Вспучивание заканчивается в интервале температур 950–1000°C. В табл. 2 представлены физико-механические характеристики полученных теплоизоляционных материалов. Как видно, пористые заполнители, полученные из предложенных составов, имеют высокую прочность при раскалывании и невысокую плотность.

Таким образом, на основе нефтяного кека можно получить теплоизоляционные материалы (пористые заполнители) с высокими физико-механическими характеристиками. Использование нефтесодержащего отхода не только способствует его утилизации, но и расширяет сырьевую базу для получения керамических материалов.

## Литература

1. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З., Куликов В. А. Исследование фазового состава и структуры пористости теплоизоляционного материала на основе монтмориллонитовой глины и нефтяного кека // *Материаловедение*. — 2011. — № 9. — С. 48–54.
2. Михеев В. А., Абдрахимов В. З. Влияние нефтяных отходов на структуру пористости теплоизоляционного материала // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2011. — № 7–8. — С. 51–59.
3. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Влияние нефтяного кека на структуру пористости теплоизоляционного материала // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. — Т. 13. — № 4. — С. 246–253.
4. Куликов В. А., Абдрахимов В. З., Ковков И. В. Влияние твердого нефтесодержащего отхода сепарации нефтешлама на фазовый состав и физико-механические свойства керамзита // *Известия вузов. Строительство*. — 2010. — № 6. — С. 28–34.
5. Куликов В. А., Абдрахимов В. З., Ковков И. В. Исследование фазового состава керамзита на основе нефтяного кека и смышляевской глины // *Башкирский химический журнал*. — 2010. — Т. 17. — № 3. — С. 81–83.
6. Абдрахимов В. З. Исследование фазового состава теплоизоляционного материала на основе твердых солевых шлаков и жидкого стекла // *Известия вузов. Строительство*. — 2008. — № 11–12. — С. 33–39.

7. Абдрахимов В. З., Семенычев В. К., Ковков И. В. и др. Использование жидкого стекла и техногенного сырья в производстве огнеупорных водостойких теплоизоляционных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2011. — № 3. — С. 30–35.
8. Денисов Д. Ю., Абдрахимов В. З. К вопросу использования жидкостекольных композиций в производстве теплоизоляционных материалов // Известия вузов. Строительство. — 2011. — № 11. — С. 32–37.

Ye. S. Abdrakhimova and V. Z. Abdrakhimov  
The Samara Academy of the State and Municipal Management

### **Usage of Petroleum Cake in Thermal Insulators Production on the Basis of Liquid Glass Compositions**

*The article demonstrates the possibility of thermal insulators production with high physical and mechanical properties on the basis of petroleum sludge (cake). Petroleum cake fulfils a function of thinning agent and partially combustible additive and, when burning, facilitates bloating of thermal insulator.*

**Key words:** petroleum sludge, petroleum cake, liquid glass compositions, waste, thermal insulator, bulk density, strength.

---

## **Вниманию специалистов!**

**С. В. Дейнеко**

### **ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

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

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

Построение моделей объектов проводится на основе реальных статистических данных.

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

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

**С. В. Дейнеко**

### **ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ. ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ**

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

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

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

# Современное состояние производства серы из природных газов. Области применения серы

А. Л. Лapidус, И. А. Голубева  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

*Рассмотрены состояние и перспективы развития производства серы из углеводородных газов. Описаны процессы доочистки отходящих газов процесса Клауса, а также технологии дегазации жидкой серы. Перечислены основные области применения серы.*

**Ключевые слова:** сера, процесс Клауса, катализатор, доочистка газа, дегазация серы, серная кислота, удобрения, сероасфальт, серобетон.

В настоящее время сера является одним из важнейших видов сырья для многих химических производств и необходимым элементом для растений, источником плодородия почв — это определяет непрерывный рост мирового производства серы. Другая причина увеличения объема выработки серы заключается в ужесточении экологических требований к очищаемым от соединений серы газам и нефтепродуктам.

## Источники серы

До 1960-х гг. основными источниками серы для нужд промышленности была самородная сера и сера, получаемая при выплавке металлов из сульфидных руд. С середины прошлого века началась интенсивная переработка нефти и газа с высоким содержанием серы.

Способы получения серы в разных странах различны. В США и Мексике применяют в основном метод Г. Фраша, разработанный им в 1890 г. для добычи серы, которая залегает глубоко и в значительном количестве. В этом случае серу расплавляют под землей и через скважину, подобно нефти, выкачивают на поверхность. В Италии используют разные методы переработки серных руд вплоть до самых старых — термических. Япония имеет значительные запасы серы вулканического происхождения. Франция и Канада, не имеющие месторождений самородной серы, получают ее из природных газов.

Вероятное содержание серы в нефти и природном газе в 5 раз больше, чем запасы природной серы. В углеводородном газовом сырье сера представлена в основном в виде сероводорода, меркаптанов и некоторых других сероорганических соединений. Сероводородсодержащие природные газы выявлены в 17-ти газонефтеносных бассейнах России, содержание сероводорода в них находится в пределах 0,015–26,5%. Преобладающая часть мировых запасов сероводо-

родсодержащих газов сосредоточена в России и Средней Азии.

Побочным продуктом очистки газообразного углеводородного сырья является кислый газ, который направляют на получение серы. В настоящее время более 90% серы получают из углеводородного сырья, чему способствовало ужесточение экологических требований к выбросам соединений серы с дымовыми газами. Необходимость переработки разнообразного углеводородного сырья, в том числе с высоким содержанием серы, приводит к получению кислого газа, содержание сероводорода в котором меняется в широких пределах. Решением этой проблемы стала разработка различных процессов получения газовой серы и доочистки отходящих газов. Извлекаемая из природного газа смесь кислых газов по объему содержит 50% сероводорода или более. Кислые газы также содержат диоксид углерода и небольшие количества серооксида углерода и углеводородов (метана, этана).

## Производство серы методом Клауса

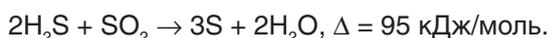
После извлечения сероводорода из углеводородных газов или нефтепродуктов его перерабатывают в элементную серу методом Клауса [1, 2], который является основным процессом получения серы из сероводорода и основан на окислении сероводорода до серы. Широкое внедрение этого процесса началось с 1950-х гг. в связи с разработкой месторождений природных газов и нефти, содержащих соединения серы. В настоящее время на большей части газо- и нефтеперерабатывающих заводов серу вырабатывают методом Клауса, о чем свидетельствуют вновь строящиеся установки.

Окисление сероводорода включает две стадии: термическую и каталитическую. На термической стадии происходит окисление части

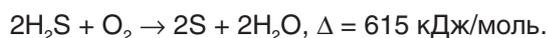
сероводорода воздухом со стехиометрическим количеством кислорода при 900–1350°C:



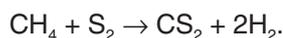
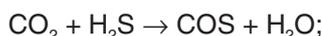
На каталитической стадии при 220–250°C протекает реакция между сероводородом и диоксидом серы в присутствии катализатора — боксита или активного оксида алюминия:



Одновременно с таким двухстадийным образованием серы протекает реакция прямого окисления:



Поскольку в составе кислых газов, кроме сероводорода, присутствуют другие компоненты, в процессе горения протекают также побочные реакции:



В технологии получения серы методом Клауса указанные выше реакции реализуются обычно в три ступени. На протяжении развития методов получения серы из сероводорода велись исследования, направленные на увеличение конверсии сероводорода, разработку новых, более эффективных и стабильных катализаторов [3, 4]. Первоначально на установках получения серы из сероводорода широкое применение нашли природные бокситы, состоящие в основном из оксидов алюминия и железа. Необходимость масштабного промышленного производства серы из сероводорода потребовала более эффективных катализаторов, и бокситы были заменены специальным катализатором на основе оксида алюминия. Самыми устойчивыми формами оксида алюминия являются  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В табл. 1 приведена характеристика отечественных катализаторов процесса Клауса.

Фирмой Elf Aquitaine (Франция) разработан модифицированный сульфатом железа алюмооксидный катализатор (торговая марка AM). В 1982 г. фирма Rhone-Poulenc (Франция) совместно с фирмой Elf Aquitaine разработала катализатор на основе диоксида титана (торговая марка GRS-31). Катализатор отличается высокой активностью в реакциях окисления сероводорода диоксидом серы и гидролиза COS и  $\text{CS}_2$ . Катализатор не сульфатируется и обеспечивает глубокое протекание гидролиза COS и  $\text{CS}_2$  в присутствии кислорода. С учетом высокой стоимости катализатора GRS-31 предлагается использовать его для загрузки только первого конвертора

Табл. 1. Характеристика отечественных катализаторов процесса Клауса

Показатели	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$
Состав, % мас.		
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	94	10±1
$\text{MoO}_2$	—	3,5±1
$\text{Na}_2\text{O}$	0,03	—
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	—	2±0,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,02	1±0,5
$\text{SiO}_2$	0,02	0,25
$\text{TiO}_2$	—	83±2
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	300	110–140
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,4	—
Сопrotивление раздавливанию, кг	10	—
Потери при прокаливании, % мас.	5	—
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	700	800–1000

Примечание. Гранулы катализаторов на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют диаметр 4–6 мм, на основе  $\text{TiO}_2$  — 3±0,5 мм, длина гранул — 5±1 мм.

или части каталитического слоя на выходе из реактора для обеспечения протекания гидролиза при максимальной температуре. Конверсия COS и  $\text{CS}_2$  превышает 95%. При загрузке катализатора во второй и третий реакторы конверсия COS и  $\text{CS}_2$  составляет 98,2%, т. е. равна максимальному значению, допустимому термодинамическим равновесием.

Институт катализа СО РАН совместно с ВНИИГАЗом разработали отечественный сферический алюмооксидный катализатор процесса Клауса.

Продолжительность эксплуатации катализатора процесса получения серы из сероводорода находится в пределах от 1 до 7 лет в зависимости от условий работы, состава кислого газа и других факторов. Средняя продолжительность высокой активности катализаторов на основе оксида алюминия составляет 4 года. Среди многочисленных причин, вызывающих дезактивацию катализаторов процесса Клауса, наиболее важными являются:

- уменьшение удельной поверхности в результате термической и гидротермической деструкции  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- снижение числа активных центров вследствие хемосорбции  $\text{SO}_2$ ;
- сульфатирование поверхности катализатора;
- уменьшение удельной поверхности и объема пор из-за отложения жидкой серы;
- блокирование поверхности и пор катализатора углеродистыми отложениями.

Технологическое оформление процесса Клауса зависит от состава кислого газа — со-

держания в нем сероводорода и углеводородов. Присутствие углеводородов, воды и диоксида углерода в кислом газе, подаваемом на установку производства серы, нежелательно.

Содержание сероводорода определяет стабильность горения кислого газа: при содержании его выше 45% об. горение стабильное, в противном случае требуются соответствующие меры для стабилизации горения (подогрев газа и воздуха и др.). Содержание углеводородов в кислом газе (обычно до 5% об.) значительно увеличивает расход воздуха для горения, объем газов, полученных после горения и, соответственно, размеры оборудования. В зоне высоких температур при горении углеводородов, особенно ароматических, образуются смолы и сажа, которые, осаждаясь на поверхности катализатора, снижают его активность, а также смешиваются с серой, ухудшая ее качество.

В промышленности применяются 4 основных модификации процесса Клауса: прямоточный (пламенный), разветвленный, разветвленный с подогревом кислого газа и воздуха и прямое окисление (табл. 2).

*Прямоточный способ* применяется при содержании сероводорода в кислом газе выше 50% об. и содержании углеводородов менее 2% об. Этот метод основан на частичном окислении сероводорода путем сжигания его в недостаточном для полного сгорания количестве воздуха. В топке печи-реактора температура достигает 1100–1300°C, и выход серы составляет 70–75%. Дальнейшее превращение сероводорода в серу осуществляется в две–три ступени в присутствии катализатора при температуре 220–260°C. Конверсия сероводорода в серу зависит от содержания сероводорода в кислом газе и составляет 95–96% для схемы с двумя каталитическими ступенями и 97–98% для трехступенчатой схемы.

*Разветвленный способ (треть – две трети)* применяется при содержании в кислом газе 30–50% об. сероводорода и до 2% об. углеводоро-

дов. По этой схеме 1/3 кислого газа подвергается сжиганию с получением сернистого ангидрида, а 2/3 поступают на каталитическую ступень, минуя печь-реактор. На первой каталитической ступени сера образуется при взаимодействии сернистого ангидрида с сероводородом, содержащимся в 2/3 исходного кислого газа.

*Разветвленный процесс Клауса (треть – две трети) с предварительным подогревом кислого газа и (или) воздуха* реализуется при содержании в кислом газе 20–30% об. сероводорода. В этом случае при использовании схемы треть — две трети минимально допустимая температура (930°C) в топке печи-реактора не достигается. Поэтому для достижения требуемой температуры в печи-реакторе кислый газ и воздух перед подачей в реакционную печь подогревают в теплообменниках.

Разветвленный процесс Клауса не отвечает требованиям охраны окружающей среды. Конверсия сероводорода в этом процессе составляет лишь 94–95%. Поэтому в последнее время для получения серы из кислых газов с относительно низким содержанием сероводорода применяют кислородное дутье или используют воздух, обогащенный кислородом. Основной же причиной малой распространенности установок данного типа является более низкое (по сравнению с прямоточным процессом Клауса) качество получаемой серы, обусловленное высоким содержанием золы.

*Схема прямого окисления* используется при содержании сероводорода в кислом газе ниже 20% об. В этой схеме отсутствует высокотемпературная стадия окисления (сжигания) газа. Кислый газ смешивается со стехиометрическим количеством воздуха и подается сразу на каталитическую конверсию.

Одним из способов повышения производительности установок Клауса с одновременным увеличением степени извлечения серы является обогащение воздуха кислородом, что позволяет переработать больший объем кислого газа и снизить капитальные затраты благодаря уменьшению размеров оборудования. Однако при использовании кислорода температура в печи повышается. Допустимая температура определяется огнеупорными свойствами материала печи. Обычно допустимая температура составляет 1550°C. Поэтому на многих промышленных установках Клауса переходят на умеренное обогащение воздуха кислородом.

Фирма Lurgi Oil Gas (Германия) разработала технологию процесса Клауса с заменой воздуха кислородом, не предусматривающую

Табл. 2. Модификации процесса Клауса

Модификация	Содержание сероводорода в кислом газе, % об.	Выход серы, % мас.
Прямоточный (пламенный)	>50	96–97
Разветвленный	30–50	94–98
Разветвленный с предварительным подогревом кислого газа и воздуха	20–30	94–95
Прямое окисление	<20	86

рециркуляцию газа (части продуктов термической стадии).

Фирма Brown and Roth Brown (США) разработала процесс NOTICE, в котором предусматривается разбавление кислорода диоксидом серы. Замена воздуха смесью SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> позволяет на 80–100% увеличить выход серы без каких-либо существенных модификаций, за исключением изменения конструкции горелки.

Процесс Claus Plus разработан фирмой American Combustion и отличается тем, что включает вторую термическую ступень, состоящую из реакционной печи, котла-утилизатора и конденсатора. Две каталитические ступени работают последовательно. Преимуществами процесса Claus Plus являются низкая стоимость, малые затраты времени на реконструкцию действующей установки, высокая гибкость и простота поддержания отношения сероводород : воздух.

Использование только одного процесса Клауса не позволяет достаточно полно утилизировать серу, и значительное ее количество сбрасывается в атмосферу в виде токсичных оксидов. Так, при производительности установки по сере 2000 т/сут. и степени извлечения серы 95% в течение года теряется 4·10<sup>4</sup> т серы при выбросе в атмосферу 8·10<sup>4</sup> т SO<sub>2</sub>. Как правило, проектная конверсия сероводорода в серу на двухступенчатых установках Клауса составляет 94–96% и снижается до 90–92% при длительной эксплуатации катализатора. Поэтому установки получения серы необходимо оборудовать блоками доочистки отходящих газов, повышающими конверсию сероводорода до 99–99,9%.

#### Доочистка отходящих газов процесса Клауса

Отходящие газы с установок Клауса обычно содержат 1–2% об. сероводорода, до 1% об. диоксида серы, до 0,4% серооксида углерода, до 0,3% сероуглерода, а также небольшие количества капельной и паровой серы, водород, оксид и диоксид углерода, водяной пар и азот. Нормы по содержанию соединений серы в отходящих газах очень жесткие — не более 0,05 мг/м. Экологические требования предопределяют необходимость доочистки отходящих газов процесса Клауса. Разработано более 20 различных процессов доочистки хвостовых газов [3, 5], которые подразделяются на три категории, описанные ниже.

*Процессы, основанные на продолжении реакции Клауса.* Эти процессы получили наи-

большее распространение благодаря невысокой стоимости, высокой степени извлечения серы (до 99,6%) и хорошей совместимости с процессом Клауса. В основе этой группы процессов лежит реакция между оставшимися в хвостовых газах сероводородом и диоксидом серы:



Реакцию осуществляют на катализаторе (активированном глиноземе) при температуре 130–150°C. Образующиеся пары серы конденсируются и адсорбируются на катализаторе. После дезактивации катализатора сера удаляется обработкой горячим очищенным газом, нагретым до 300°C. Процесс является периодическим — после адсорбции определенного количества серы катализатор подвергают регенерации путем отдувки серы горячим газом. Для непрерывной работы установки предусмотрены 2 или 3 каталитических реактора, один из которых находится в фазе регенерации, другой (другие) — в фазе адсорбции. Конверсия составляет 99,5%.

Разные типы установок, работающих в условиях ниже точки росы серы (CBA, Clinsulf, MCRC и Sulfreen), различаются последовательностью процесса дальнейшей переработки серы. Наиболее распространенным в этой группе является процесс Sulfreen.

Более совершенными процессами из этой группы, разработанными с учетом опыта эксплуатации процесса Sulfreen, являются Oxysulfreen и CBA. Первый позволяет повысить степень извлечения серы до 98,8%; на его протекание, в отличие от процесса Sulfreen, не влияет отношение содержаний сероводорода и диоксида серы в отходящих с установок Клауса газах. Во втором процессе для регенерации катализатора используется горячая реакционная смесь с установки Клауса, что значительно удешевляет процесс.

*Процессы, основанные на гидрировании серосодержащих компонентов хвостового газа до сероводорода.* Процессы этой группы используются для очистки газов, содержащих значительное количество соединений, не способных вступать на установках Клауса в реакции с образованием серы. К таким соединениям относятся COS, CS<sub>2</sub> и др. Наибольшее распространение из процессов этой группы нашли Beavon и SCOT. В первом процессе нагретую газовую смесь пропускают через слой алюмокобальтмолибденового катализатора, на котором протекают реакции гидрирования. Затем поток газа с целью извлечения из него образовавшегося сероводорода направляют на окисление до элементной серы. Процесс SCOT основан на гидрировании

всех соединений серы до сероводорода на аналогичном катализаторе. Основное отличие состоит в том, что образовавшийся сероводород извлекается раствором алканоламинов, а выделенный при регенерации абсорбента кислый газ возвращается на установку Клауса. Степень извлечения сероводорода по данной технологии может превышать 99,9%.

*Процессы, основанные на окислении серо-содержащих компонентов в хвостовом газе до диоксида серы.* Эта группа процессов предполагает окисление всех соединений серы ( $H_2S$ ,  $CO_2S$ ,  $CS_2$ , парообразная и капельная сера) до диоксида серы. Из процессов этой группы промышленное применение нашли два — процессы Wellman Lord (США) и АТС (аммонийтиосульфат). Эти процессы основаны на дожиге всех соединений серы до диоксида серы с последующим его извлечением. Процессы различаются в основном способом переработки диоксида серы. В первом случае диоксид серы поглощают раствором сульфита натрия, образовавшийся бисульфит регенерируют, а диоксид серы направляют на получение серы. Во втором случае образующийся  $SO_2$  реагирует с водным раствором бисульфата аммония, продукцией процесса является тиосульфат аммония. Конверсия сероводорода может достигать 99,9% и выше.

Разработаны и другие процессы доочистки отходящих газов, среди которых можно выделить разложение сероводорода, технологии восстановления—окисления и выделение диоксида серы при небольшом его содержании в отходящих газах.

При выборе процесса очистки хвостового газа необходимо принимать во внимание регламентируемое содержание соединений серы в сбрасываемом в атмосферу газе, капитальные затраты, долгосрочные эксплуатационные расходы, эксплуатационные преимущества и недостатки каждого технологического процесса.

Сравнение результатов работы установок Sulfreen и SCOT на ГПЗ компании «Тенгизшевройл» показало, что установка SCOT обеспечивает более высокую степень извлечения сероводорода, чем установка Sulfreen и, следовательно, меньшее содержание вредных компонентов в рассеиваемом в атмосферу газе (табл. 3).

Для улучшения результатов работы установки Sulfreen на Астраханском ГПЗ предложено увеличить продолжительность цикла регенерации катализатора и снизить температуру газа регенерации для обеспечения конденсации паров серы.

### Дегазация жидкой серы

Сера, получаемая в процессе Клауса, выводится с установки в расплавленном виде при температуре выше  $125^{\circ}C$ . В ней, как правило, растворен сероводород, содержание которого составляет до 300 ppm (мас.). Сероводород в сере находится в виде свободного сероводорода и химически связанного полисульфида водорода. Самопроизвольное выделение сероводорода из жидкой серы при ее хранении и транспортировке опасно в связи с токсичностью и взрывоопасностью сероводорода. Кроме того, недегазированная сера более коррозионно-агрессивна.

Проблема выделения сероводорода при транспортировке и хранении жидкой серы может быть предотвращена в результате дегазации серы. Цель процесса дегазации — уменьшение содержания сероводорода в расплавленной сере до 10 ppm (мас.) и ниже. Известны несколько промышленно апробированных процессов дегазации серы [6], различающиеся технологической реализацией, наличием катализатора, используемым отдувочным газом, аппаратным оформлением и др. Это процессы SNE(a)P, Shell, Exxon, D'GAASS. Однако, несмотря на многочисленные разработанные модификации процессов дегазации, ни одна из них полностью не удовлетворяет современным требованиям к качеству серы и нормам экологического контроля.

В некоторых процессах для сокращения продолжительности дегазации применяют катализатор распада гидрополисульфидов — аммиак, но при этом образуются аммонийные соли. Самая устойчивая из них — твердый четырехсернистый азот  $N_2S_4$  — накапливается в сере, поэтому возникает необходимость периодической очистки насосов, распылительных форсунок и трубопроводов. При использовании аммиачной каталитической дегазации также возможно засорение горелок на установках производства серной кислоты. Для смешения серы с аммиаком применяют насосы, работающие в

Табл. 3. Результаты работы установок Sulfreen и SCOT

Установка	Степень извлечения сероводорода, %	Суммарная степень извлечения серы (включая установку Клауса), %	Содержание диоксида серы в отходящем газе, %
Sulfreen	81,5	99,737	0,38
SCOT	99,9	99,997	0,035

агрессивной среде, свободный пробег насосов составляет порядка 1200 ч, после чего требуется их демонтаж и ремонт. Еще один недостаток — при смешении серы с аммиаком значительная его часть теряется.

Технология SNE(a)P, применяемая на Астраханском ГПЗ, предусматривает громоздкую систему обогреваемых циркуляционных серопроводов, трубопроводов отсоса газов, работающих в коррозионно-агрессивной среде. Этот процесс уже не соответствует современным требованиям к аппаратному оформлению и качеству товарной серы. Значительные капитальные затраты на ремонт приемной емкости серы требуют разработки и внедрения новых процессов, обеспечивающих содержание менее 10 ppm сероводорода в дегазированной сере. Главными задачами при разработке новых технологий дегазации серы являются полный отказ от применения аммиачного катализатора, сокращение продолжительности дегазации при одновременном повышении качества серы и минимальных затратах на реконструкцию узла дегазации.

Анализ многочисленных зарубежных разработок показал, что некоторым фирмам удалось реализовать процесс дегазации серы без применения катализатора и с получением серы с содержанием сероводорода не более 10 ppm. Примерами таких процессов являются Shell и D'GAASS.

Лучшие результаты процесса дегазации серы без катализатора были получены при использовании воздуха в качестве продувочного или барботажного газа. К преимуществам таких процессов относятся меньшая длительность дегазации, отсутствие коррозии аппаратуры, образование дополнительного количества серы по реакции Клауса (процессы Атосо, Нусрес, Shell и D'GAASS).

Серу, прошедшую процесс дегазации, согласно существующим нормам можно транспортировать в жидком виде автомобильным или железнодорожным транспортом. Кроме того, дегазация серы обязательна перед обработкой ее на установке грануляции. В настоящее время заводы стараются максимальное количество серы доставлять потребителю в жидком или гранулированном виде. Гранулированная сера, состоящая из однородных частиц диаметром от 1 до 5 мм, удобна для транспортировки, практически не образует пыли при погрузочно-разгрузочных операциях.

Нередко потребителям выгодно использовать серу в жидком виде. В этом случае завод-

поставщик производит отгрузку серы в специально оборудованные железнодорожные или автомобильные цистерны. Температура жидкой серы поддерживается в пределах 130–150°C. Необходимо учитывать, что перекачиваемая сера способна электризоваться и накапливать статическое электричество, что при определенных условиях может привести к ее возгоранию [4].

### Применение серы

В настоящее время сера стала одним из важнейших промышленных продуктов. К областям применения серы относятся [7, 8]:

- бумажная промышленность;
- резиновая промышленность — для вулканизации каучуков;
- производство серной кислоты (примерно половина вырабатываемой в мире серы);
- производство минеральных удобрений и препаратов для борьбы с вредителями;
- получение взрывчатых веществ, в частности черного пороха и спичек, красителей, светящихся составов и бенгальских огней;
- производство антидетонаторов, смазочных веществ для аппаратуры сверхвысоких давлений;
- получение медицинских препаратов — сульфамидных, применяемых для лечения различных кожных заболеваний.

Опережение роста предложения серы по сравнению с потреблением стимулирует работы по расширению областей применения серы. Новые области применения серы предлагаются прежде всего в строительной индустрии. Разработана технология производства асфальта с добавлением шариков серы, что делает дорожные покрытия более прочными и устойчивыми к перепадам температуры. С использованием серы можно получать асфальтовые покрытия, при сооружении автострад, заменяющие трехкратное количество гравия.

Все большие объемы серы потребляет цементная промышленность. Бетон, получаемый из цемента, содержащего серу, имеет пластмассоподобную поверхность, которую легко красить. Он быстро застывает и устойчив к кислой и соленой средам, может использоваться при постройке плотин, каналов и дамб.

Технология получения новых материалов на основе серобетона и сероасфальтобетона, разработанная в ряде стран (Канада, США, Иран, Россия), свидетельствует о высоком качестве этих материалов и приемлемых технико-экономических показателях. Промышленное

производство серобетона налажено сегодня в США и Канаде, в России из сероасфальта выполнены опытные участки дорог

В Канаде изготовлен серный пенопласт для использования в строительстве шоссейных дорог

и при прокладке трубопроводов в условиях вечной мерзлоты. В Монреале построен одноэтажный дом, состоящий из необычных блоков: 70% песка и 30% серы. По прочности такие блоки не уступают цементным.

### Литература

1. Липидус А. Л., Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г. Газохимия. — М.: ЦентрЛитГаз, 2008. — 445 с.
2. Бусыгина Н. В., Бусыгин И. Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. — Оренбург: ИПК «Газпромпечатъ», 2002. — 429 с.
3. Шкляр Р. Л. Передовой зарубежный опыт по совершенствованию технологии производства газовой серы // В кн.: Актуальные проблемы газохимии. Труды Московского семинара по газохимии 2002–2003 гг. — М.: Нефть и газ. — С. 163–168.
4. Филатова О. Е. Критерии оценки эффективности катализаторов производства газовой серы. — Там же. — С. 168–182.
5. Грунвальд Р. Технология газовой серы. — М: Химия, 1992. — 272 с.
6. Технология переработки сернистого природного газа. Справочник / Под ред. А. И. Афанасьева. — М.: Недра, 1993. — 152 с.
7. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник. Ч. 1. — М: Недра-Бизнесцентр, 2002. — 517 с.
8. Брагинский О. Б. Нефтегазовый комплекс мира. — М.: Нефть и газ, 2006. — 636 с.

A. L. Lapidus and I. A. Golubeva  
Gubkin Russian State University of Oil and Gas

#### Actual Status of Sulphur Production from Natural Gas. Sulphur Application Fields

*The current state and perspectives of sulphur production from natural gas are reviewed.  
The processes of Claus gas treatment and technologies for liquid sulphur degassing are described.  
The main sulphur application fields are listed.*

**Key words:** sulphur, Claus process, catalyst, Claus gas treating, sulphur degassing, sulphuric acid, fertilizer, sulphur extended asphalt, sulphur concrete.

### 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.**

## Акивий Зиновьевич Дорогочинский (к 100-летию со дня рождения)



Акивий Зиновьевич Дорогочинский — один из выдающихся отечественных ученых-нефтехимиков, родился 5 июня 1912 г. в Грозном в семье учителей. Благодаря несомненному таланту и творческому подходу, Акивий Зиновьевич увлекся научными исследованиями еще будучи студентом Грозненского нефтяного института (ГНИ): уже тогда он выполнил и опубликовал ряд научных работ, получивших положительную оценку ведущих ученых.

Профессиональная деятельность А. З. Дорогочинского связана с Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом (ГрозНИИ), директором которого он являлся долгие годы. Впервые он возглавил Институт в 1942 году. В труднейших условиях военного времени он организовал эвакуацию большей части коллектива института в Орск, где сотрудники ГрозНИИ помогали труженикам Орского НПЗ обеспечивать потребности фронта и тыла в топливах и смазочных маслах, горючих противотанковых жидкостях.

Круг научных интересов А. З. Дорогочинского был очень широк. Основным направлением его научной деятельности являлось изучение и промышленное применение некоторых реакций углеводородов, в частности серноокислотного алкилирования изопарафиновых и ароматиче-

ских углеводородов олефинами. Первая отечественная установка получения высокооктанового алкилбензина (1942 г.) и последующие серийные установки на многих НПЗ страны стали воплощением результатов его исследований. Неслучайно ГрозНИИ был головным институтом по этому процессу.

В 1946 г. А. З. Дорогочинский успешно защитил в ЦИАТИМ (в настоящее время ВНИИ НП) диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук на тему «Исследование основных вопросов производства алкилбензина в г. Грозном». В 1953 г. он закончил докторантуру под руководством академика Б. А. Казанского в Институте органической химии АН СССР им. Н. Д. Зелинского и защитил докторскую диссертацию «Получение моторных топлив изопарафинового основания в присутствии алюмосиликатных катализаторов», которая стала основой нового научного направления. В 1954 г. ему было присвоено ученое звание профессора.

Под руководством Акивия Зиновьевича выполнен значительный объем фундаментальных исследований различных превращений углеводородов: реакций термического и каталитического крекинга, гидрирования, дегидрирования, dealкилирования, дегидроциклизации (три последние — в тесном научном сотрудничестве с ИОХ АН СССР), ароматизации, деароматизации и др.

А. З. Дорогочинский участвовал в разработке методов исследования химического состава и свойств жидких нефтепродуктов и углеводородных газов. Им всесторонне исследован состав всех природных углеводородных газов Северного Кавказа. Полученные данные и в наши дни не потеряли своей актуальности.

Под руководством и при участии А. З. Дорогочинского были разработаны и осуществлены на отечественных НПЗ процессы получения высококачественных специальных реактивных и ракетных топлив для космической промышленности. Впервые в мире были созданы и внедрены комбинированные установки глубокой переработки нефти.

Акивий Зиновьевич принимал непосредственное участие в разработке и внедрении технологии получения различных типов цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов, в том числе первого в стране промышленного катализатора крекинга «Цеокар-2», осуществлении перевода

установок каталитического крекинга на работу с использованием новых катализаторов.

За период, в который профессор А. З. Дорогочинский руководил ГрозНИИ, Институт по оснащенности, актуальности тематики и квалификации научных кадров превратился в один из ведущих научных центров страны с филиалами в Волгограде и Пятигорске, с опытным заводом (в состав которого входил опытно-промышленный цех № 10, где было организовано промышленное производство цеолитов различных типов и катализаторов на их основе), с топливно-испытательной станцией. Были построены два лабораторных корпуса, три корпуса опытных установок, корпус макетирования, цех испытательных стендов, механический завод и другие объекты, а также шесть жилых домов, два детских сада и летняя дача для отдыха детей в Бамуте. Направления научных и прикладных исследований и разработок постоянно расширялись. Работы, выполненные в ГрозНИИ, нашли применение во многих нефтеперерабатывающих и нефтехимических центрах страны.

Акивием Зиновьевичем опубликовано свыше 400 научных трудов, в том числе 16 монографий. Большую известность получили его книги «Нефтяные газы Чечено-Ингушского и других экономических районов Северного Кавказа», «Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами», «Нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы Мексики», четыре книги, посвященные производству цеолитов и их использованию в качестве катализаторов и адсорбентов, и др. Значительный интерес представляют книги А. З. Дорогочинского по истории развития нефтепереработки на Северном Кавказе: «Выдающийся ученый химик-нефтяник К. В. Харичков», «Изобретение крепостных крестьян братьев Дубининых», «Вклад грозненцев в развитие нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР», многочисленные статьи, посвященные истории грозненской нефтяной промышленности.

А. З. Дорогочинский является автором и соавтором 55 изобретений, в том числе зарубежных патентов. Его работы широко известны и вошли в золотой фонд мировой науки, он неоднократно выступал с научными докладами и сообщениями на международных и отечественных нефтяных и

нефтехимических съездах и симпозиумах, мировых нефтяных конгрессах.

С 1954 г. профессор А. З. Дорогочинский начал преподавать в Грозненском нефтяном институте в должности профессора. В 1962 г. он организовал кафедру нефтехимического синтеза, которую бессменно возглавлял в течение более 30 лет до последних дней своей трудовой жизни, создав, по существу, грозненскую школу нефтехимиков. Под его руководством на кафедре были подготовлены более 1000 инженеров-нефтехимиков.

Большое внимание А. З. Дорогочинский уделял подготовке молодых научных кадров, при его участии в ГНИ был создан специализированный Совет по защита диссертаций по специальности «Нефтехимия», председателем которого в течение длительного времени являлся Акивий Зиновьевич. Всего под его руководством выполнили и защитили диссертации более 60 кандидатов и 16 докторов наук.

В течение многих лет А. З. Дорогочинский был председателем секции нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической промышленности республиканского технико-экономического Совета. Он являлся одним из инициаторов создания Грозненского химического комбината, председателем комиссии по аттестации продукции грозненских нефтеперерабатывающих заводов. Он также был членом научно-технических и технико-экономических Советов АН СССР, Миннефтехимпрома, Госкомитета по науке и технике, ГрозНИИ и ГНИ.

За успешную научную деятельность и неоценимый вклад в развитие отечественной науки профессору А. З. Дорогочинскому были присвоены звания «Почетный нефтехимик СССР», «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР», «Заслуженный деятель науки и техники ЧИ АССР», «Заслуженный изобретатель СССР». Он награжден многими Правительственными наградами, в том числе пятью Орденами, а также золотыми и серебряными медалями Выставки достижений народного хозяйства СССР.

*Зав. лабораторией ИОХ  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
член-корреспондент РАН,  
профессор*

*А. Л. Лапидус*