

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Челябинский государственный университет»

*КЛАССИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ*

**В. И. Бархатов, И. П. Добровольский,**

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ  
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ  
И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ**

**Монография**

Челябинск  
Издательство Челябинского государственного университета  
2013

ББК Л54  
Б26

*Серия основана в 2008 году*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Челябинского государственного университета

Рецензенты:

*В. Г. Зеленкин*, доктор технических наук,  
профессор Южно-Уральского государственного университета;

*В. С. Зыбалов*, доктор сельскохозяйственных наук, профессор  
Челябинской государственной агроинженерной академии

**Бархатов, В. И.**

Б26

Повышение эффективности переработки нефти и использования получаемых продуктов : монография / В. И. Бархатов, И. П. Добровольский. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2013. 322 с. (Классический университет).

ISBN 978-5-7271-1148-2

В книге описаны химический состав нефти, конденсата и газа, механизмы основных химических реакций, технологические схемы переработки нефти и конденсата, а также методы получения различных видов топлива, масел и смазочных материалов. Подробно рассмотрены вопросы влияния нефтяной промышленности на окружающую среду, изложены методы очистки промышленных газов, сточных вод и почв от загрязнений нефтью и нефтепродуктами, а также методы использования нефтешламов.

Для бакалавров, обучающихся по специальности «Химическая технология нефтепереработки», а также специалистов, работающих в области переработки нефти и применения нефтепродуктов.

Табл. 55. Ил. 61. Библиогр.: 67 назв.

ББК Л54

ISBN 978-5-7271-1148-2

© ФГБОУ ВПО «Челябинский  
государственный университет», 2013  
© Бархатов В. И., Добровольский И. П.,  
2013

---

---

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

---

ВВЕДЕНИЕ .....	12
Часть I. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ .....	15
Глава 1. НЕФТЬ И ЕЁ РОЛЬ В МИРОВОЙ ЭКОНОМИКЕ .....	15
1.1. Природные энергоносители .....	15
1.2. Мировые запасы нефти и газа. Основные нефтедобывающие страны .....	18
1.3. Крупнейшие нефтеперерабатывающие компании и заводы мира .....	13
1.4. Развитие нефтяной и газовой промышленности в СССР и России .....	19
1.4.1. Состояние с добычей и переработкой нефти в СССР .....	19
1.4.2. Состояние добычи и переработки нефти в России .....	21
1.5. Повышение нефтеотдачи месторождений нефти и газа .....	25
1.5.1. Способы эксплуатации скважин .....	25
1.5.2. Методы повышения нефтеотдачи продуктивных пластов .....	26
1.5.3. Методы повышения производительности скважин .....	29
Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ГАЗА. ЗАДАЧИ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ .....	31
2.1. Происхождение нефти .....	31
2.2. Состав и характеристика нефти .....	33
2.2.1. Элементарный, групповой и фракционный состав нефти .....	33
2.2.2. Физико-химические свойства нефти .....	34

2.3.	Состав и характеристика природного газа и конденсата . . . . .	41
2.4.	Основные задачи современной нефтепереработки .	43
Глава 3.	<b>ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЕЁ ПЕРЕГОНКИ.</b> . .	47
3.1.	Фракционный состав нефти . . . . .	47
3.2.	Теоретические основы перегонки и ректификации	50
3.3.	Общие закономерности неравновесной термодинамики . . . . .	55
Глава 4.	<b>МЕТОДЫ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ</b> . . . . .	59
4.1.	Подготовка образцов нефти и нефтепродуктов для перегонки . . . . .	59
4.2.	Перегонка нефти методом постепенного испарения .	59
4.2.1.	Простая перегонка при атмосферном давлении	59
4.2.2.	Простая перегонка нефтепродуктов, выкипающих выше 350 °С при пониженном давлении (под вакуумом) . . . . .	60
4.2.3.	Перегонка с дефлегмацией . . . . .	63
4.2.4.	Перегонка с ректификацией . . . . .	64
4.3.	Перегонка нефти методом однократного испарения . . . . .	66
4.4.	Молекулярная дистилляция . . . . .	70
4.5.	Имитированная дистилляция . . . . .	71
4.6.	Азеотропная и экстрактивная ректификация . . . .	72
4.7.	Перегонка нефти в присутствии испаряющего агента . . . . .	74
Глава 5.	<b>ОСНОВЫ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ.</b> . . . . .	77
5.1.	Основные положения расчета баланса . . . . .	77
5.2.	Расчет баланса перегонки нефти по контрольным температурным точкам . . . . .	82
5.3.	Расчет баланса перегонки на основе параболической аппроксимации . . . . .	83
5.4.	Расчет материального баланса вакуумной перегонки нефтяных остатков . . . . .	84

5.5.	Расчет материального баланса вакуумной разгонки мазута . . . . .	91
Глава 6.	СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕФТИ И ПОДГОТОВКА ЕЕ К ПЕРЕРАБОТКЕ . . . . .	93
6.1.	Общие требования к нефти, применяемой к переработке . . . . .	93
6.2.	Стабилизация нефти и газового конденсата . . . . .	94
6.3.	Свойство эмульсий и методы их стабилизации и разрушения . . . . .	97
6.4.	Технологии обезвоживания и обессоливания нефти . . . . .	98
Глава 7.	АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ . . . . .	101
7.1.	Ректификационные колонны . . . . .	101
7.2.	Контактные устройства . . . . .	105
7.3.	Основные технологические узлы колонны . . . . .	108
7.4.	Материальный и тепловой баланс ректификационной колонны . . . . .	110
7.5.	Определение основных размеров колонны . . . . .	113
Глава 8.	ХАРАКТЕРИСТИКА И ЭКСПЛУАТАЦИЯ КОЛОННЫХ АППАРАТОВ . . . . .	115
8.1.	Особенности пускового периода . . . . .	115
8.2.	Характеристика теплообменных аппаратов . . . . .	116
8.3.	Основные этапы расчета теплообменных аппаратов . . . . .	119
8.4.	Конструкции трубчатых печей для подогрева нефти . . . . .	119
8.5.	Надежность работы технологической установки . . . . .	123
Глава 9.	ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВКАХ . . . . .	125
9.1.	Выбор оптимальной технологической схемы перегонки нефти . . . . .	125
9.2.	Классификация установок первичной перегонки нефти . . . . .	127
9.3.	Продукты первичной перегонки и области их применения . . . . .	128

9.3.1.	Зависимость состава фракций от температуры разгонки и качества нефти . . . . .	128
9.3.2.	Общая характеристика и область применения продуктов (фракций) . . . . .	128
9.4.	Основные промышленные схемы установок перегонки нефти . . . . .	129
9.4.1.	Установки атмосферной перегонки нефти . . . . .	129
9.4.2.	Улучшение качества топливных дистиллятов . . . . .	130
9.4.3.	Установки вакуумной перегонки мазута . . . . .	132
9.5.	Влияние глубины вакуума на эффективность работы колонн . . . . .	133
Глава 10.	ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ И ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕГОНКИ . . . . .	135
10.1.	Вторичная перегонка бензина . . . . .	135
10.2.	Вторичная перегонка дизельной фракции . . . . .	138
10.3.	Комбинированная установка первичной перегонки нефти . . . . .	138
10.4.	Интенсификация процесса прямой перегонки нефти . . . . .	140
Глава 11.	СВОЙСТВА ЖИДКИХ ТОПЛИВ, ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ . . . . .	143
11.1.	Особенности применения и хранения жидких топлив . . . . .	143
11.2.	Факторы, влияющие на безопасность и качественные показатели бензина . . . . .	143
11.3.	Требования к качеству авиационных бензинов. . . . .	148
11.4.	Особенность ракетного топлива . . . . .	150
11.5.	Требования к качеству дизельного топлива . . . . .	151
11.6.	Котельные, судовые, газотурбинные и печные топлива . . . . .	154
Глава 12.	СВОЙСТВА И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ . . . . .	159
12.1.	Общая характеристика и особенность получения нефтяных масел. . . . .	159
12.2.	Характеристика и методы получения синтетических масел . . . . .	161

12.3.	Характеристика нефтяных смазочных масел . . . . .	162
12.4.	Характеристика и области применения специальных масел . . . . .	164
<b>Глава 13. УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ И ПОЛУЧЕНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ СМАЗОК . . . . .</b>		
13.1.	Основы технологии получения нефтяных масел . . .	171
13.2.	Особенности технологии очистки масел органическими растворителями . . . . .	173
13.2.1.	Применение растворителей в процессе очистки масел . . . . .	173
13.2.2.	Деасфальтизация масел пропаном . . . . .	173
13.2.3.	Фенольная очистка масел . . . . .	174
13.2.4.	Депарафинизация масел . . . . .	175
13.3.	Применяемые методы очистки масел . . . . .	177
13.3.1.	Адсорбционная очистка масел . . . . .	177
13.3.2.	Контактная очистка масел . . . . .	177
13.3.3.	Очистка масла методом перколяции . . . . .	178
13.3.4.	Кислотно-контактная и кислотно-щелочная очистка масел . . . . .	179
13.3.5.	Процесс гидроочистки масел . . . . .	180
13.4.	Производство твердых и пластических смазок . . .	180
13.4.1.	Получение твердых парафинов и церезинов . . . . .	180
13.4.2.	Обезмасливание гача (петролатума) . . . . .	181
13.5.	Производство пластических смазок . . . . .	183
<b>Глава 14. ПРИСАДКИ К МАСЛАМ И СМАЗКАМ. СПЕЦИАЛЬНЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ . . . . .</b>		
14.1.	Назначение и применение присадок . . . . .	185
14.2.	Назначение и применение смазок . . . . .	191
14.3.	Области применения специальных нефтепродуктов . . . . .	193
14.3.1.	Смазочно-охлаждающие технологические средства . . . . .	193
14.3.2.	Нефтяные растворители и осветленные керосины . . . . .	193
14.4.	Свойства и применение парафина и церезина . . .	194

---

---

Глава 15. УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ РЕКТИФИКАЦИИ НЕФТИ . . . . .	195
15.1. Основные положения управления технологическими процессами . . . . .	195
15.2. Влияние ритмичности работы насосов и печи на мощность агрегатов . . . . .	196
15.2.1. Регулирование параметров работы насосов . . . . .	196
15.2.2. Сложности в регулировке параметров работы нагревательных печей . . . . .	196
15.3. Влияние режима работы ректификационных колонн на качество фракций . . . . .	199
15.4. Особенность регулирования работы колонн с боковым отводом продуктов . . . . .	201
Часть II. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СНИЖЕНИЯ ВЛИЯНИЯ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ . . . . .	205
Глава 16. ВЛИЯНИЕ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ . . . . .	205
16.1. Состояние атмосферы на территории нефтегазовых комплексов . . . . .	205
16.2. Экологические проблемы транспортировки нефти . . . . .	206
16.3. Влияние нефтяного загрязнения на гидросферу . . . . .	209
16.4. Состояние с образованием и накоплением нефтяных отходов . . . . .	211
16.5. Состояние с переработкой и накоплением нефтешламов в России . . . . .	213
16.5.1. Источники образования углеродсодержащих отходов . . . . .	213
16.5.2. Отходы нефтепродуктов, образующиеся при нефтепереработке . . . . .	214
16.6. Нефтесодержащие отходы промышленных предприятий . . . . .	215
16.7. Мониторинг окружающей среды . . . . .	215

---

---

Глава 17. СНИЖЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА НА АТМОСФЕРУ . . . . .	217
17.1. Выполнение мероприятий по снижению выбросов в атмосферу попутных газов. . . . .	217
17.2. Снижение потерь легких фракций и газовых конденсатов при их хранении. . . . .	219
17.3. Состояние переработки попутного нефтяного газа . . . . .	222
17.4. Характеристика технологической схемы дожимной компрессорной станции . . . . .	224
17.5. Использование свежей воды при добыче и переработке нефти . . . . .	229
Глава 18. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ДЛЯ ГРУБОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД. . . . .	231
18.1. Перспективные методы и аппараты для очистки нефтесодержащих вод . . . . .	231
18.2. Особенности очистки воды от нефти в отстойниках и нефтеловушках . . . . .	232
18.3. Фильтры для грубой очистки воды от нефти . . . . .	234
18.4. Особенности конструкций коалесцирующих фильтров . . . . .	244
Глава 19. ПРОГРЕССИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТИ ИЗ ВОДЫ. . . . .	251
19.1. Методы извлечения нефти из воды. . . . .	251
19.2. Состав и свойства сорбентов для связывания нефти и нефтепродуктов. . . . .	252
19.2.1. Общая характеристика применяемых сорбентов . . . . .	252
19.2.2. Углеродные адсорбенты. . . . .	254
19.2.3. Минеральные адсорбенты . . . . .	255
19.2.4. Полимерные сорбенты . . . . .	257
19.3. Процессы и адсорбенты, применяемые для извлечения нефти из водоемов. . . . .	258
19.4. Особенности процесса регенерации адсорбентов . . . . .	259

Глава 20. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ .....	261
20.1. Стабилизация нефтяных эмульсий .....	261
20.2. Природные стабилизаторы эмульсии вода — нефть .....	262
20.3. Факторы, способствующие разрушению водонефтяных эмульсий .....	265
20.4. Методы переработки нефтяных эмульсий .....	266
20.5. Конструкции флотаторов для очистки нефтесодержащих вод .....	267
20.5.1. Технологические схемы напорной флотации .....	267
20.5.2. Особенности электрохимической флотации .....	269
Глава 21. ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ...	271
21.1. Методы глубокой очистки сточных вод .....	271
21.2. Физико-химические методы очистки нефтесодержащих вод .....	271
21.3. Очистка нефтесодержащих вод электрохимическим методом .....	273
21.4. Повторное использование нефтепромысловых вод в оборотном цикле .....	277
21.5. Очистка высококонцентрированных нефтесодержащих вод .....	278
21.6. Очистка атмосферных сточных вод .....	281
Глава 22. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТАМИ .....	285
22.1. Методы нейтрализации нефти в почве .....	285
22.2. Химические методы обезвреживания нефтепродуктов .....	285
22.3. Технологии биологического обезвреживания почв ..	287
22.4. Технологии очистки почв от нефти электрохимическими методами .....	289
22.5. Применение для очистки почв от нефти мелиорантов комплексного действия .....	293

---

---

Глава 23. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЕОТХОДОВ. . . . .	295
23.1. Утилизация отходов на предприятиях нефтяного комплекса . . . . .	295
23.2. Методы утилизации углеродсодержащих отходов. . . . .	297
23.2.1. Термические методы обезвреживания углеродсодержащих отходов . . . . .	297
23.2.2. Химические методы обезвреживания нефтесодержащих отходов . . . . .	298
23.2.3. Биологические методы обезвреживания отходов . . . . .	299
23.2.4. Физико-химические методы обезвреживания отходов. . . . .	300
23.2.5. Пиролиз нефтеотходов . . . . .	303
23.3. Современный метод утилизации бурового шлама . . . . .	304
23.4. Особенности переработки шламов на территориально-производственном предприятии «Лангепаснефтегаз» . . . . .	305
Глава 24. РЕКУЛЬТИВАЦИЯ ЗЕМЕЛЬ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ . . . . .	309
24.1. Требования к рекультивации земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами . . . . .	309
24.2. Методы обезвреживания земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами . . . . .	310
24.3. Особенности рекультивации земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами . . . . .	311
24.3.1. Общая характеристика этапов рекультивации земель, загрязненных нефтью . . . . .	311
24.3.2. Особенности рекультивации загрязненных земель предприятиями Тюменской области . . . . .	312
24.4. Особенность рекультивации участков земель с разной степенью загрязнения . . . . .	314
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК. . . . .	316

---

---

## ВВЕДЕНИЕ

---

---

Основными источниками энергии в течение многих лет были и остаются природные горючие ископаемые: нефть, газ, уголь, торф и т. д. В мировой экономике в последнее столетие они играют большую роль в связи с бурным развитием химической промышленности, энергетики, металлургии, транспорта. Особое значение имеют добыча и переработка нефти и газа, без которых невозможно существование многих отраслей народного хозяйства. Месторождения нефти и газа расположены практически по всей территории России, но наиболее нефтеносные районы находятся в Западной Сибири. Добычу нефти ведут из нефтяных пластов на глубине до 7000 м и более. Широко применяется двухствольное бурение (одновременно пробуриваются две скважины).

Объем добычи нефти и газового конденсата в стране в 2007 г. увеличился по сравнению с 2006 г. на 2,2 % и составил 490,9 млн т. По официальным данным, к 1999 г. попутного нефтяного газа (ПНГ) в России было извлечено из недр 34,2 млрд м<sup>3</sup>, использовано 28,2 млрд м<sup>3</sup> (82,5 %), сожжено в факелах около 6 млрд м<sup>3</sup> (17,5 %) [17]. Расходы на охрану окружающей среды в нефтедобывающей отрасли в 2007 г. составили 10,4 млрд р., текущие затраты — 26,7 млрд р., что на 34 % больше, чем в 2006 г.

Одним из недостатков нефтедобывающей промышленности является низкий объем переработки нефти (в год на экспорт идет 142,9 млн т нефти, 67,7 млн т нефтепродуктов).

Нефть, природный газ и газы газоконденсатных месторождений после добычи поступают на нефте- и газоперерабатывающие заводы, где предварительно подвергаются стабилизации, чаще всего очистке от различных примесей. Далее нефть и конденсат разделяются путем ректификации на фракции и чистые продукты [5; 11; 31; 45]. Применяются три основных

метода переработки нефти — топливный, масляный и нефтехимический,— в каждом из которых получают разные продукты. При использовании первого метода основными продуктами являются бензин, керосин, дизельное топливо; второго метода — масла и смазочные материалы; третьего — сырье для нефтехимического синтеза.

Все химические процессы переработки нефти связаны с перераспределением водорода между молекулами углеводородов. При повышенной температуре в присутствии катализаторов или без них углеводороды распадаются на различные составляющие. Одна часть из них обогащается водородом, другая обедняется. Таким образом, при термической или термокаталитической переработке нефти получают углеводороды с различным соотношением водорода и углерода, что в дальнейшем определяет качественный состав получаемых продуктов. Все стадии этих процессов и конструкции применяемых аппаратов и оборудования в достаточно полном объеме описаны в первой части книги [11; 15].

Не менее важным вопросом является экологическое совершенствование процессов добычи, переработки и транспортировки нефти и нефтепродуктов. Известно, что в процессе добычи и переработки нефти, природного газа и конденсата образуются не только ценные продукты, но и огромное количество отходов производства, что оказывает негативное влияние на окружающую среду.

Валовые выбросы в атмосферу загрязняющих веществ нефтеперерабатывающими предприятиями в последние годы несколько снизились, но еще остаются высоким: в 2007 г. составили 3710,9 тыс. т. Несмотря на проведение ряда масштабных мероприятий по снижению выбросов в атмосферу на территории регионов добычи нефти продолжают гореть газовые факелы, не уделяется должного внимания улавливанию легких фракций нефтепродуктов на крупных хранилищах и т. д. [17].

По данным надзора, в настоящее время предприятиями добычи и переработки нефти в атмосферу выбрасывается 65 % загрязнений, в воду — 20 %, в почву — 15 %. Примерно половина нефтяных органических соединений из воздуха оседает в районах добычи и воздействует на природную среду через почву

и воду. До 16,5 % нефти и продуктов ее переработки теряется при добыче, подготовке к переработке, переработке и транспортировке. В 2007 г. объем платежей за негативное воздействие на окружающую среду составил 1396,5 млн р., что на 13 % больше, чем в 2006 г. [17].

Особую озабоченность населения вызывают загрязнение и высокий расход пресной воды, количество которой в природе составляет всего 2 % объема Мирового океана. Ежегодно потребляется 4 тыс. км<sup>3</sup> пресной воды. При таком расходе истощение ее запасов наступит уже через несколько десятков лет [Там же]. Кроме того, пресная вода постоянно загрязняется промышленными выбросами, общая масса которых составляет более 15 млрд т ежегодно.

Продолжает оставаться высоким объем загрязняющих отходов добычи топливно-энергетических полезных ископаемых. Так, в 2006 и 2007 гг. он составил соответственно 1732,1 и 1636,3 млн т. Усредненные значения доли нефтезагрязняющих веществ (НЗВ) по разным источникам загрязнения (%): нефтехимическая отрасль — 5,0; транспорт — 25,0; промывные и балластные воды — 22,0; атмосферные воды — 3,0; бытовые стоки — 5,0; льяльные воды — 7,0; другие виды промышленности — 8,0; аэрозоли — 10,0; аварии на судах, скважинах, разливы нефти из недр — 15,0. Объем загрязненного нефтепродуктами грунта, образующегося за год в стране, — около 510 млн т, годовой объем осадков биологических очистных сооружений — 0,8 млн т. Хранение и утилизация вышеперечисленных отходов является наиболее острой проблемой не только в России, но и в других странах мира.

В связи с этим основными задачами предприятий по добыче и переработке нефти, газа и конденсата являются: разработка и внедрение высокоэффективных технологических процессов и аппаратов для более качественной очистки атмосферных выбросов; снижение объемов сбросов в водоемы; повышение стойкости трубопроводов по перекачке нефти и нефтепродуктов; уменьшение объемов токсичных отходов, внедрение в производство методов их переработки и повторного использования. Некоторые мероприятия, направленные на решение этих проблем, рассматриваются во второй части монографии.

---

---

# Часть I

## ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

### Глава 1

## Нефть и ее роль в мировой экономике

### 1.1. Природные энергоносители

Почти 90 % мировых потенциальных запасов органических энергоносителей составляют твердые горючие ископаемые (уголь, сланцы, торф, битумы) [5; 11; 15; 17]. В табл. 1.1 приведены коэффициенты перевода различных видов горючих ископаемых в условное топливо, а также в нефтяной эквивалент.

Таблица 1.1

#### Энергетические эквиваленты горючих ископаемых

Вид горючего ископаемого	Удельная энергоемкость, ГДж/т	Коэффициент перевода	
		в условное топливо	в нефтяной эквивалент
Каменный уголь	27,6	0,95	0,66
Бурый уголь	13,8	0,47	0,33
Нефть	41,9	1,44	1,00
Условное топливо	29,0	1,00	0,70
Природный газ	27,7 (ГДж/1000 м <sup>3</sup> )	1,3 (т/1000 м <sup>3</sup> )	0,9 (т/1000 м <sup>3</sup> )

На начало нового тысячелетия мир располагал одинаковым количеством доказанных запасов нефти и газа (в нефтяном эквиваленте).

## **1.2. Мировые запасы нефти и газа. Основные нефтедобывающие страны**

Нефть и природный газ известны с давних времен. Однако добыча нефти начала развиваться только с возникновением машинного производства. Так, в 1859 г. было добыто около 5 тыс. т нефти, а в 1900 г. — уже 20 млн т, в том числе в России — 10,6 млн т, в США — 8,6 млн т. Большая потребность стран в нефти и газе после Второй мировой войны, особенно усилившаяся в 1960–1970-е гг., привела к значительному расширению нефтепоисковых работ. Если до 1940 г. разведка нефтяных месторождений велась в 56 странах, то в 1973 г. — уже в 126. В результате этих работ резко возросли разведанные запасы нефти и газа и объемы их добычи. К 1979 г. мировая добыча нефти составила 3134,8 млн т, в 2002 г. она выросла до 3258 млн т [15]. Начала быстро увеличиваться и добыча газа: в 1970 г. его было добыто уже 1108 млрд м<sup>3</sup>, а в 1981 г. — 1637,2 млрд м<sup>3</sup>. Динамика изменения доли источников энергии в мировом топливно-энергетическом балансе по годам приведена в табл. 1.2.

*Таблица 1.2*

### **Изменение доли источников энергии в мире, %**

Энергоноситель	Год				
	1900	1980	1990	2000	2020 (прогноз)
Нефть	3,7	43,5	37,6	36,0	21,2
Газ	1,1	18,8	20,8	19,0	19,0
Твердое топливо	93,2	28,9	29,1	24,0	33,2
Ядерное топливо	0,0	2,5	5,6	6,0	13,6
Гидроэнергия и др.	2,0	6,3	6,9	15,0	13,0

По уровню добычи нефти и газа в 1985 и 2002 гг. основные страны распределились следующим образом (см. табл. 1.3).

Таблица 1.3

**Сравнительные данные по добыче нефти и газа  
в 1985 и 2002 гг.**

Страна	1985 г.		2002 г.	
	Нефть, млн т	Газ, млрд м <sup>3</sup>	Нефть, млн т	Газ, млрд м <sup>3</sup>
Россия (СССР)	497,0	643,0 (СССР)	379,6 340,0	595,4 56,4
Саудовская Аравия	172,5	—	285,2	578,0
США	497,0	541,6	170,3	64,5
Иран	112,2	—	169,1	—
Китай	—	—	157,7	45,7
Мексика	—	—	156,7	65,4
Норвегия	—	—	109,8	203,9
Канада	83,9	111,0	114,5	103,1
Великобритания	127,8	52,1	113,4	—
Венесуэла	91,2	—	96,6	—
Нигерия	73,4	—	79,4	—
Кувейт	—	—	74,2	—
Бразилия	—	—	—	64,5
Ирак	69,7	—	—	70,6
Индонезия	66,5	44,7	—	57,7
Узбекистан	—	—	—	70,6
Туркменистан	—	—	—	—

Из таблицы видно, что самыми крупными производителями нефти являются Россия, Саудовская Аравия и США [5; 15]. Сравнительные данные по импорту и экспорту нефти и нефтепродуктов основными странами мира приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

**Импорт и экспорт нефти и нефтепродуктов в основных странах мира, млн т / год**

Регион, страна	Импорт		Экспорт	
	Нефть	Нефте- продукты	Нефть	Нефте- продукты
США	446,0	103,6	3,2	39,6
Канада	45,4	7,7	64,4	19,8
Мексика	—	17,5	86,7	3,7
Южная и Центральная Америка	44,6	10,5	104,3	47,5
Западная Европа	402,7	96,0	63,7	40,0
Бывший СССР	0,3	5,6	142,9	67,7
Центральная Европа	50,7	12,1	0,1	5,7
Ближний Восток	4,2	4,6	835,9	105,7
Северная Америка	7,9	5,1	100,3	34,7
Западная Африка	2,8	7,9	161,5	2,8
Восточная и Центральная Африка	22,3	4,8	6,0	0,3
Австралия и Океания	24,3	4,6	17,2	5,0
Китай	70,3	18,0	10,4	6,9
Япония	215,0	49,0	0,1	3,8
Другие	—	20,0	15,8	20,0
Всего	1660,7	451,2	1660,7	451,2

**1.3. Крупнейшие нефтеперерабатывающие компании и заводы мира**

На сегодняшний день к числу крупнейших в мире относятся 15 нефтяных компаний: Exxon Mobil Corporation (5,4 млн барр./сут.), Royal Dutch Shell (4,0); British Petroleum (3,2); Sinopec (2,9); Petróleos de Venezuela (2,6); Total Fina Elf S. A. (2,5); Saudi Aramco (2,0); China National (1,9); Petróleo Brasileiro S. A. (1,8); Petróleos Mexicanos (1,7); National Iranian Oil Company (1,5); Chevron Corporation (1,4); Texaco Inc. (1,3); Tosco Corporation (1,2); Repsol (1,1).

Самыми большими нефтеперерабатывающими мощностями обладают компании Exxon Mobil Corporation, Royal Dutch Shell, British Petroleum [15]. В октябре 2001 г. объединились компании Chevron и Техасо, заняв 5-е место в мире.

Мощности Exxon Mobil распределяются по регионам довольно равномерно: 8 заводов в США (1,9 млн т барр. / сут.); 15 — в Европе (1,8 млн барр. / сут.); 11 — в Азии (1,4 млн барр. / сут.).

Royal Dutch Shell полностью или частично владеет более 30 нефтеперерабатывающими заводами в Европе (13 заводов, производящих 1,4 млн барр. / сут. нефти), Азии (16 заводов — 1,2 млн барр. / сут.) и США (0,8 млн барр. / сут.).

Самый крупный нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) в мире мощностью 817 тыс. барр. / сут. находится в Южной Корее и принадлежит компании SK Corporation. Список 15 крупнейших заводов также возглавляет Paraguana в Венесуэле, которая объединяет два завода общей мощностью 940 тыс. барр. / сут. В этом списке российский НПЗ в Ангарске занимает 10-е место.

## **1.4. Развитие нефтяной и газовой промышленности в СССР и России**

### **1.4.1. Состояние добычи и переработки нефти в СССР**

До 1917 г. основная добыча нефти на территории Советского Союза осуществлялась в районе Баку и на Северном Кавказе. Ежегодно добывалось около 10–12 млн т нефти, в 1920–1930-е гг. объемы добычи снизились до 3,7–4,0 млн т. В 1920–1940 гг. было открыто и введено в эксплуатацию 65 месторождений нефти: в Азербайджане, Чечено-Ингушетии, Осетии, Дагестане, Узбекистане, Туркмении, Казахстане и на Сахалине. Добыча доведена до 31,1 млн т [5; 15]. В это же время был открыт крупный нефтедобывающий центр — Урало-Поволжье (так называемое Второе Баку), охватывающее районы Пермского Приуралья, Башкирии, Куйбышевской, Оренбургской и других областей. В табл. 1.5 приведена динамика добычи нефти и газа в 1940–1980-е гг. в разных регионах страны [15].

Таблица 1.5

**Динамика добычи нефти и газа по регионам страны  
в 1940–1980-е гг., %**

Регион	Годы									
	1940-е		1950-е		1960-е		1970-е		1980-е	
	Нефть	Нефть	Газ	Нефть	Газ	Нефть	Газ	Нефть	Газ	
Западная Сибирь	—	—	—	—	—	9,0	5,0	49,1	36,0	
Азербайджан	71,4	39,2	27,8	12,1	12,6	5,7	2,8	5,0	3,0	
Урало-Поволжье	6,0	29,1	23,5	70,6	22,5	59,7	9,4	32,4	11,6	
Северный Кавказ	14,0	16,0	0,6	8,2	30,0	9,7	23,8	1,5	3,0	
Средняя Азия	4,7	11,2	2,1	5,8	1,8	8,3	24,0	6,4	28,0	
Коми АССР	—	1,4	18,0	0,5	2,2	1,6	3,5	3,3	5,4	
Украина, Белоруссия	—	0,8	22,6	1,5	30,8	5,0	30,6	2,2	13,1	

В 1990-е гг. нефтяная промышленность переживала большие трудности: произошел разрыв связей; на буровых скважинах не хватало компрессоров для закачки в нефтяные пласты газа, вместо него закачивалась вода, а попутный газ сжигался. В газовой промышленности положение несколько лучше: в 1985 г. прирост добычи газа составил 9,5 % (55 млрд м<sup>3</sup>), в 1986–1990 гг. он снизился с 6,7 до 2,3 %, доля нефти уменьшилась, что подтверждают данные табл. 1.6.

Таблица 1.6

**Прирост добычи энергетических ресурсов по годам, %**

Вид топлива	Год							
	1975	1980	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Газ	21,8	27,1	35,8	36,6	37,7	38,9	40,5	43,1
Нефть	44,7	45,5	41,1	40,6	40,0	39,0	38,2	36,8
Уголь	30,0	25,2	21,2	21,0	20,6	20,4	19,7	18,6
Прочие виды	3,5	2,2	1,9	1,8	1,7	1,7	1,6	1,5

К середине 1970-х гг. СССР вышел на первое место в мире по добыче нефти. Наибольшая добыча велась в европейской части страны и в Сибири, что подтверждается данными табл. 1.7.

Таблица 1.7

**Добыча нефти в различных регионах СССР в 1975–1989 гг., млн т/год**

Регион	Год				
	1975	1980	1985	1987	1989
Советский Союз	491	603	595	624	607
Россия	415	552	546	572	555
Украина	13	8	6	6	6
Белоруссия	8	3	2	2	2
Казахстан	24	19	23	25	25
Туркмения	16	8	6	6	6
Узбекистан	1	1	2	2	3
Азербайджан	17	15	13	14	13

**1.4.2. Состояние добычи и переработки нефти в России**

В 1992 г., после распада Советского Союза, на базе крупных месторождений Западной Сибири и двух перерабатывающих заводов — Волгоградского и Пермского (ЛУКОЙЛ) — была создана первая российская нефтяная компания. В настоящее время основная часть добычи нефти приходится на частные компании, данные по 15 из которых приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

## Добыча нефти и газового конденсата в России, млн т

Компания	Год				
	1997	1998	1999	2001	2002
ЛУКОЙЛ	53,42	53,67	53,67	62,92	75,49
ЮКОС	35,60	34,11	33,82	58,11	69,89
Сургутнефтегаз	33,90	35,17	36,77	44,03	49,21
Сиданко	20,25	19,90	19,22	9,35	16,26
Татнефть	24,54	24,44	23,98	24,61	24,61
Тюменская нефтяная компания – ТНК	20,88	19,65	19,60	40,61	37,50
Сибнефть	18,16	17,31	16,54	20,59	26,33
Башнефть	15,36	12,89	12,38	11,86	11,97
Роснефть	13,04	12,63	12,67	14,91	16,11
Славнефть	12,30	11,78	11,92	14,93	—
Восточная нефтяная компания	11,18	10,73	10,55	—	—
Онако	7,93	7,89	7,91	—	—
Коми топливно-энергетическая компания	3,59	2,51	3,64	—	—
Всего в нефтяных компаниях	270,18	262,69	262,37	301,73	327,37
Всего по России	305,45	303,37	302,70	348,07	379,63

При этом экспорт в 1997, 1998 и 1999 гг. составил соответственно 105,40, 113,62 и 110,73 млн т, а поставки за тот же период — 171,51, 151,62 и 158,32 млн т. На двух крупнейших фирмах перерабатывалось по 18–19 млн т нефти в год.

Начиная с 2000 г. в СНГ проводится нефтегазовое районирование (то есть выделение отдельных частей территории, различающихся по тектоническому строению, истории развития и составу слагающих пород), а также выявление различных категорий скопления нефти и газа. Определяются различные нефтегазовые провинции (НГП), слагающие единую геологическую провинцию, которая включает различные крупные структуры, характеризующиеся общностью геологического строения и истории развития, а также общностью стратиграфического диапазона региональной нефтегазоносности.

В пределах НГП выделяется несколько нефтегазоносных областей, внутри которых, в свою очередь, — несколько зон нефтегазо-накопления, представляющих собой группу смежных и сходных по геологическому строению месторождений нефти и газа, генетически связанных с одной региональной (зональной) ловушкой структурного, литологического или другого типа (мест скопления нефти и газа), а в пределах последних — залежи углеводородов.

Инвестиции в охрану окружающей среды в нефтедобывающей отрасли в 2007 г. составили 10,4 млрд р., текущие затраты — 26,7 млрд р. (на 34 % больше, чем в 2006 г.), платежи за негативное воздействие на окружающую среду — 1396,5 млн р. (больше на 13 %) [17]. Продолжалась работа по созданию систем менеджмента экологической безопасности в соответствии с международными стандартами. Сертифицированная в 2006 г. система менеджмента промышленной безопасности, охраны труда и окружающей среды ОАО «Татнефть», в 2007 г. успешно прошла первый надзорный аудит на соответствие требованиям ISO 14001:2004 и OHSAS 18001:1999. В июне 2007 г. в ОАО «ЛУКОЙЛ» прошел завершающий этап ресертификации единой корпоративной системы управления промышленной безопасностью, охраной труда и окружающей среды группы «ЛУКОЙЛ» на соответствие требованиям международного стандарта ISO 14001 и OHSAS 18001, в июле компании был выдан сертификат соответствия. Аналогичная работа проводилась и в других компаниях.

На территории России и прилегающих стран содружества в границах бывшего СССР расположено 20 НГП, 14 из которых либо полностью, либо частично находятся на территории России. В ряде из них добыча нефти и газа ведется давно, однако возможности регионов не исчерпаны. В других регионах еще достаточно площадей для проведения поисковых работ, в третьих эти работы находятся в начальной стадии. Помимо НГП на этой территории много «белых пятен», где существуют геологические предпосылки для поисков скоплений нефти и газа.

Имеются также перспективные в нефтегазоносном отношении земли. Наиболее перспективными в нефтегазоносном отношении

на территории России являются Минусинская, Зайсанская, Тунгусская впадины, а также акватории морей (Карского, Охотского), где поиски нефти и газа практически не проводились [15; 45].

Если в 2002–2004 гг. рост добычи нефти в России составлял 9–11 %, то начиная с 2008 г. добыча нефти снизилась на 0,4 % и в 2009 г. составила 280 млн т. Основными причинами снижения объемов добычи нефти являются не только мировой кризис, но и неправильная налоговая политика. Несмотря на снижение налога на старые месторождения — с 85 до 80 %, — нефтяники получали с каждого реализованного барреля нефти только 27 долл. США. Так, если цены за период с 2002 по 2007 гг. выросли на 191 %, то капитальные затраты нефтяников — до 341 %, налог на добычу полезных ископаемых — на 353 %, экспортные пошлины — на 982 % (для сравнения: в Европе уровень обложения — 75 %, в Дании — 73 %). Общий уровень налоговых изъятий достиг 89 %. Если такое положение будет сохраняться, то к 2020 г. объемы добычи нефти в России уменьшатся на 40 % [48].

В 2009 г. пошлина снизилась с 485,8 до 195,2 долл. США, но одновременно на 15 % увеличился налог на прокачку нефти. У нефтяников практически нет средств на разведку и освоение новых месторождений, а старые месторождения вырабатываются. На поддержание оборудования в работоспособном состоянии и сохранение уровня добычи нужны большие затраты. В 2008 г. прибыли нефтяников снизились на 40 %.

Имеются большие недостатки в планировании добычи нефти: оно ведется по месторождению в целом, а не на каждую скважину. На 30 месторождениях выработано до 80 % скважин, что снизило уровень добычи нефти на 35 млн т в год (из 280 млн т). Кроме того, необоснованно устанавливаются льготы на освоение новых месторождений, что отодвигает сроки введения их в строй. Все эти вопросы требуют безотлагательного решения.

Много нерешенных проблем у нефтяников и с эксплуатацией оборудования. Первоочередными задачами являются максимальное извлечение нефти из пластов и транспортировка по трубам высоковязких нефтей и водных эмульсий,

предотвращение образования в призабойной зоне пласта и на внутрискважинном оборудовании парафиновых, асфальто-смолистых и солевых отложений, глубокой деэмульсации и обес-соливания нефтей, предотвращение коррозии промыслового оборудования, снижение удельных энергозатрат на добычу нефти.

Не менее важными являются вопросы переработки отходов, получаемых в процессе добычи нефти и газа: отработанных растворов, нефтепромысловых вод, шламов пород, образующихся при бурении и т. д. [43; 46; 49].

## **1.5. Повышение нефтеотдачи месторождений нефти и газа**

### **1.5.1. Способы эксплуатации скважин**

Применяются три способа добычи нефти и газа: фонтанный, газлифтный и насосный [45; 46]. При *фонтанном способе* давление в эксплуатируемой скважине меньше, чем пластовое давление, в связи с чем происходит самослив нефти за счет гидростатического напора либо за счет расширяющегося газа. Слив нефти осуществляется по специально смонтированным насосно-компрессорным трубам (НКТ) с концевой фонтанной арматурой с трубной головкой — подвеской фонтанных труб, через которые проводится не только откачка нефти, но и закачка воды для регулирования давления в пласте. Особые сложности возникают при добыче нефти с высоким содержанием парафина, который осаждается в трубах. Это требует значительных затрат — на покрытие внутренних поверхностей труб эмалью, на устройство скребков и т. д.

*Газлифтная добыча* заключается в подъеме нефти на поверхность под действием сжатого газа, нагнетаемого в колонну из подъемных труб. По одному каналу газ нагнетается в скважину, по другому нефть поднимается на поверхность. Газлифтные скважины, как и фонтанные, оборудованы НКТ диаметром от 25 до 100 мм, чаще 50–62 мм. Способ применяется в тех случаях, когда заданные объемы добычи нефти не достигаются за счет использования энергии пластового газа. Закачку

газа с поверхности производят по специальным трубам через газораспределительные батареи с помощью смонтированной компрессорной станции в замкнутом цикле.

При *насосном способе* добычи нефти применяются глубинные штанговые насосы и станки-качалки. Насос опускается в скважину и крепится на конце НКТ, а плунжер насоса перемещается вдоль штанги. Поэтому при ремонте на поверхность поднимается только штанга, а НКТ остается в скважине.

Глубинно-насосная добыча может осуществляться и бесштанговыми погружными электрическими насосами, опускаемыми в скважину на подъемных трубах; наверху устанавливаются устьевая арматура, трансформатор, барабан для кабеля. Такие насосы применяются при эксплуатации продуктивных пластов на большой глубине (более 5000 м), в отличие от штанговых насосов, условия эксплуатации которых очень сложны (переменные нагрузки, наличие в нефти солей и сероводорода).

Для предотвращения образования гидратов газа проводят нагнетание антигидратных ингибиторов (метиловый спирт, гликоли, хлористый кальций). Кроме того, с целью снижения количества гидратов и водных пробок производится осушка газа на специальной установке с помощью различных влагопоглотителей. Проводятся также промысловые исследования скважин с целью установления рационального способа добычи и установления коэффициента эксплуатации скважины. Коэффициент эксплуатации ( $K$ ) равен отношению фактического времени эксплуатации скважины ( $T_{\text{ф}}$ ) к календарному времени ( $T_{\text{к}}$ ).

### **1.5.2. Методы повышения нефтеотдачи продуктивных пластов**

Нефтеотдача продуктивных пластов (объем извлеченной нефти) зависит как от свойств нефти и коллекторов (нефтеносная горная порода), так и от методов воздействия, то есть применяемой системы разработки залежи. Даже при самых удачных условиях из недр извлекается 60 % (очень редко 70 %) геологических запасов залежи [45; 46]. В связи с этим потери нефти при ее добыче неизбежны, а потому перед нефтяниками стоит задача — применение более совершенных

и эффективных методов воздействия на продуктивные пласты в целях повышения их нефтеотдачи. Для решения этой проблемы применяются следующие методы воздействия на продуктивные пласты:

- 1) заводнение нефтеносной залежи;
- 2) тепловое воздействие на нефтеносную залежь;
- 3) закачка химических реагентов.

В залежах нефти с вязкостью до 30 сП применяются следующие *методы закачки воды*: с поверхностно-активными веществами (ПАВ), с водорастворимыми полимерами (ПАА), углекислотами, различными эмульгаторами, в том числе смесью углеводородов и ПАВ и др. При закачке ПАВ (моющих средств) коэффициент вытеснения нефти водой увеличивается на 6–8 %. Применение ПАА в виде геля способствует увеличению вязкости нагнетаемой в пласт воды (ее загущению), что приводит к росту коэффициента нефтенасыщенности пласта и приросту нефтеотдачи на 10 %.

Закачка углекислого газа вследствие его хорошей растворимости в нефти существенно снижает вязкость пластовой нефти и повышает нефтеотдачу на 14–15 %.

На нефтяных месторождениях Татарстана успешно используется реагент СНПХ-9630, разработанный в НИИнефтепрома (Казань) на основе смеси углеводородного растворителя и ПАВ, благодаря которому достигается высокая обводненность пласта (60–90 %), особенно при внесении 3–5 м<sup>3</sup> реагента на 1 м<sup>3</sup> толщи. Эмульсия, образующаяся в промывных зонах пласта, устойчива к воздействию воды и разрушается при контакте с нефтью, что обеспечивает сохранение проницаемости нефтенасыщенных пластов в течение 24–48 часов и приводит к дополнительной добыче нефти в количестве не менее 20 т на 1 т реагента.

*Термические методы* воздействия (внутрипластовый движущийся очаг горения — ВДОГ; прогрев призабойной зоны скважин) показали свою высокую эффективность. Их применение повышает нефтеотдачу до 50–80 %. Закачка в пласт горячей воды, как и прогрев призабойной зоны, повышает нефтеотдачу залежей тяжелых вязких нефтей с высоким содержанием

парафина, особенно в высокопористых пластах, до глубины 1200 м.

В песчаные пласты большой толщины (более 15 м), залегающие на глубине менее 1000 м, в пористые пласты (более 20 %) и пласты с высокой проницаемостью наиболее эффективно производить закачку пара.

Создание внутрипластового очага целесообразно в маломощных (3–15 м) пластах, залегающих на небольшой глубине (менее 1000 м). При использовании водно-воздушных смесей ВДОГ успешно применяется и для менее вязкой нефти (менее 40 сП).

Внутрипластовое горение может быть сухим и влажным. В первом случае в пласт нагнетают воздух, во втором — воздух и воду. Последнее более эффективно. Теплоносители (горячая вода, пар) либо нагнетаются в скважины непрерывно, либо чередуются с холодной водой.

Применение термических методов ограничено в связи с большими потерями тепла, а также возможностью их использования в пластах малой мощности (до 15 м).

Наиболее полное вытеснение нефти из пластов и достижение высокой нефтеотдачи возможно в случае применения *растворителей нефти*, чаще всего газов [46]. Газ лучше всего растворяется в нефти, вследствие чего она становится менее вязкой и более текучей. В качестве растворителей применяются пропан, бутан или их смесь, подаваемые под высоким давлением. Особенно легко газы растворяются в нефти с плотностью до 0,8 г/см<sup>3</sup>. Применяют способы вытеснения нефти оторочкой из углеводородного газа либо из сжиженного газа, а также проталкивания ее сухим или жирным газом.

Для повышения конденсатоотдачи пластов на газоконденсатных месторождениях также используют закачку газов в продуктивные пласты. Газоотдача продуктивных пластов значительно выше, чем газоотдача нефтяных, однако газ извлекается из пластов не полностью, а чаще всего около 60–80 % его геологических запасов.

При высокой неоднородности продуктового пласта возникает опасность прорыва газа по трещинам, что приводит к отсечению участка и изоляции газового пласта. В целях предотвращения прорывов газа и воды по ослабленным зонам,

преждевременного обводнения газовой залежи, а также для повышения газоотдачи проводят различные промышленные мероприятия: например, своевременную изоляцию прорвавшихся вод, снижение пластового давления до минимальной величины (проводят отбор газа из скважины).

### **1.5.3. Методы повышения производительности скважин**

При эксплуатации нефтяных и газовых скважин нередко даже при хорошей проницаемости продуктивных пластов не удается достичь высоких показателей, в основном из-за плохой проницаемости призабойной зоны скважин, загрязнения пор забоя глинистым раствором или отложений парафина [Там же]. С целью устранения указанных причин проводятся следующие мероприятия: солянокислотная и термокислотная обработка; гидравлический разрыв пласта; виброобработка забоев; торпедирование скважин; разрыв пласта с помощью пороховых газов; тепловая обработка призабойной зоны.

*Солянокислотная обработка* проводится для очищения забоя и образования каналов, особенно в известняковых и доломитовых грунтах. Используется 12–25 %-й раствор соляной кислоты. Расход составляет 0,4–1,5 м<sup>3</sup> раствора на 1 м<sup>3</sup> обрабатываемого пласта. При очистке скважины от парафина перед солянокислотной обработкой проводят прогрев призабойной зоны.

*Термокислотная обработка* представляет собой обработку скважин соляной кислотой, нагретой до 70–80 °С. Применяется в малопроницаемых карбонатных пластах, особенно при высоком содержании асфальто-смолистых веществ и парафинов. Иногда, чтобы усилить эффект от термокислотной обработки, предварительно проводят кислотные ванны — выдерживают кислоту в забое и по всему стволу скважины в течение длительного времени (от нескольких часов до суток).

*Гидравлический разрыв пласта* производят под действием нагнетаемой в скважину под большим давлением жидкости (углеводородный или водный раствор), в результате чего образуются искусственные и расширяются естественные трещины шириной 1–2 мм. Углеводородные жидкости включают сырую нефть повышенной вязкости, мазут и его смесь

с нефтью, дизельное топливо. Водные растворы содержат сульфитно-спиртовую барду, растворы соляной кислоты, загущенные растворы соляной кислоты и различных реагентов. В качестве заполнителя образовавшихся при разрыве трещин применяют крупнозернистый песок с хорошо окатанными частицами размером 0,5–1,0 мм (возможно использование зернистого нафталина, шариков из пластмассы) в количестве от 4 до 20 т на скважину. Перед гидроразрывом пласта производят очистку забоя от загрязнений и обработку его соляной кислотой.

*Виброобработка забоев* скважин применяется с целью создания в пласте трещин. Для этого в скважину опускают гидравлический вибратор на насосно-компрессорных трубах. Затем в ствол нагнетают жидкость (нефть, соляная кислота, растворы ПАВ и др.), которая, попадая на цилиндр вибратора с щелевыми прорезями, создает гидравлический удар.

*Торпедирование скважин* проводится путем взрыва торпед, заряженных взрывчатыми веществами. Для предотвращения разрушения обсадных труб в них устанавливают жидкие или твердые пробки (нефть, вода, глинистый раствор, песок, глина, цемент). В ряде случаев разрыв пласта (прочного) происходит за счет пороховых газов, образующихся при взрыве.

Для создания каналов в продуктивных пластах применяют также *гидропескоструйную перфорацию скважин*. В этом случае используют перфоратор, через который с большой скоростью подается жидкость с песком.

Для очистки забоев скважин и повышения их производительности применяют *тепловое воздействие* — прогрев призабойной зоны электро- или газоподогревателями, горячей нефтью, нефтепродуктами, горячей водой или паром. В результате растворяются парафины и асфальто-смолистые вещества. Применяются и другие методы: например, обработка забоев нагнетательных скважин отходами нефтепереработки, содержащими серную кислоту. При взаимодействии нефти и кислоты образуются ПАВ, которые способствуют повышению водопроницаемости пород призабойной зоны и оттесняют при этом нефть от забоя.

---

---

## Глава 2

# Физико-химические свойства нефти и газа.

## Задачи нефтепереработки

### 2.1. Происхождение нефти

Нефть — горючее ископаемое, смесь углеводородов с другими органическими соединениями (сернистыми, азотистыми, кислородными). Такой состав нефти в значительной степени определен в процессе ее образования. Было высказано несколько теорий относительно механизма образования нефти, наиболее важными из которых являются теории неорганического и органического синтеза. Существует три гипотезы неорганического синтеза углеводородов: карбидная, космическая и вулканическая [5; 11; 15].

Карбидная гипотеза была высказана Д. И. Менделеевым. Ее сущность заключается в следующем: углеводороды образовались в результате взаимодействия карбидов металлов, находившихся в земном ядре, с водой, проникающей по трещинам к раскаленным карбидам. По космической гипотезе (Н. А. Соколов) нефть образовалась из углерода и водорода при формировании Земли. Вулканическая гипотеза была выдвинута в России в 1830-е гг. и получила наибольшее распространение. Неорганики утверждали, что нефть имеется в извержениях и метаморфических породах, а также что нефть насыщает весь разрез отложений нефтеносных территорий, причем, чем ближе к фундаменту, тем больше углеводородов, так как глубинные разломы — это проводники нефти из глубин Земли. Теоретически можно допустить образование углеводородов

неорганическим путем. Однако остается неясным, возможно ли образование за счет этих углеводов нефти как сложной системы органических соединений. Сомнения в адрес этой теории в 1927 г. высказал В. И. Вернадский.

Приверженцем теории органического синтеза нефти и газа был М. В. Ломоносов. В 1757 г. он впервые высказал гипотезу о том, что нефть образуется из органических остатков, накопившихся в остаточных толщах. Детально эту теорию разработали академик И. М. Губкин и его ученики. Основные доказательства органического происхождения нефти:

1. Подавляющее большинство скоплений углеводов, открытых в земной коре (99,9 %), приурочено к осадочной толще.

2. В современных и древнечетвертичных осадках морей происходит превращение органического вещества в углеводороды нефтяного ряда. Увеличение их происходит по мере захоронения осадков.

3. Довольно часто находят скопления углеводов в линзах проницаемых пород среди мощных непроницаемых толщ, где нет разломов и источником углеводов могли стать сами глины.

4. Экспериментально подтверждено преобразование органического вещества в углеводороды нефтяного ряда.

5. В составе нефти присутствуют кислородные, азотистые и сернистые соединения органического происхождения, связанные с разложением органического вещества.

6. Наблюдается близкое сходство изотопного состава углерода нефти и органического вещества при существенном различии изотопного состава углерода извергаемых пород и неорганических соединений.

7. Оптическая активность нефти — одно из доказательств органической теории.

8. Во многих нефтях обнаружены жирные кислоты, которые представляют собой остатки исходных растительных и животных жиров и масел.

9. По химическому составу органические соединения и осадки сходны с углеводородами нефти.

10. Установлен четкий параллелизм процессов накопления органического вещества и каустобиолитов в течение

геологической истории, что отражает генетическую связь нефтеобразования с накоплением органического вещества в истории Земли.

Несмотря на это вопрос о происхождении нефти и газа пока окончательно не решен.

## 2.2. Состав и характеристика нефти

### 2.2.1. Элементарный, групповой и фракционный состав нефти

Нефть из различных месторождений различается по элементарному, групповому и фракционному составу. По своему химическому строению нефть состоит из углерода (84–88 %) и водорода (12–14 %). Суммарное содержание кислородных, сернистых и азотистых соединений — 1–2 %, металлов (ванадий, никель, свинец, железо и др.) — не менее 1 % [5; 11; 15].

Групповой состав нефти имеет следующий вид:

1) углеводороды метанового (парафинового) ряда с формулой  $C_nH_{2n+2}$  (предельные углеводороды — алканы, или парафины);

2) углеводороды нафтенового ряда с формулой  $C_nH_{2n}$  (непредельные углеводороды), называемые циклопарафинами, или цикланами;

3) ароматические или бензольные углеводороды циклического строения, называемые аренами;

4) кислородные, сернистые и азотистые соединения, называемые гетероэлементами. К ним относятся нафтеновые и жирные кислоты, фенолы, эфиры, тиофан, пиридин. Указанные высокомолекулярные соединения входят в состав асфальтово-смолистой части нефти. Чем больше элементов в нефти, тем более густой и вязкой она является, тем сложнее ее извлекать на поверхность.

Одним из важных показателей качества нефти является ее фракционный состав. Определяется он по температуре выкипания различных частей нефти: при температуре до 60 °С из нефти выделяется петролейный эфир; до 200 °С — бензольно-лигроиновая фракция; от 200 до 300 °С — керосино-газойлевая

фракция; от 300 до 350 °С — соляровая фракция; при более высоких температурах — мазут.

Таким образом, нефть имеет сложный химический состав и представляет собой смесь различных углеводородных соединений с примесью небольших количеств металлов. В состав нефти и газа могут входить метановые углеводороды, которые по своему физическому состоянию относятся к газам, жидкостям или твердым веществам: углеводороды, имеющие состав от  $\text{CH}_4$  до  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  — газы, от  $\text{C}_3\text{H}_{12}$  до  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  — жидкости, от  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  до  $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$  — твердые вещества, называемые парафинами или церезинами. Иногда в нефти присутствует большое количество парафинов (20–30 %). Простейшие нафтеновые и ароматические углеводороды — жидкие, а более тяжелые, состоящие из двух-трех колец, — твердые при комнатной температуре.

### 2.2.2. Физико-химические свойства нефти

Основными физико-химическими свойствами нефти являются плотность, вязкость, пределы выкипания, температура застывания. Эти показатели в основном определяют качество товарной нефти [11; 15; 22]. Физико-химические свойства некоторых нефтей России приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

#### Физико-химические свойства некоторых нефтей России

Месторождение	$d_4^{20}$	Вязкость при 50 °С, сСт	Содержание, %			Отгон при $t$ до 350 °С, %
			парафинов	серы	смолы	
Ярегское (Республика Коми)	0,945	40,60	1,45	1,10	29,4	18,8
Яринское (Пермский край)	0,817	2,72	5,50	0,60	0,3	59,2
Арданское (Башкортостан)	0,893	10,90	4,70	2,84	20,3	39,7
Ромашкинское (Татарстан)	0,867	6,54	4,87	1,62	11,6	46,0

Окончание табл. 2.1

Месторождение	$d_4^{20}$	Вязкость при 50 °С, сСт	Содержание, %			Отгон при $t$ до 350 °С, %
			парафинов	серы	смолы	
Жирновское (Волгоградская область)	0,859	8,51	4,60	0,27	5,3	48,0
Мухановское (Саратовская об- ласть)	0,840	3,46	4,53	0,57	7,0	54,4
Анастасиевское (Красноярский край)	0,908	—	Следы	0,26	6,3	47,0
Озексуатское (Ставропольский край)	0,818	3,73	20,60	0,05	2,12	55,9
Карабулакское (Ингушская Республика)	0,819	—	6,70	0,15	2,2	72,9
Усть-Балыкское (Ханты- Мансийский ав- тономный округ)	0,871	9,43	3,79	1,40	17,93	43,8
Марковское (Иркутская об- ласть)	0,806	2,44	1,12	0,89	4,68	60,9
Эхабинское (Сахалин)	0,854	2,68	1,62	0,45	8,0	62,8
Шаимское (Тюменская об- ласть)	0,827	—	2,89	0,46	10,2	46,0
Юрское (Якутия)	0,856	—	2,17	0,56	6,57	35,0
Западно- Сургутское (Ханты- Мансийский ав- тономный округ)	0,892	—	3,38	2,11	19,05	28,0
Соснинское (Сибирь)	0,839	—	1,27	0,93	8,56	52,0

*Плотность* — это один из важнейших показателей качества нефти и нефтепродуктов. Определяется как масса единицы объема. В значительной степени зависит от температуры и рассчитывается по формуле

$$\rho_2 = \rho_1 - y(t_2 - t_1), \quad (2.1)$$

где  $t_1$  — начальная температура измерения, °С;  $t_2$  — конечная температура измерения, °С;  $y$  — температурная поправка измерения плотности на 1 °С при  $t_2 - t_1 = 1$ ;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотность вещества при температуре  $t_1$  и  $t_2$  соответственно.

Значение поправок для нефтепродуктов можно вычислить по формуле

$$y = 0,000903 - 0,00132(\rho_4^{20} - 0,7). \quad (2.2)$$

*Молекулярная масса* — важнейшая характеристика нефти и нефтепродуктов. Так как они представляют собой смесь углеводородов и других соединений, то характеризуются средней молекулярной массой, величина которой 250–300 кг/моль. Для определения средней молекулярной массы нефти и нефтепродуктов можно применять формулу Б. П. Воинова:

$$M_{\text{ср}} = 60 + 0,3T_{\text{ср.м.}} + 0,001T_{\text{ср.м.}}^2, \quad (2.3)$$

где  $M_{\text{ср}}$  — молекулярная масса фракции;  $T_{\text{ср.м.}}$  — средняя молекулярная температура кипения светлых нефтяных дистиллятов (определяется экспериментально и по специальным графикам, применяется только к нормальным алканам с числом углеродных атомов 4–15), К.

Более точные результаты можно получить при вычислении по формуле Воинова — Эйгенсона:

$$M_{\text{ср}} = (7K - 21,5) + (76 - 0,04)T_{\text{ср.м.}} + (0,0003K - 0,00245)T_{\text{ср.м.}}^{20}. \quad (2.4)$$

Молекулярная масса и массовая доля нефтяных фракций рассчитываются также по правилу аддитивности (прибавляемости), исходя из известного их состава:

$$M_{\text{cp}} = \sum M_j x_j \quad \text{или} \quad M_{\text{cp}} = \frac{1}{\sum (x_j^m / M_j)}, \quad (2.5)$$

где  $x_j$  и  $x_j^m$  — мольная и массовая доли нефтяных фракций соответственно;  $M_j$  — молекулярная масса одной фракции, кг/кмоль.

*Вязкость и вязкостно-температурные свойства.* Вязкость является одним из важнейших показателей, характеризующих подвижность нефтепродуктов в условиях эксплуатации двигателей, машин и механизмов, существенно влияющих на расход энергии при транспортировке, фильтрации, перемешивании. Различают три вида вязкости — динамическую ( $\mu$ ), кинематическую ( $\nu$ ) и условную (ВУ).

*Условной вязкостью* называется отношение времени истечения из вискозиметра 200 мл испытуемого нефтепродукта при заданной температуре ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при температуре 20 °С. Выражается в условных градусах.

*Динамическая вязкость* зависит от физических свойств жидкости. В нефтепереработке наиболее широко используют *кинематическую вязкость*, численно равную отношению динамической вязкости нефтепродукта к его плотности:  $\nu = \mu/\rho$ . Единица измерения динамической вязкости — пуаз (П); в системе СИ — Па · с, где с — время в секундах, Па — Паскаль (Па = Н/м<sup>2</sup>, где Н — Ньютон, м<sup>2</sup> — сечение капилляра прибора). Соотношение между ними: 1 П = 10<sup>-1</sup> Па · с. Единица измерения кинематической вязкости — стокс (Ст); в системе СИ — м<sup>2</sup>/с. Соотношение между ними: 1 Ст = 10<sup>-4</sup> м<sup>2</sup>/с. Между величинами условной (ВУ) и кинематической ( $\nu$ ) вязкости выведена следующая зависимость:

$$\text{для } \nu \text{ от 1 до 120 сСт:} \quad \nu_t = 7,24 \text{ ВУ}_t - \frac{6,25}{\text{ВУ}_t}; \quad (2.6)$$

$$\text{для } \nu > 120 \text{ сСт:} \quad \nu_t = 7,4 \text{ ВУ}_t \quad \text{или} \quad \text{ВУ}_t = 0,135 \nu_t, \quad (2.7)$$

где  $t$  — температура испытания нефтепродукта, °С;  $\nu_t$  — кинематическая вязкость при температуре испытания нефтепродукта, сСт.

По данным исследований нефтей различных месторождений можно сделать следующие выводы:

1. При одинаковом строении молекул наличие нафтеновых колец часто повышает вязкость по сравнению с ароматическими кольцами. Это относится и к углеводородам с шести членными циклами.

2. Чем больше циклов в молекуле, тем выше вязкость.

3. Чем больше в молекуле сложных углеводородов боковых парафиновых цепей при одинаковом количестве колец, тем выше вязкость.

Вязкость зависит от температуры. Для оценки применяется индекс вязкости (ИВ), величина которого зависит от отношения вязкостей при температурах 50 и 100 °С  $\left( \frac{\nu_{50}}{\nu_{100}} \right)$ . Это

условный показатель, зависящий от химического состава масла и структуры углеводородов. Чем меньше меняется вязкость масла с изменением температуры, тем выше его ИВ. Наибольшим ИВ обладают парафиновые углеводороды, наименьшим — полициклические ароматические с короткими цепями.

*Тепловые свойства нефти и нефтепродуктов* также являются важнейшими показателями не только при эксплуатации транспорта, машин и механизмов, но и при проектировании различных энергетических объектов.

Определение тепловых констант затруднено, поэтому на практике для их нахождения пользуются обобщенными расчетными формулами или графиками, позволяющими установить требуемую константу по другим, более доступным параметрам.

*Массовая теплоемкость вещества* — это количество тепла, необходимое для нагрева 1 кг вещества на один градус. Различают среднюю ( $C_{p,v \text{ ср}}$ ) и истинную ( $C_{p,v}$ ) теплоемкости:

$$C_{p,v \text{ ср}} = \frac{q}{t_2 - t_1}; \quad (2.9)$$

$$C_{p,v} = \frac{dq}{dt}, \quad (2.10)$$

где  $C_{p,v \text{ ср}}$  и  $C_{p,v}$  — соответственно средняя и истинная теплоемкости при постоянном давлении и объеме;  $q$  — теплота, затраченная на нагрев 1 кг вещества, кДж / (кг · К);  $t_1$  и  $t_2$  — начальная и конечная температуры вещества, К.

Чем меньше разность температур, тем больше средняя теплоемкость приближается по своему значению к истинной теплоемкости. Теплоемкость вещества зависит от изменения давления и объема. Теплоемкость при постоянном давлении ( $C_p$ ) больше теплоемкости при постоянном объеме ( $C_v$ ) на количество тепла, расходуемое на работу расширения газа.

Теплоемкость может выражаться в массовых (Дж/(кг · К)) или мольных (Дж/(моль · К)) единицах. Мольную теплоемкость рассчитывают по формуле

$$C_p = M \cdot C_p^m, \quad (2.11)$$

где  $C_p$  и  $C_p^m$  — соответственно массовая и мольная теплоемкости вещества при постоянном давлении;  $M$  — молекулярная масса вещества.

Мольные теплоемкости веществ зависят от температуры и молекулярной массы (возрастают с их повышением). Влияет на теплоемкость и природа вещества. При одном и том же числе углеродных атомов в молекуле вещества наибольшей теплоемкостью обладают алканы. Так, например, при температуре 300 К она имеет следующие значения: у метана — 35,8; у этана — 54,6; у пропана — 72,9; у бутана — 91,5; у этена — 43,9; у пропена — 64,6; у изопропена — 93,9; у ацетиленна — 41,5; у бензола — 83,4; у толуола — 102,8; у этилбензола — 121,7 Дж/(моль · К).

Теплоемкость жидких нефтепродуктов с повышением плотности падает, а с повышением температуры возрастает. Теплоемкость нефтепродуктов определяют по формуле

$$C_{p \text{ см}}^m = C_{p_1}^m x_1^m + C_{p_2}^m x_2^m + C_{p_3}^m x_3^m + \dots + C_{p_n}^m x_n^m \quad (2.12)$$

где  $C_{p_{см}}^m$  — массовая теплоемкость нефтепродукта;  $C_{p_1}^m, C_{p_2}^m, C_{p_3}^m, \dots, C_{p_n}^m$  — теплоемкости индивидуальных веществ;  $x_1^m, x_2^m, x_3^m, \dots, x_n^m$  — массовые концентрации индивидуальных веществ.

Скрытая массовая теплота испарения — это теплота, требуемая на превращение 1 кг жидкости при температуре кипения в пар (или выделяемая при конденсации пара). Определяется она по уравнению Трутона — Кистяковского [15]:

$$\frac{Mq_{исп}^m}{T} = K \text{ и } K = 8,75 + 4,571 \cdot \lg T \quad (2.13)$$

где  $q_{исп}^m$  — массовая теплота испарения вещества, кДж/кг;  $M$  — молекулярная масса вещества, кг/кмоль;  $T$  — абсолютная температура кипения жидкости, К;  $K$  — характеризующий фактор (для большинства углеводородов и их смесей при нормальном давлении равен 20–22).

Скрытая теплота испарения различных углеводородов равна: пропана — 410,2; пентана — 353,2; гексана — 332,7; гептана — 310,1; октана — 297,9; метилциклогексана — 317,2 кДж/кг.

Теплопроводность вещества характеризуется коэффициентом теплопроводности  $\lambda$  и определяется как количество тепла, проходящее за 1 ч через слой материала толщиной 1 м и площадью 1 м<sup>2</sup>. Теплопроводность жидких нефтепродуктов равна в среднем 0,377–0,503 кДж/(м · ч · К), или 0,1047–0,1397 Вт/(м · К).

Теплотворная способность нефти составляет около 10 500–10 900 ккал.

Остальные специфические качественные показатели нефти и нефтепродуктов (оптические, электрические и т. д.) и методы их определения приведены в ГОСТах и ТУ на каждый вид продуктов.

По товарным качествам (ГОСТ) нефти подразделяются на классы (по содержанию серы: малосернистые — до 0,5 % серы, и высокосернистые — более 0,5 %), подклассы (по содержанию смол: малосмолистые — менее 8 % смолы, смолистые — от 8 до 28 %, сильносмолистые — более 28 %) и типы (по содержанию парафинов: беспарафинистые — до 1 %, слабopарафинистые — от 1 до 2 %, парафинистые — более 2 %).

### 2.3. Состав и характеристика природного газа и конденсата

Газы классифицируют по содержанию в них паров бензина (измеряется в граммах на кубический метр газа): более 201 — газы жирные; 101–200 — полужирные; 11–100 — тощие; до 10 — сухие. Попутные сухие газы, добываемые на месторождениях с тяжелыми нефтями, содержат более 50 % метана; жирные газы, добываемые с легкими нефтями, содержат менее 50 % метана. Состав и характеристика попутных газов приведены в табл. 2.2 [15].

Таблица 2.2

#### Химический состав попутных газов российских месторождений

Месторождение	Плотность газа, г/см <sup>3</sup>	Содержание компонентов, мас. %					Теплота сгорания Q, кДж/м <sup>3</sup>
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	
Яринское	3,70	23,9	24,9	23,1	13,90	7,80	—
Тумазинское	1,80	33,0	25,5	21,9	7,67	1,04	64 413
Самотлорское	—	82,9	4,2	6,5	3,50	1,20	44 612
Ромашкинское	0,90	43,4	20,4	16,2	6,30	2,60	54 100
Каменноложское	—	28,9	25,9	20,3	3,60	3,10	61 549
Узень (Каспий)	—	83,5	8,7	4,0	1,50	0,60	43 167
Южно-Балыкское	0,87	58,2	9,4	16,0	4,50	0,50	52 262
Холмогорское	—	79,9	6,2	6,9	3,90	0,50	45 031

В состав природных газов входят простейшие метановые углеводороды, в том числе предельные (метан, этан, пропан, бутан) и в небольшом количестве — непредельные (этилен, пропилен и др.). Кроме того, в газах содержатся CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, He, Ar. Последние — в количестве, не представляющем промышленного интереса. В небольшом количестве иногда присутствует ртуть.

*Конденсат* — смесь жидких углеводородов с газом в пластовых условиях [15; 41]. Сырой конденсат — это углеводороды в стандартных условиях, находящиеся в жидком состоянии, с растворенными в них газами. Конденсат, состоящий только из жидких углеводородов (от пентана и выше) в стандартных условиях, называют стабильным. При повышении температуры до 200 °С выкипает 60–80 % конденсатов, но есть и такие, которые выкипают при температуре 350–500 °С. По своим свойствам они отличаются от газовых бензинов, имеющих температуру кипения 130–160 °С. На ряде нефтяных месторождений наблюдается ретроградная конденсация, то есть обратная растворимость, которая проявляется при повышении давления. В таких условиях жидкость переходит в газ, проходя парообразное состояние, и вновь в газ при снижении давления.

Конденсаты различных месторождений сильно различаются по групповому составу и содержанию гетеросоединений, особенно по содержанию метана и нафтенов, что подтверждается данными табл. 2.3 [15].

Таблица 2.3

### Характеристика конденсатов отдельных месторождений России

Показатель	Месторождение					
	Оренбургское	Вуктыльское	Уренгойское	Газлинское	Астраханское	Медвежье
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,715	0,743	0,742	0,775	0,886	—
Молекулярная масса, а. е. м.	90	128	120	96	—	—
Фракционный состав (%) при температуре:						
начала кипения	41	44	43	47	58	210
10 °С	62	65	83	104	98	233
50 °С	103	134	133	149	183	254
конца кипения	250	315	300	254	360	360

Показатель	Месторождение					
	Оренбургское	Вуктыльское	Уренгойское	Газлинское	Астраханское	Медвежье
Остаток и потери, %	20	4,50	6,50	1,30	—	1,0
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с	0,59	0,96	0,80	1,00	—	—
Содержание серы, %	1,18	0,02	0,02	0,01	1,37	—

## 2.4. Основные задачи современной нефтепереработки

Из данных табл. 1.3 видно, что Россия по объему добычи нефти занимает первое место в мире. К 2020 г. намечается увеличение добычи нефти и газоконденсата до 450–520 млн т/год. Однако одним из недостатков в нефтедобывающей промышленности является низкий объем переработки нефти (экспорт нефти составляет 142,9 млн т/год, нефтепродуктов — 67,7 млн т/год). России необходимо поменять структуру нефтяного комплекса, интенсивно развивать переработку и сократить экспорт сырой нефти. При завышенном экспорте нефти на российских НПЗ отмечаются недогрузка мощностей, низкая (относительно мировой) степень конверсии мазута, что обусловлено особенностями потребления топлива в энергетическом комплексе.

Во многих развитых странах объемы переработки нефти значительно выше, чем объемы ее добычи. Так, например, эти показатели составляют соответственно: в США — 800 и 360; в Западной Европе — 700 и 300 млн т/год. В России нефти добывается 400–450, а перерабатывается 180–200 млн т/год, в то время как имеющиеся в стране мощности первичной переработки нефти рассчитаны примерно на 268 млн т/год. В США в качестве промышленного топлива используется в основном природный газ. Вакуумные и другие тяжелые газойли перерабатываются в светлые нефтепродукты (крекинг, коксование). В России

же основным видом топлива для электростанций, печей, котельных и т. п. является мазут. Замена топочного мазута газом, углем и переработка мазута являются одними из главных задач нефтепереработки.

Эффективность работы НПЗ принято характеризовать величиной отбора светлых нефтепродуктов и глубиной переработки нефти. Величину отбора светлых нефтепродуктов  $C$  определяют по формуле [15]

$$C = \frac{B + K + D + A + \text{ЖП} + \text{СГ} + P}{H} \cdot 100\%, \quad (2.14)$$

где  $B, K, D, A, \text{ЖП}, \text{СГ}, P$  — количество получаемых на НПЗ соответственно бензина, керосина, дизельного топлива, ароматических углеводородов, жидких парафинов, сжиженных газов, растворителей, тыс. т/год;  $H$  — мощность НПЗ, тыс. т/год.

Глубину переработки нефти рассчитывают по формуле

$$\Gamma = \frac{HП - ТМ - П}{H} \cdot 100\% \quad (2.15)$$

где  $HП$  и  $ТМ$  — количество вырабатываемых на НПЗ товарных нефтепродуктов (без топочного мазута) и топочного мазута, тыс. т/год;  $П$  — безвозвратные потери, тыс. т/год;  $H$  — мощность НПЗ, тыс. т/год.

Одним из важных требований является улучшение качества получаемых нефтепродуктов. В связи с этим большое значение приобретают процессы очистки сырья и нефтепродуктов водородом под давлением — газоочистка. Важно, что наряду с удалением серы в этом процессе происходит общее облагораживание сырья и нефтепродуктов — снижение содержания азота, насыщение олефинов, гидрирование ароматических углеводородов.

Улучшение качества автомобильных бензинов означает повышение их октанового числа при одновременном снижении содержания ароматических углеводородов (до 25–30 %), особенно бензола (до 1 %). У дизельных топлив следует повышать цетановое число (не ниже 50) при одновременном ограничении содержания ароматических углеводородов. Улучшение низкотемпературных свойств топлив (ракетных, дизельных), а также

нефтяных масел — температуры начала кристаллизации, помутнения, застывания, предельной температуры фильтруемости и других характеристик — достигается путем депарафинизации, а также использования соответствующих присадок (депрессорных, многофункциональных), что является одним из важнейших направлений по улучшению показателей отрасли.

Нуждаются в изменении структура, роль и направленность процессов, их взаимосвязь. Так, процесс риформинга (ароматизации) требуется заменить на процессы с применением новых катализаторов, способствующих изомеризации парафиновых углеводородов, что позволит получать бензины с пониженным содержанием ароматических углеводородов при сохранении высоких октановых чисел. Не менее важной является проблема получения дешевого водорода для риформинга (например, путем конверсии метана).

В связи с тем, что качество легкого газойля крекинга как компонента дизельного топлива неудовлетворительно из-за его низкого цетанового числа и химической нестабильности, требуется изменение направления каталитического крекинга на получение газа для алкилирования, получение оксигенатов, а также для нефтехимического синтеза.

Одной из крупных проблем России является низкий уровень потребления продуктов нефтепереработки на душу населения, что подтверждают данные табл. 2.4 [15].

Таблица 2.4

**Потребление нефтепродуктов на душу населения  
в передовых странах, кг/год**

Вид продукции	Потребление на душу населения			
	Россия	США	Западная Европа	Япония
Автобензин	160	1300	360	320
Дизельное топливо	180	612	600	490
Авиационный керосин	40	274	90	78
Синтетический каучук	2,8	11,3	7,8	14,2

Из приведенных данных видно, что в США преимущественно используется бензин, в Западной Европе и Японии — дизельное топливо. Россия же отстает в потреблении как бензина, так и дизельного топлива, что объясняется низким процентом переработки мазута и твердых парафиновых видов сырья. Требуется полная реконструкция существующих НПЗ путем перехода на катализаторные технологии и более полная загрузка предприятий по изготовлению различных катализаторов (они загружены только на 30–40 %). Более широкое применение гидрокрекинга и каталитического крекинга позволит не только углубить переработку нефти (за счет увеличения производства моторных топлив из мазутов), но и существенно повысить качество целевых продуктов: автомобильных бензинов, авиационных керосинов, дизельных топлив, топочных мазутов. Конечно, это сделать непросто. Нужна перестройка не только НПЗ, но и предприятий химического машиностроения, нефтехимии и органического синтеза.

России необходимо также переходить от экспорта нефти к экспорту разнообразных нефтепродуктов, что, конечно, требует не только модернизации НПЗ, но и больших капиталовложений, которые невозможно осуществить без поддержки государства.

---

## Глава 3

# Фракционный состав нефти и теоретические основы ее перегонки

### 3.1. Фракционный состав нефти

Нефть и нефтепродукты представляют собой сложную смесь углеводородов и неуглеводородных соединений, которые обычными методами перегонки разделить на индивидуальные соединения невозможно. Как правило, их разделяют путем перегонки на отдельные части (*фракции* или *дистилляты*), каждая из которых является менее сложной смесью [5; 11; 41]. Они не имеют постоянной температуры кипения, а выкипают в определенных интервалах температур, то есть имеют температуру начала кипения (н. к.) и конца кипения (к. к.).

Основными фракциями, выделяемыми из нефти на промышленных установках, являются:

- 1) бензиновая — н. к. 28–180 °С (без отбора керосиновой фракции) или 28–150 °С (с отбором керосиновой фракции);
  - 2) керосиновая фракция (150–250 °С);
  - 3) дизельная фракция (180–350 °С — без отбора керосиновой фракции, или 250–350 °С — с отбором керосиновой фракции).
- Иногда отбирают фракцию утяжеленного фракционного состава с концом кипения 360 °С.

Суммарный выход этих фракций (до 360 °С) составляет количество светлых фракций в нефти.

Из остатка > 350 (360 °С) — мазута получают вакуумный газойль 350 (360 °С) — 500 (550 °С) и гудрон > 500 (> 550 °С) — самый тяжелый продукт перегонки нефти.

При определении фракционного состава нефти или нефтепродукт подвергают перегонке (дистилляции) в стандартном приборе при определенных условиях и строят кривые в системе координат. На оси абсцисс откладывают выход фракций (отгон) в процентах (объемных или массовых), на оси ординат — температуру кипения в градусах (см. рис. 2.1).

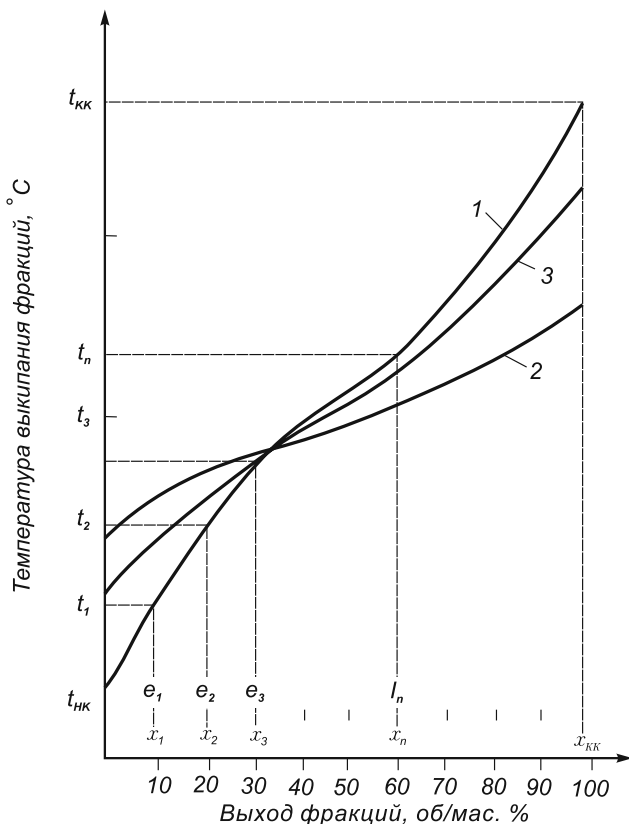


Рис. 2.1. Кривые фракционного состава нефти и нефтепродуктов:  
 1 — кривая перегонки с четкой ректификацией фракций (кривая ИТК);  
 2 — кривая однократного испарения (кривая ОИ);  
 3 — кривая простой перегонки (по Энглеру)

*Дистилляция* — процесс разделения сложных смесей углеводородов путем частичного испарения жидкости или

частичной конденсацией паровой смеси с образованием двух фаз (перегонка) — паровой, которая обогащается низкокипящим компонентом (НКК), чаще всего обладающим высокой летучестью, и жидкой, обогащаемой высококипящим компонентом (ВКК). По мере отгона низкокипящего компонента остаток обогащается высококипящими компонентами. Для непрерывности процесса жидкий компонент подогревается, отходящие пары конденсируются. Образовавшийся конденсат отбирают в соответствии с интервалами температур кипения компонентов в виде отдельных фракций. Процесс можно осуществлять с постепенным (непрерывным отделением паров) либо однократным испарением, когда пары отводят из аппарата после достижения заданной температуры. После окончания перегонки строят кривую ОИ.

Ни постепенным, ни тем более однократным испарением невозможно добиться четкого разделения нефтепродуктов на узкие фракции, так как часть высококипящих компонентов переходит в дистиллят, а часть низкокипящих остается в жидкой фазе. В связи с этим применяют перегонку с дефлегмацией, или ректификацией. При перегонке нефти с дефлегмацией в емкости (например колбе) нагревают образующиеся пары, почти лишенные высококипящих компонентов, охлаждают в специальном аппарате — дефлегматоре, и переводят в жидкое состояние — флегму. Флегма, стекая вниз, встречается со вновь образовавшимися парами. В результате теплообмена низкокипящие компоненты флегмы испаряются, а выделяющиеся компоненты паров конденсируются. При таком контакте паров достигается более четкое разделение на фракции, чем без флегмы.

Еще более четкое разделение происходит при перегонке в ректификационной колонне, оборудованной холодильником и приемником. При ректификации происходит контакт между восходящим потоком паров и стекающей вниз флегмой. Пары имеют более высокую температуру, чем флегма, поэтому при контакте (в насадке или на тарелке) происходит теплообмен. В результате низкокипящие компоненты флегмы переходят в паровую фазу и далее конденсируются в холодильнике,

а высококипящие компоненты конденсируются и переходят в жидкую фазу. По результатам четкой ректификации строят кривую ИТК.

В лабораторной практике применяются следующие виды перегонки:

1) основанную на принципе постепенного испарения (простая перегонка нефти и нефтепродуктов, выкипающих до 350 °С при нормальном атмосферном давлении; простая перегонка нефтепродуктов, выкипающих при температурах выше 350 °С при пониженном давлении; перегонка с дефлегмацией; перегонка с четкой ректификацией);

2) основанную на принципе однократного испарения;

3) молекулярную дистилляцию для высокомолекулярных соединений и смол;

4) имитированную перегонку с помощью газовой хроматографии (при ограниченном количестве продукта).

### **3.2. Теоретические основы перегонки и ректификации**

Нефть и ее фракции представляют собой сложную многокомпонентную дисперсную систему, в которой углеводороды способны образовывать азеотропные смеси, сложные структурные образования, разнообразные дисперсные системы и т. д. [5; 15; 42]. В связи с этим они отличаются своим поведением от идеального газа и идеальных растворов, поэтому в инженерных расчетах промышленной аппаратуры часто приходится использовать приближения к законам Рауля и Дальтона, особенно при давлении в аппаратах до 0,4 МПа.

Во-вторых, по предложению А. А. Кондратьева для получения удовлетворительных результатов расчетов фракций, соответствующих продуктовым, необходимо разбить смесь на узкие фракции отгона (по 5–10 °С), а всю нефть — на 35–40 узких фракций. Процесс разделения нефти на такие фракции осуществляют в специальных аппаратах — ректификационных колоннах — путем многократного контактирования паровой

и жидкой фаз на внутренних тарелках или насадках при нагревании нефти не выше 400–410 °С [15; 50].

Процессы ректификации могут протекать как по периодическим, так и (чаще всего) по непрерывным схемам.

подавляющее большинство статически равновесных математических моделей процесса ректификации основано на модели равновесного однократного испарения смеси компонентов, которая получается из баланса распределения компонентов между паровой и жидкой фазами:

$$Fz'_i = Dy'_i + Wx'_i, \quad (3.1)$$

где  $F$  — общее количество исходной сырьевой смеси, кмоль;  $D$  — количество паровой фазы, кмоль;  $W$  — количество жидкой фазы, кмоль;  $z'_i, y'_i, x'_i$  — мольные концентрации  $i$ -го компонента соответственно в сырьевой смеси, паровой и жидкой фазах;  $i$  — порядковый номер компонента.

Если отношение  $D/F$  обозначить через  $e'$  (мольная доля паровой фазы, доля отгона), а  $W/F$  — через  $1 - e'$  (мольная доля жидкой фазы), то уравнение (3.1) примет вид

$$z'_i = e'y'_i + (1 - e')x'_i. \quad (3.2)$$

Для расчета нефтезаводских процессов необходимы данные о состоянии равновесия между паровой и жидкой фазами, которое может быть в том случае, если одновременно удовлетворяются два условия: равенство температур паровой и жидкой фаз и равенство парциальных давлений каждого компонента паровой и жидкой фаз.

В соответствии с законом Дальтона

$$p_i^n = Py'_i, \quad (3.3)$$

где  $p_i^n$  — парциальное давление  $i$ -го компонента, находящегося в паровой фазе;  $P$  — общее давление в системе;  $y'_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента в паровой фазе,

и законом Рауля

$$p_i^* = P_i^0 x_i', \quad (3.4)$$

где  $p_i^*$  — парциальное давление  $i$ -го компонента, находящегося в жидкой фазе;  $P_i^0$  — давление насыщенных паров  $i$ -го компонента, находящегося в жидкой фазе при данной температуре равновесия.

В состоянии равновесия  $p_i^n = p_i^*$ , и тогда

$$P y_i' = P_i^0 x_i'. \quad (3.5)$$

Исходя из объединенного уравнения Рауля — Дальтона (3.5), получаем

$$y_i' = \frac{P_i^0}{P} x_i'. \quad (3.6)$$

Обозначив  $y_i' = \frac{P_i^0}{P} x_i'$  как константу фазового равновесия, устанавливают связь между мольными концентрациями компонентов в паровой и жидкой фазах:

$$y_i' = K_i x_i'. \quad (3.7)$$

Для неидеальных смесей эта формула используется при определении фазового равновесия компонентов с учетом активности в жидкой фазе и фугитивности в паровой. Подставляя в уравнение (3.7) уравнение (3.2) и используя мольные доли компонентов в паровой и жидкой фазах, получаем зависимости:

для жидкой фазы 
$$x_i' = \frac{z_i'}{1 + e'(K_i - 1)}, \quad (3.8)$$

для паровой фазы 
$$y_i' = \frac{K_i z_i'}{1 + e'(K_i - 1)}. \quad (3.9)$$

Уравнения (3.8) и (3.9) являются основой для расчета равновесных концентраций паровой и жидкой фаз на теоретиче-

ской тарелке как идеальных, так и неидеальных смесей нефтяных компонентов. При этом используются условия баланса в паровой и жидкой фазах:

$$\text{для жидкой фазы} \quad \sum_{i=1}^n x'_i = \frac{\sum_{i=1}^n z'_i}{1 + e'(K_i - 1)} = 1, \quad (3.10)$$

$$\text{для паровой фазы} \quad \sum_{i=1}^n y'_i = \frac{\sum_{i=1}^n K_i z'_i}{1 + e'(K_i - 1)}, \quad (3.11)$$

где  $\sum_{i=1}^n$  — сумма компонентной смеси.

При некоторых допущениях эти уравнения можно использовать для получения формулы, по которой можно определять минимальное число теоретических тарелок для разделения компонентов между дистиллятной фракцией и остатком. После первого контакта, например, на первой тарелке паровая фаза направляется на вторую тарелку, и эту паровую фазу можно применять в качестве питания для второй тарелки. Состав паровой фазы второй тарелки будет определяться по уравнению (3.9), которое можно записать так:

$$y'_{i_2} = \frac{K'_{i_2} y'_{i_1}}{1 + e'_2(K_{i_2} - 1)} = \frac{K_{i_2} K_{i_1}}{[1 + e'_2(K_{i_2} - 1)][1 + e'_1(K_{i_1} - 1)]} z', \quad (3.12)$$

где  $y'_{i_1}$  и  $y'_{i_2}$  — мольные концентрации компонентов в паровой фазе соответственно на первой и на второй тарелках;  $e'_1$  и  $e'_2$  — мольные доли паровой фазы (доли отгона) соответственно на первой и на второй тарелках;  $K_{i1}$  и  $K_{i2}$  — константы фазового равновесия на первой и второй тарелках.

По аналогии на каскаде из  $N$  тарелок концентрация  $i$ -го компонента будет равна:

$$\text{в паровой фазе} \quad y'_{iN} = z'_{iN} \frac{z'_i \prod_{j=1}^N K_{ij}}{\prod_{j=1}^N [1 + e'_j (K_{ij} - 1)]}, \quad (3.13)$$

$$\text{в жидкой фазе} \quad x'_{iN} = \frac{z'_i}{\prod_{j=1}^N [1 + e'_j (K_{ij} - 1)]}, \quad (3.14)$$

где  $\prod_{j=1}^N$  — знак произведения по числу тарелок  $N$ ;  $j$  — номер тарелки.

При усреднении по всем  $N$  тарелкам коэффициентов фазового равновесия ( $K_{ij} = K_i$ ) можно показать, что  $\prod_{j=1}^N K_{ij} = K_i^N$  и доля отгона также усреднится:  $e'_j = e'$ . Тогда отношение мольных концентраций в дистилляте  $y'_{iD}$  и остатке  $x'_{iW}$  может быть выражено формулой

$$\frac{y'_{iD}}{x'_{iW}} = K_i^N. \quad (3.15)$$

Из формулы (3.15) для двух компонентов получается уравнение Фенске — Андервуда

$$\left( \frac{y'_{Di}}{x'_{Di}} \right) / \left( \frac{y'_{Wi}}{x'_{Wi}} \right) = \left( \frac{K_i^D}{K_i^W} \right)^N, \quad (3.16)$$

где  $y'_{Di}$  — мольная доля паровой фазы в дистилляте на верхней тарелке в колонне;  $x'_{Di}$  — мольная доля жидкости на верхней тарелке в колонне;  $y'_{Wi}$  — мольная доля паровой фазы в жидкости в нижней части колонны;  $x'_{Wi}$  — мольная доля компонента в жидкой фазе в нижней части колонны;  $K_i^D$  — константа фазового равновесия  $i$ -го компонента в верхней части колонны;  $K_i^W$  — константа фазового равновесия  $i$ -го компонента в нижней части колонны.

Из уравнений (3.15) и (3.16) с учетом принятых допущений определяют первое приближение общего числа тарелок  $N$  в колонне:

$$N = \frac{\lg \left[ \left( \frac{y'_{Di}}{x'_{Di}} \right) / \left( \frac{y'_{Wi}}{x'_{Wi}} \right) \right]}{\lg \frac{K_i^D}{K_i^W}}. \quad (3.17)$$

По аналогии можно определить число тарелок в концентрированной и отгонной частях колонны. После определения по упрощенной формуле числа тарелок уточняют по более детальным формулам с учетом материальных и тепловых балансов состава дистиллятов и остатков на каждой тарелке, а также число тарелок. Давление насыщенных паров компонентов и температурный режим определяют на основе термодинамических параметров по формулам Антуана, Ашворта или по графикам Кокса, Максвелла и др.

### 3.3. Общие закономерности неравновесной термодинамики

Из курса классической термодинамики нам известны три основных закона термодинамики [15].

*Первый закон* отражает энергетический и тепловой баланс протекающих процессов и включает принцип эквивалентности между видами энергии. Он определяет взаимосвязь между работой, теплотой и различными видами энергии.

*Второй закон* термодинамики определяет направление самопроизвольных процессов: охлаждение нагретых выше температуры окружающей среды тел, усреднение концентраций в различных точках в замкнутых и изолированных системах и др. Теплота самопроизвольно может переходить от более нагретых тел к менее нагретым. Обратный процесс возможен только при затрате работы и энергии.

*Третий закон* термодинамики определяет начальное значение энтропии: энтропия идеального кристалла индивидуального вещества с идеальной кристаллической решеткой при температурах в окрестности абсолютного нуля равна нулю.

Однако эти законы не полностью отражают некоторые особенности протекающих процессов. В связи с этим И. М. Колесников предлагает ввести *нулевой закон*, который утверждает, что в изолированной равновесной системе температура взаимодействующих тел должна быть одинакова в различных точках этой системы. Этот закон следует понимать как предельный закон при длительном времени состояния замкнутой системы. Известно, что для получения равенства температур, например в термостатах, приходится предусматривать определенные конструктивные решения для изоляции от окружающей среды.

Классическая термодинамика недостаточно точно описывает процессы, протекающие в далеких от условий равновесия системах, какими являются нефтехимические системы, в так называемых открытых системах, то есть в системах, обменивающихся веществом и энергией с окружающей средой. Нобелевский лауреат (1977) химик И. Р. Пригожин показал, что неравновесность в открытых системах обуславливает появление упорядоченности различных структур, что снижает значение энтропии системы при протекании самопроизвольных процессов.

Новые знания о поведении реальных систем обобщил немецкий физик-теоретик Г. Хакен, предложив термин «синергетика». А геолог В. С. Голубев сформулировал особенность второго закона термодинамики в самопроизвольных и эволюционных процессах в живой и неживой материи следующим образом: в природе существуют основные самопроизвольные процессы, обуславливающие увеличение энтропии систем, и существуют сопряженные процессы, уменьшающие энтропию систем. При этом основные процессы протекают сами

собой, в то время как сопряженные процессы осуществляются лишь при протекании основных процессов.

Таким образом, движущая сила процесса — свободная энергия системы — при самопроизвольном процессе не вся расходуется на увеличение энтропии системы. В ряде случаев часть этой энергии идет на формирование той или иной структуры или части антиэнтропийных процессов, например, на разделение или локальное накопление веществ, образование в земле залежей нефти и др.

Следовательно, В. С. Голубев, используя второй закон термодинамики, теоретически перебрасывает мостик между эволюционными процессами живой и неживой природы. Самопроизвольные и несамопроизвольные (сопряженные) процессы И. М. Колесников предлагает назвать *четвертым законом термодинамики*, указывая на взаимосвязь этих процессов и считая, что между самопроизвольными и несамопроизвольными процессами может быть разное соотношение:

- 1) самопроизвольный процесс преобладает над несамопроизвольным;
- 2) самопроизвольный процесс равен несамопроизвольному;
- 3) несамопроизвольный процесс преобладает над самопроизвольным.

На основании знания внутренних механизмов технологических процессов в переработке нефти используются как несамопроизвольные, так и самопроизвольные процессы для интенсификации тех или иных технологических операций.

Самопроизвольные процессы перехода тепла от горячего тела к холодному используются в технологической практике для экономии энергии и тепла в разнообразных теплообменных аппаратах, печах и др. Для увеличения самопроизвольного процесса переноса тепла от горячего к холодному значительно увеличивают поверхности теплообмена между теплообменивающими потоками. Этот процесс часто используют

для получения холода (или охлаждения потоков) в конденсаторах, при этом с целью интенсификации процесса также увеличивают поверхность охлаждения. Применяя эти процессы, возможно также увеличивать скорость как физических, так и химических процессов, в том числе скорость перегонки нефти и нефтепродуктов.

---

---

## Глава 4

# Методы перегонки нефти и нефтепродуктов

### 4.1. Подготовка образцов нефти и нефтепродуктов для перегонки

Одной из первых операций, связанных с определением фракционного состава нефти, является определение количества и состава растворенных в ней углеводородных газов. Для этого используется газохроматографический метод [15; 32; 58]. Образец нефти, отобранный при атмосферном давлении и доставленный к месту анализа в герметической таре, анализируется методом газовой хроматографии по ГОСТу 13379-82. По полученным хроматограммам определяется количество и состав низкокипящих газообразных углеводородов.

Далее для определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов в зависимости от требуемой четкости разделения, количества продукта, необходимого для дальнейших исследований, его термической стойкости и других целей в лабораториях используются различные виды перегонки.

### 4.2. Перегонка нефти методом постепенного испарения

#### 4.2.1. Простая перегонка при атмосферном давлении

Для ее проведения используется аппарат для разгонки нефти и нефтепродуктов по ГОСТу 2177-99 (по Энглери), приведенный на рис. 4.1 [15; 42].

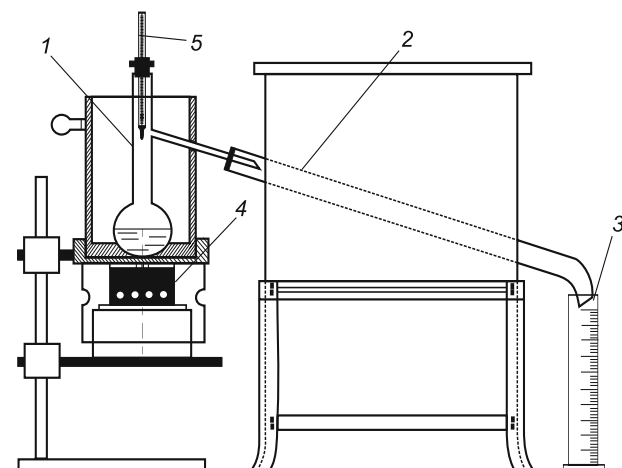


Рис. 4.1. Схема аппарата для определения фракционного состава по Энглеру: 1 — колба с термометром; 2 — конденсатор; 3 — приемник продуктов; 4 — электронагреватель; 5 — термометр

Аппарат состоит из стандартной круглодонной колбы, холодильника, приемника и подогревателя (электрической печи). Скорость перегонки продукта 4–5 мл/мин. Отмечают температуру и количество отгона через каждые 10, 50, 90 или 98 % либо, наоборот, отмечают количество отгона при определенных нормированных температурах (например, 100, 200, 260, 270 °С и конец кипения). Концом кипения считают ту температуру, которая при продолжающемся постепенном нагреве больше не поднимается, а остановившись на определенном максимальном значении, начинает снижаться.

Этим методом определяется фракционный состав бензина, керосина, дизельного топлива, а также нефти. При исследовании нефти проводится ее нагрев до 330 °С, так как при более высокой температуре начинается ее термический крекинг.

#### **4.2.2. Простая перегонка нефтепродуктов, выкипающих выше 350 °С при пониженном давлении (под вакуумом)**

Методика определения фракционного состава тяжелой части нефти принципиально не отличается от изложенной ранее, имеется лишь изменение в аппаратном оформлении

перегонки. Для перегонки мазутов и полугудронов применяются в зависимости от состава нефтепродукта три вида аппаратов: колба Кляйзена (рис. 4.2), аппарат Н. Ф. Богданова и колба Мановяна [15; 42].

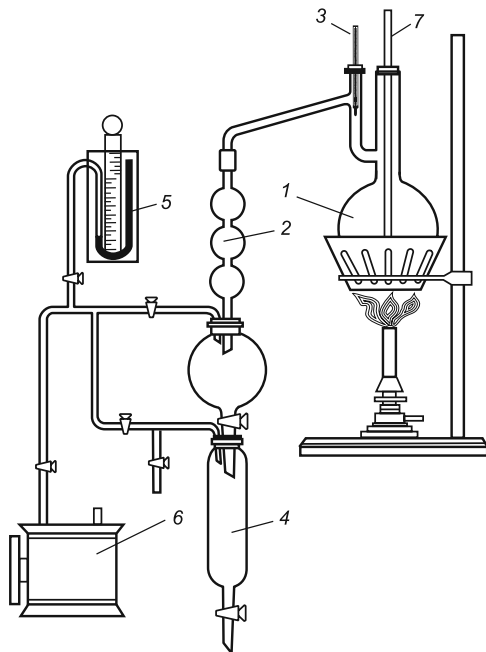


Рис. 4.2. Схема аппарата для перегонки нефтяных продуктов под вакуумом (в колбе Кляйзена): 1 — колба Кляйзена; 2 — конденсатор-холодильник; 3 — термометр; 4 — приемник; 5 — вакуумметр; 6 — вакуум-насос; 7 — капилляр

Колба Кляйзена отличается от круглодонной тем, что имеет второе изогнутое горло, от которого идет отводная трубка. В колбе в процессе нагревания при помощи вакуум-насоса создается вакуум. Метод не гостирован.

Для определения фракционного состава масляных фракций и парафинов, выкипающих при температуре до 460 °С, применяется аппарат Н. Ф. Богданова (рис. 4.3), особенностью которого является круглодонная колба с изогнутой горловиной, покрытой теплоизоляцией.

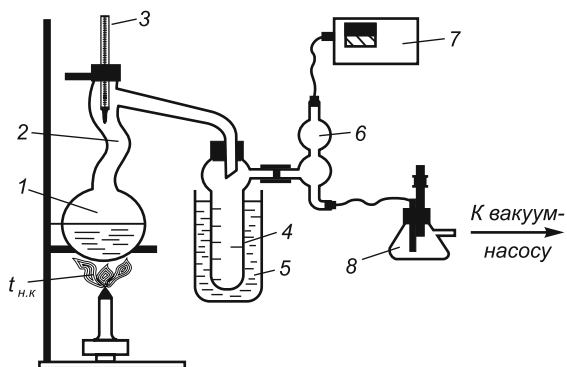


Рис. 4.3. Схема аппарата для перегонки масляных фракций и парафинов по ГОСТу 10120-71: 1 — колба Богданова; 2 — изоляция; 3 — термометр; 4 — приемник; 5 — водяная баня; 6 — промежуточная емкость; 7 — вакуумметр; 8 — буферная емкость

Применение такой схемы позволяет снизить температуру нагрева нефтепродукта и предохранить пары от разложения.

Для разделения более тяжелых нефтепродуктов с температурой разложения 500–550 °С применяется колба Мановьяна (рис. 4.4), нижняя часть которой выполнена в форме цилиндра, а горловина имеет два дугообразных изгиба, играющих роль дефлегматора.

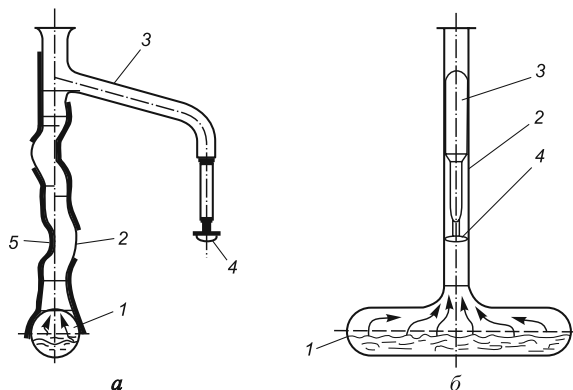


Рис. 4.4. Колба Мановьяна: а — общий вид; б — вид сбоку; 1 — колба; 2 — горловина; 3 — отводная конденсационная трубка; 4 — валик для подвески распределительного желобка; 5 — изоляция

Верхняя часть цилиндра и горловина покрыты слоем асбестошляковой изоляции толщиной 3–4 мм. Перегонку нефтепродуктов в этих колбах ведут под вакуумом аналогично описанной выше методике по ГОСТу 2177-99, фиксируя три параметра — объем отобранной фракции (0, 10, 20, 30... 90 мл), температуру паров в этих же точках и остаточное давление по вакуумметру. Результаты, полученные при проведении перегонки под вакуумом, приводят к атмосферному давлению (102 кПа) по номограмме УОР или по формуле Ашворта. Конечный результат представляют в виде графика в координатах «выход фракций — температура кипения» при атмосферном давлении. В связи с низкой производительностью такие аппараты применяются только для определения приближенного фракционного состава. Более точные результаты получаются при перегонке с дефлегмацией.

#### 4.2.3. Перегонка с дефлегмацией

В отличие от простой перегонки в данном случае применяется колба, верхняя часть которой заполнена насадкой и представляет собой дефлегматор, где происходят частичная конденсация паров, образование нисходящего потока жидкости, обогащение паров, уходящих из колбы, низкокипящими компонентами. Четкость разделения прямо пропорциональна высоте дефлегматора. Схема такого аппарата приведена на рис. 4.5.

Методика перегонки с дефлегмацией и интерпретация ее результатов аналогичны описанным выше.

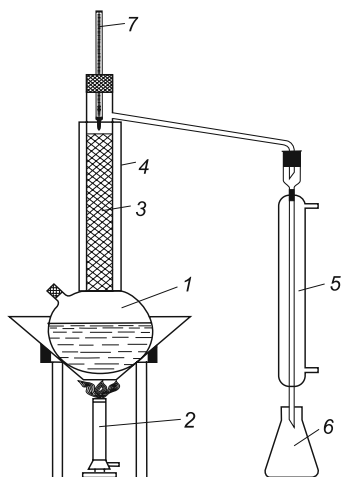


Рис. 4.5. Схема аппарата с дефлегматором:  
 1 — колба; 2 — нагреватель;  
 3 — дефлегматор;  
 4 — стеклянный кожух;  
 5 — холодильник;  
 6 — приемник;  
 7 — термометр

#### 4.2.4. Перегонка с ректификацией

Самой высокой точностью разделения нефтепродуктов отличается перегонка с ректификацией, которая наиболее сложна в аппаратурном оформлении и в проведении самого анализа. Разделяют периодическую и непрерывную ректификацию [8; 15; 50]. При периодической ректификации, в отличие от непрерывной, постоянно изменяются во времени такие параметры процесса, как состав и количество загружаемого в куб вещества, состав получаемого ректификата, температура и состав фаз по высоте колонны, флегмовое число.

Существует российский стандарт на проведение периодической ректификации (ГОСТ 11011-85) и два стандарта США. Периодическая ректификация нефти проводится в аппарате АРН-2, работающем как при атмосферном давлении, так и с подключением вакуумной системы (без разложения). Схема аппарата АРН-2 приведена на рис. 4.6.

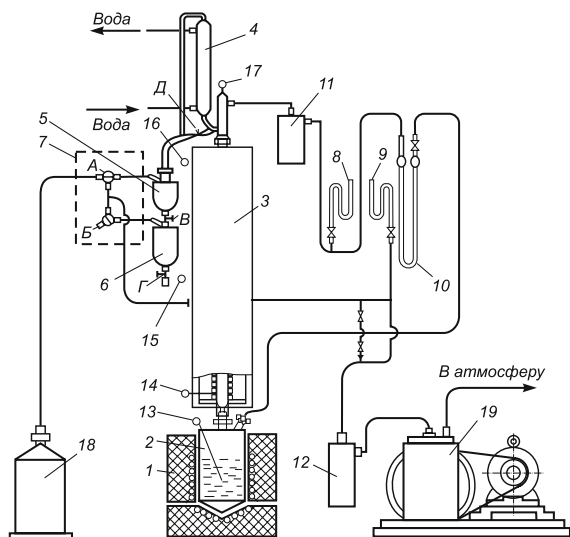


Рис. 4.6. Схема аппарата АРН-2: 1 — электронагревательная печь; 2 — куб; 3 — ректификационная колонна; 4 — конденсатор-холодильник; 5, 6 — приемники дистиллята; 7 — манифольд; 8, 9 — вакуумметры; 10 — дифманометр; 11, 12 — ловушки; 13, 14, 15, 16, 17 — терморпары; 18 — буферная емкость; 19 — вакуум-насос; А и Б — трехходовые краны; В, Г, Д — двухходовые краны

Система позволяет вести перегонку при единой загрузке от начала кипения до конца кипения с отбором высококипящих фракций нефти без изменения их химического состава. Такой аппарат может быть использован для следующих целей:

1) получение данных для построения кривых истинных температур кипения (ИТК), зависимости выхода узких фракций от их температуры выкипания (термин ИТК — условный, так как нефть, даже с использованием четкой ректификации, разделяется не на индивидуальные углеводороды, а на узкие фракции, в которые входит множество углеводородов, и при разгонке фиксируется усредненная температура);

2) установление потенциального содержания фракций в перегоняемом сырье;

3) получение узких фракций для изучения свойств этих фракций.

При получении данных для построения кривой ИТК в тарированные колбы отбирают 3 %-е фракции, отмечая каждый раз температуру, при которой меняют приемник. Скорость перегонки 3–4 мл/мин, потери не должны превышать 1 %. До 200 °С перегонку проводят при атмосферном давлении, после этого давление снижают до 1,3 кПа (10 мм рт. ст.), а по достижении температуры 320 °С — до 0,1–0,15 кПа (1–2 мм рт. ст.).

Перегонку ведут до первых признаков термического разложения остатка в кубе. Чаще всего оно начинается при 480–500 °С (при  $p = 101,3$  кПа). Пересчет температур, измеренных при вакууме, на атмосферное давление проводят по номограмме УОР. Полученные значения температур кипения отбираемых фракций и их выход представляют в виде таблиц или кривой ИТК, которая строится в координатах « $t_{\text{кип}}$  — выход фракции». Кривые ИТК используются в технологических расчетах и позволяют графически определять содержание в нефти любой фракции с заданными температурными пределами. Кроме того, по кривым ИТК можно построить кривую ОИ, используя специальные графические методы Трегубова и др.

Наряду с фракционным составом нефти нужно знать основные физико-химические свойства ее узких фракций. В практике принято строить кривые плотности, молекулярной массы,

вязкости, температуры вспышки и температуры застывания, для построения которых определяют характеристики каждой узкой фракции, полученной при разгонке на аппарате АРН-2. Затем на оси ординат того же графика, на котором построена кривая ИТК, наносят шкалы, соответствующие каждому показателю, указанному выше.

По каждому качеству для всех фракций, входящих в состав анализируемой нефти, строятся зависимости в виде плавных кривых.

### **4.3. Перегонка нефти методом однократного испарения**

Перегонкой с однократным (равновесным) испарением называется такой способ перегонки, когда перегоняемая смесь нагревается до определенной конечной температуры, по достижении которой образовавшиеся паровая и жидкая фазы, находящиеся в состоянии равновесия и имеющие одинаковую температуру, разделяются в один прием (однократно) на пар и жидкость [15; 45]. Температурой однократного испарения (ОИ) называется температура жидкости и паров в эвапораторе после того, как испарение закончилось, пары отделились от жидкости и практически установилось состояние равновесия между жидкостью и паром. Перегонка с ОИ — непрерывный процесс, протекающий в условиях равновесия между паровой и жидкой фазами.

При перегонке нефти методом ОИ дистилляты отбирают при температурах 250, 275, 300, 325, 350, 375 и 400 °С. До 275–300 °С однократное испарение нефти можно проводить при атмосферном давлении, при более высоких температурах необходимо применять вакуум, выбирая такой интервал температур, чтобы охватить начало и конец кипения.

Существует несколько модификаций лабораторных установок для ОИ. Они предназначены главным образом для перегонки сырья широкого состава нефтей — мазутов, широких нефтяных фракций. Схема установки, разработанная Всероссийским

научно-исследовательским институтом нефтяной промышленности, представлена на рис. 4.7.

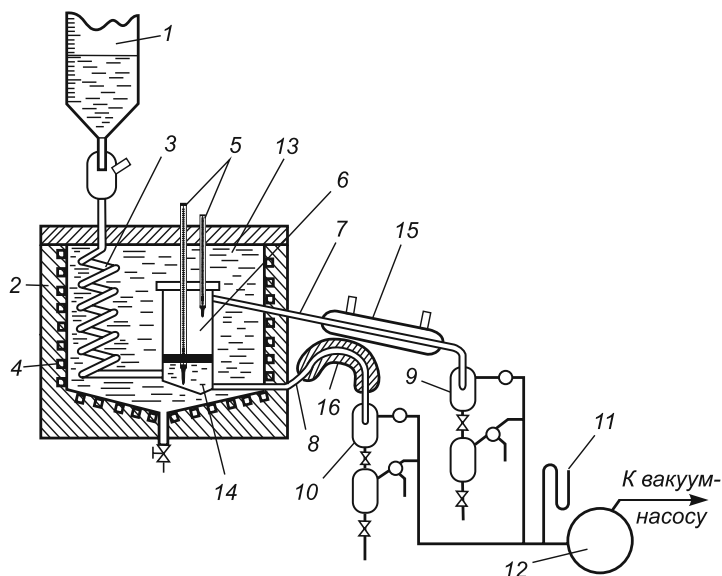


Рис. 4.7. Схема аппарата однократного испарения:  
 1 — емкость для сырья; 2 — изоляция; 3 — змеевик; 4 — нагреватель;  
 5 — термометры; 6 — сепаратор; 7, 8 — патрубки; 9, 10 — приемники  
 паровой и жидкой фаз; 11 — вакуумметр; 12 — буферная емкость;  
 13 — баня; 14 — решетка с кольцами Рашига; 15 — конденсатор;  
 16 — холодильник

Аппарат состоит из вмонтированных в баню нагревательного змеевика и испарителя (или сепаратора), в верхней части которого имеется отвод для паров дистиллята, а в нижней — отвод для жидкого остатка. Методика состоит в обогреве бани и подаче воды в конденсатор и холодильник. При температуре, ниже заданной на 5–10 °С, подают сырье из емкости. При достижении заданной температуры, которую измеряют термометром, начинают учитывать количество подаваемого сырья, получаемого дистиллята и остатка по массе. Продолжая подачу сырья, устанавливают заданные параметры температуры в бане (в жидкости и парах), проводят соответствующие замеры. И так до тех пор, пока не проведут перегонку при всех

заданных температурах. После этого определяют долю отгона при каждой заданной температуре перегонки ОИ по формуле

$$e = \frac{D}{F}, \quad (4.1)$$

где  $e$  — массовая доля отгона при заданной температуре;  $D$  — количество полученной паровой фазы;  $F$  — количество сырья, пропущенного при заданной температуре.

На основании результатов перегонки строят кривую ОИ, откладывая по оси  $x$  долю отгона, по оси  $y$  — соответствующую температуру перегонки.

Однократная конденсация представляет собой процесс, обратный однократному испарению. Он заключается в конденсации паров в присутствии образующейся жидкой фазы. Поэтому на прямой ОИ каждая точка является также и температурой однократной конденсации, тем самым определяя, какое количество продукта остается в паровой фазе при заданной температуре. Полученные объемные единицы переключают по плотности в массовые единицы.

Лабораторные данные по ОИ нефти, нефтяных фракций являются основой технологических расчетов практически всех процессов переработки нефти, так как вся разделительная аппаратура работает по принципу ОИ. Однако ГОСТы на эти методы отсутствуют. Кривые ОИ и ИТК несколько различаются в связи со сложным составом нефти и некоторым сдвигом температур кипения фракций при различном оформлении процесса.

В лабораторной практике применяется также метод непрерывной ректификации нефти, основанный на принципе однократного испарения, когда паровая фаза обогащается легкокипящими компонентами, а жидкая — высококипящими. Но на лабораторных установках четкой ректификации непрерывного действия (ЛУНД) из-за трудоемкости и сложности фракционный состав не определяют. Установки оборудуются вместо паровой бани специальной колонкой со змеевиком и обогревателем, а также кубом с печью для подогрева остатка. Схема такой установки представлена на рис. 4.8.

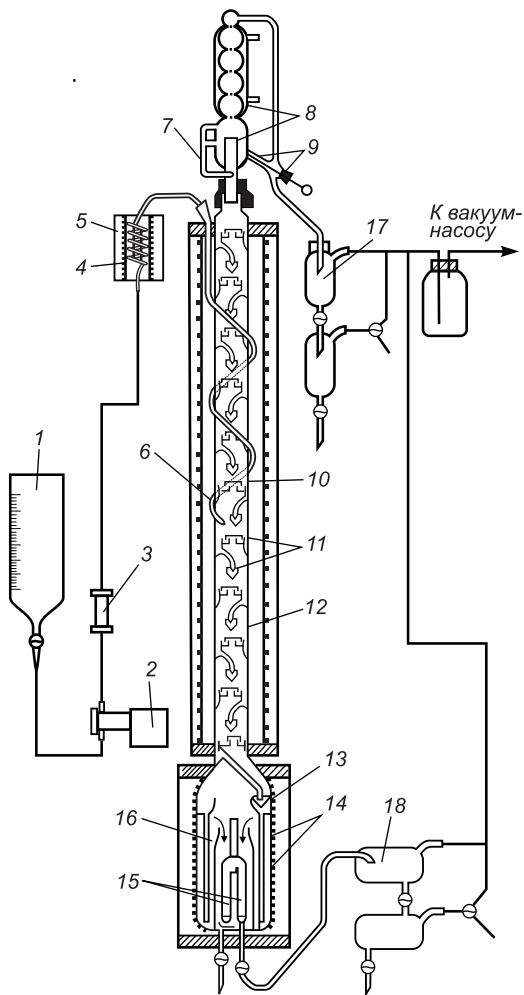


Рис. 4.8. Схема установки ЛУНД-2 с тарельчатой колонной:  
 1 — сырьевая емкость; 2 — насос-дозатор; 3 — индикатор расхода;  
 4 — змеевик нагревателя сырья; 5 — обогреватель змеевика;  
 6 — питательная трубка; 7 — линия подачи орошения; 8 — кольцевой  
 сборник орошения; 9 — регулятор отбора ректификата;  
 10, 12 — укрепляющая и отгонная секции колонны; 11 — тарелка;  
 13 — куб; 14 — печь; 15 — стабилизатор уровня; 16 — вставка;  
 17, 18 — приемники

ЛУНД предназначены для моделирования процесса первичной перегонки нефти и определения потенциального отбора светлых дистиллятов в условиях непрерывной ректификации, а также для накопления фракций с последующим их анализом.

#### 4.4. Молекулярная дистилляция

Принцип молекулярной дистилляции состоит в том, что высококипящие, часто термически нестойкие вещества перегоняют при очень низком давлении (менее 0,0133 Па, или  $10^{-3}$  мм рт. ст.) [15; 42]. При этом большинство испаряемых молекул попадает на поверхность конденсата, не сталкиваясь с молекулами другого газа, чем обеспечивается достаточно высокая степень чистоты получаемых продуктов в результате такой перегонки.

В аппаратах для молекулярной дистилляции параллельно поверхности испарения располагают холодную конденсирующую поверхность. Между этими поверхностями молекулы, перешедшие в паровую фазу, движутся с минимальным числом столкновений (вследствие глубокого вакуума) в одном направлении — от испаряемой поверхности к конденсирующей. Для полной конденсации паров между поверхностями поддерживается перепад температур в  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , но кипения жидкости не происходит, а идет молекулярное испарение.

Аппарат для молекулярной дистилляции состоит из двух соосных цилиндров (один является испарителем, второй — конденсатором). Первый снабжен электроподогревателем, второй — охлаждающей рубашкой. В верху цилиндров расположена напорная емкость, в низу — две емкости (для дистиллята и для жидкости-«недогона»). Скорость испарения зависит от давления  $P$  паров вещества при температуре поверхности испарения и от молекулярной массы  $M$  разделяемого продукта и определяется по формуле Лэнгмюра

$$D = P\sqrt{2\pi MRT} , \quad (4.2)$$

где  $D$  — максимальное количество испаряющегося вещества, кмоль/(м·с);  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль;  $T$  — температура дистилляции, К.

Из формулы (4.2) следует, что при постоянной температуре количество образующихся паров зависит от величины  $\frac{P}{\sqrt{M}}$ .

Аналогично относительной летучести можно представить относительную испаряемость двух разделяемых веществ:

$$D_1 = \frac{P_1}{\sqrt{M_1}}, \quad (4.3)$$

$$D_2 = \frac{P_2}{\sqrt{M_2}}, \quad (4.4)$$

Из этого следует, что молекулярной дистилляцией можно разделять вещества с одинаковыми упругостями паров, но с различными молекулярными массами.

Молекулярную дистилляцию применяют для разделения и изучения высокомолекулярных веществ, содержащихся в нефтяных остатках, получаемых обычной перегонкой. Этим способом перегоняют термически нестойкие вещества с молекулярной массой 250–1200, получают масла с высоким индексом вязкости.

#### 4.5. Имитированная дистилляция

Имитированная дистилляция с помощью газовой хроматографии является одним из методов определения фракционного состава нефтепродуктов по ИТК и используется как экспериментальный метод, когда продукта очень мало (до 1 мл). Она проводится за 5–30 мин, в то время как перегонка на приборе АРН-2 — от 3 до 3,5 часа. Однако это сложный метод и применяется только для анализа продуктов с температурой кипения 180–200 °С [15; 32].

Сущность метода состоит в снятии хроматограммы на хроматографе с переводом ее на кривую ИТК с помощью калибровочного графика, построенного для эталонной смеси,

проанализированного на том же хроматографе и при тех же условиях, что и анализируемый продукт. Перевод хроматограммы в кривую ИТК проводится при условии вскипания всего образца, введенного в хроматограф, до 550 °С и его выхода из колонки. Расхождение такой кривой с экспериментальной не превышает 2–3 %. В США метод имитированной дистилляции гостирован.

#### 4.6. Азеотропная и экстрактивная ректификация

Методом ректификации получить продукты высокой степени чистоты очень сложно — требуется очень много тарелок. А некоторые вещества, имеющие близкие температуры кипения (как, например, бензол и циклогексан, кипящие соответственно при 89,1 и 80,6 °С) и образующие азеотропные смеси, вообще не разделить простой ректификацией. Их смесь имеет температуру кипения 75,8 °С и содержит 51,8 % бензола [15; 37]. Для разделения таких смесей создаются специальные условия: вводятся разделительные агенты, присутствие которых влияет на межмолекулярное взаимодействие разделяемых компонентов, изменяет их летучесть.

Для азеотропной смеси коэффициент относительной летучести  $\alpha = 1$ , так как концентрация каждого из компонентов в жидкой ( $x$ ) и в паровой ( $y$ ) фазах одинаковы. Согласно законам Рауля и Дальтона

$$y' = \frac{p_1^0 x_1}{P}, \quad (4.5)$$

$$y'' = \frac{px}{P}, \quad (4.6)$$

где  $p_1^0$  и  $p$  — давления насыщенных паров углеводородов;  $x_1$  и  $x$  — мольные доли углеводородов в жидкой фазе;  $P$  — общее давление в системе.

Отсюда

$$\alpha = \frac{\left(\frac{p_1^0 x_1}{P}\right)}{\left(\frac{p_2^0 x_2}{P}\right)} = \frac{p_1^0}{p_2^0}. \quad (4.7)$$

Таким образом, относительная летучесть углеводородов в идеальном растворе равна отношению давлений насыщенных паров чистых компонентов при температуре кипения смеси, и чем летучесть ближе к единице, тем сложнее разделить эти углеводороды (при  $\alpha = 1,1$  нужно 60 тарелок, при  $\alpha = 1,2$  — 32, при  $\alpha = 1,23$  — 22 тарелки).

Для реальных систем коэффициент летучести определяется уравнением

$$\alpha = \frac{\gamma_1 p_1^0}{\gamma_2 p_2^0}. \quad (4.8)$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — коэффициенты активности разделяемых компонентов.

Таким образом, чтобы разделить компоненты близкикопящих (азеотропных) смесей, необходимо подобрать такой разделяющий агент, в присутствии которого их коэффициенты активности существенно бы различались. Это могут быть агенты с различной растворимостью (агент-растворитель), а разделение можно производить методом экстрактивной ректификации. Как правило, агент менее летуч, чем разделяемые углеводороды. Его температура кипения должна быть выше температур кипения разделяемых компонентов. Для более легкой отгонки получаемого углеводорода от остатка в качестве агента для выделения ароматических углеводородов можно использовать фенол, крезолы, анилин и др. Важное значение в осуществлении экстрактивной и азеотропной ректификации имеет подготовка сырья, которое должно выкипать в весьма узких пределах. То есть установке по перегонке с разделяющим агентом должна предшествовать установка разделения смеси обычной ректификацией.

#### 4.7. Перегонка нефти в присутствии испаряющего агента

Известно, что температуру испарения жидких смесей можно понизить применением вакуума. Сочетание вакуума с водяным паром значительно понижает температуру перегонки, позволяет вести процесс при почти полном отсутствии крекинга [15; 37; 38]. Роль пара можно пояснить следующим примером. Допустим, давление нефтяных паров равно 13,3 кПа (100 мм рт. ст.), а давление пузырька водяного пара — 101,08 кПа (760 мм рт. ст.). Общее давление паров в пузырьке должно быть равно сумме парциальных давлений компонентов смеси, то есть  $13,3 + 101,08 = 114,380$  кПа (860 мм рт. ст.). Повышенное давление вызовет расширение пузырька, которое будет продолжаться до тех пор, пока давление внутри пузырька не сравняется с внешним давлением, то есть с 101,08 кПа (760 мм рт. ст.). Парциальное давление нефтяных паров снизится и станет равным  $114,38 : 101,08 = 13,3 : x$ , откуда  $x = 11,704$  кПа (88 мм рт. ст.).

Снижение парциального давления до этого уровня вызовет диффундирование новых порций нефтяных паров, пока парциальное давление внутри пузырька не достигнет 13,3 кПа (100 мм рт. ст.). Полное давление внутри пузырька изменится и станет равным  $101,08 + (13,3 - 11,704) = 102,7$  кПа ( $760 + (100 - 88) = 772$  мм рт. ст.).

Давление сверх атмосферного вызовет новое расширение пузырька; парциальное давление нефтяных паров опять понизится. Нефтяные пары из жидкости вновь начнут диффундировать внутрь пузырька. И так до тех пор, пока их парциальное давление не станет равным 13,3 кПа, а парциальное давление водяного пара — 87,78 кПа. С таким соотношением парциальных давлений пузырек пара достигнет парового пространства, в котором пузырек разорвется и пары устремятся вверх.

Помимо понижения температуры кипения нефтяных фракций вводимый водяной пар интенсивно перемешивает кипящую жидкость и тем самым устраняет местный перегрев. Расход водяного пара в основном зависит от перегоняемого

сырья. При отгонке легких дистиллятов расход пара исчисляется несколькими процентами, а при отгонке масляных фракций он достигает 100 % на дистиллят.

Расход пара можно определить по формуле

$$\frac{G_{\text{вп}}}{G_{\text{н}}} = \frac{p_{\text{вп}} M_{\text{вп}}}{p_{\text{н}} M_{\text{п}}} = \frac{(P - p_{\text{н}}) \cdot M_{\text{вп}}}{p_{\text{н}} M_{\text{н}}}, \quad (4.9)$$

где  $G_{\text{вп}}$  — расход водяного пара, кг/ч;  $G_{\text{н}}$  — расход нефтяных паров, кг/ч;  $p_{\text{вп}}$  — парциальное давление водяного пара, МПа;  $p_{\text{н}}$  — парциальное давление нефтяных паров;  $P$  — общее давление в системе, МПа;  $M_{\text{вп}}$  — молекулярная масса водяного пара ( $M_{\text{вп}} = 18$ );  $M_{\text{н}}$  — молекулярная масса отгоняемой фракции.

При перегонке с паром возможны два случая: температура пара ниже температуры кипения жидкости и температура кипения равна или выше температуры кипения жидкости. В первом случае водяной пар, нагреваясь, отнимает часть тепла от жидкости, тем самым понижает ее температуру, в результате чего снижается  $P_{\text{н}}$  и возрастает расход пара. Во втором случае водяной пар, охлаждаясь, отдает часть тепла нефтепродукту, вследствие чего  $P_{\text{н}}$  возрастает, а относительный расход водяного пара уменьшается. Очевидно, что выгоднее пользоваться паром с температурой перегрева выше температуры испаряющейся жидкости.

Возможно применение вместо водяного пара любого инертного газа, что вызывает усиленное испарение на поверхности раздела фаз. В таких случаях испарение может происходить вне зависимости от внешнего давления, что дает более низкие температуры перегонки, чем при использовании водяного пара. Но температура инертного газа должна быть выше рабочей температуры. Особенно применение инертного или нефтяного газа выгодно для перегонки сернистого сырья, так как уменьшается коррозия аппаратуры. Однако такой метод имеет и недостатки: громоздкость подогревателя газа и конденсаторов парогазовой смеси, сложность полного извлечения отгоняемого нефтепродукта из газового потока.

Значительно лучше результаты при использовании лигроина или керосина. Пары этих веществ подобно водяному пару

содействуют испарению масляных фракций. Особенно это важно в случае перегонки тяжелых мазутов с получением высококипящих масел и асфальта. Так, применение в качестве агента бензина, выкипающего при 54–160 °С, позволяет повысить выход из 38,5 %-го остатка от нефти до 59,6 % высококипящих дистиллятов. При одних и тех же условиях отбираемых масел будет больше, чем выше температура однократного испарения и ниже остаточное давление в испарителе. В то же время температура однократного испарения будет тем ниже, чем больше отношение «испаряющий агент : гудрон» и чем ниже точка кипения испаряющего агента.

В промышленности обычно применяют более мягкие условия (в вакууме) с использованием в качестве агента газойль-соляровой фракции. Подача пара в низ ректификационной колонны играет двоякую роль: обуславливает увеличение доли испарения компонентов нефти, снижая парциальное давление; создает дополнительный поток тепла с низа колонны в верх за счет испарившейся части нефти, при этом водяной пар с верха колонны выводят без конденсации с парами углеводородов. Однако применение пара имеет и отрицательные моменты: увеличивается диаметр аппарата; уменьшается скорость массообмена между паровой и жидкой фазами; происходит обводнение нефтепродуктов, что требует их осушки; появляется технологический конденсат, загрязняющий нефтепродукты; возникает необходимость дополнительной установки конденсаторов и расхода хладагента.

---

---

## Глава 5

# Основы расчета материального баланса первичной перегонки нефти

### 5.1. Основные положения расчета баланса

Расчет материального баланса необходим в следующих случаях [15; 50]:

- для оценки эффективности процесса первичной перегонки нефти;
- проектирования атмосферно-вакуумных установок;
- составления текущих и перспективных балансов нефтепродуктов при планировании развития производства.

Следует отметить, что в настоящее время пока не все физические характеристики могут рассчитываться из-за сложного состава нефти и отсутствия общеизвестных алгоритмов. Поэтому расчет материального баланса процесса прямой перегонки нефти по традиционным методам представляет собой трудоемкую и длительную операцию, тем более при наложении различных температур кипения фракций. В связи с этим предлагается метод определения материальных балансов процесса разделения нефти на продуктовые фракции без расчета каждой тарелки.

Технологический расчет колонн установок первичной перегонки нефти базируется на фракционном составе четкого разделения нефти на стандартном аппарате АРН-2, а качество нефтепродуктов характеризуется фракционным составом при разгонке на другом стандартном аппарате (по Энглеру) и другими показателями (в других координатах).

В связи с этим распределение узких фракций нефти по лабораторным данным не совпадает с составом узких фракций в промышленных условиях, что видно из рис. 5.1.

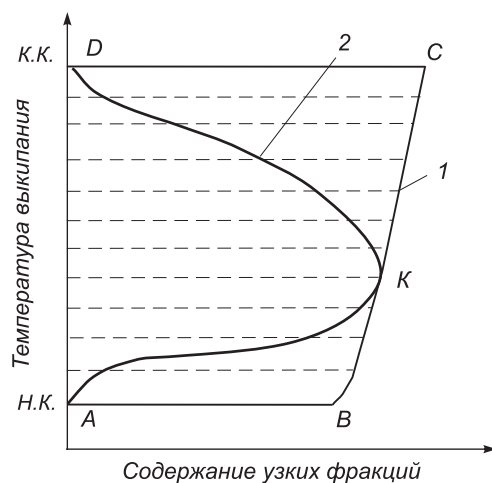


Рис. 5.1. Сопоставление относительного содержания 6–10-градусных фракций нефти лабораторного (ABCD) и промышленного (AKD) разделения в одинаковом температурном интервале разгонки:

- 1 — распределение узких фракций в нефти;
- 2 — распределение узких фракций в промышленном нефтепродукте

Известно также, что в заводских условиях фракционный состав соседних нефтепродуктов имеет наложения температур выкипания между фракциями в области границ деления. В результате несовпадения фракционного состава нефтепродуктов, полученных в лабораторных условиях и удовлетворяющих нормируемым характеристикам, и нефтепродуктов, получаемых в промышленных условиях и также удовлетворяющих нормируемым характеристикам, лабораторное потенциальное содержание фракций закономерно не соответствует заводским выходам нефтепродуктов.

Несоответствие составов промышленных и лабораторных образцов нефтепродуктов, имеющих одинаковые пределы выкипания или другие физические характеристики, объясняется принципиальным различием способов фракционирования нефти непрерывным методом в промышленных колоннах

и методом постепенного испарения в лабораторных аппаратах. На рис. 5.2 показано качественное различие фракционных составов нефтепродуктов лабораторного и промышленного разделения фракций.

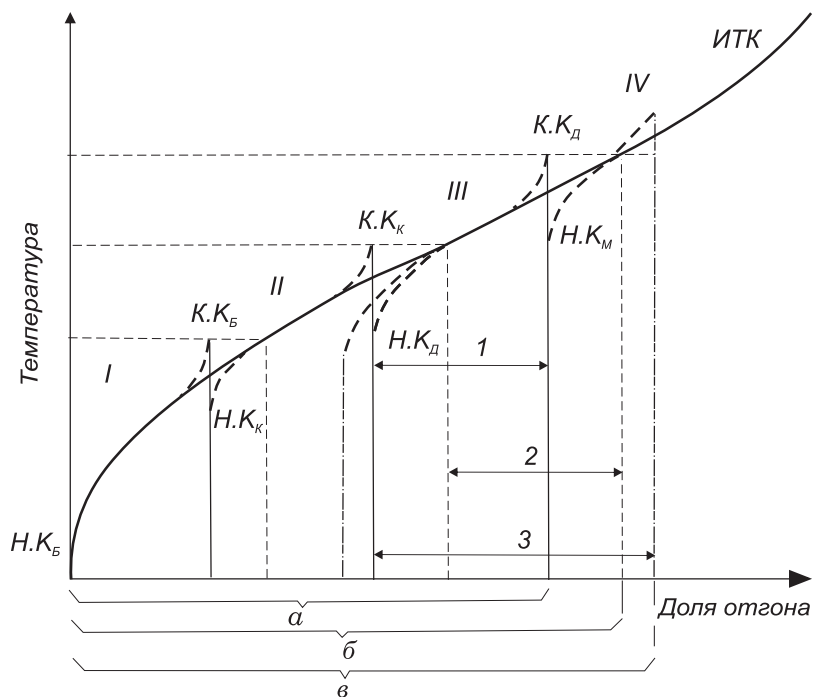


Рис. 5.2. Совмещенный график кривых ИТК нефти и светлых продуктовых фракций:

*I, II, III, IV* — соответственно бензин, керосин, дизельное топливо, мазут; *н.к<sub>б</sub>, н.к<sub>к</sub>, н.к<sub>д</sub>, н.к<sub>м</sub>* — начало кипения соответственно бензина, керосина, дизельного топлива, мазута; *a* — содержание суммы светлых фракций по температурным пределам выкипания на промышленной установке; *б* — содержание суммы светлых фракций по температурным пределам выкипания и ИТК; *в* — возможное содержание суммы светлых фракций при максимальном отборе дизельного топлива в соответствии с требованиями к вязкости или температуре застывания; *1, 2, 3* — отбор дизельного топлива для вариантов *a, б, в*

Известно, что может быть несколько вариантов расчета потенциального отбора нефтяных фракций из данной нефти.

Если характеризовать качество нефтепродуктов по температурным пределам выкипания, то достигаемые промышленные выходы должны быть меньше лабораторного потенциального содержания для всех продуктовых фракций, в том числе и общей суммы бензина, керосина и дизельного топлива (суммы светлых).

Если характеризовать дизельное топливо температурой застывания или вязкостью, то его отбор может превышать лабораторное потенциальное содержание в результате вовлечения в дизельное топливо относительно легких керосиновых фракций, а вследствие этого возможностью вовлечения в него большого количества тяжелых фракций. При этом под влиянием легких фракций может понизиться температура застывания или вязкость дизельного топлива таким образом, что отбор дизельного топлива превысит его лабораторное содержание, а суммарный отбор светлых фракций превысит суммарное содержание, полученное на основе лабораторного исследования нефти и выделенных из нее нефтепродуктов.

При фракционировании нефти с максимальным отбором керосина (например, путем увеличения четкости разделения) в результате уменьшения содержания легких фракций в дизельном топливе закономерно уменьшится общий отбор светлых фракций. При понижении количества легких фракций в дизельном топливе необходимо уменьшить и содержание в нем тяжелых фракций для сохранения качества дизельного топлива по температуре застывания и другим показателям, что обуславливает понижение общего отбора светлых, так как только максимальный отбор дизельной фракции приводит к максимальному отбору суммы светлых.

Таким образом, в зависимости от требуемого ассортимента и количества получаемых отдельных нефтепродуктов на установке первичной перегонки нефти отбор суммы светлых нефтепродуктов может быть меньше или превышать отбор суммы светлых фракций, определенный на основе четкого разделения в лабораторных условиях. Поэтому в лабораторных условиях при подготовке данных для проектирования целесообразно для большего соответствия промышленным данным

моделировать неравномерное распределение составов нефтепродуктов, соответствующих распределению промышленных образцов (для чего, например, можно предварительно рассчитать смеси узких фракций по математическим моделям ректификационных колонн), и для подготовленных таким образом в лабораторных условиях образцов определять нормируемые характеристики. В связи с несовпадением данных фракционирования кривых ИТК и данных разгонки по ГОСТу 2177-99 необходимо проводить перерасчет фракционного состава по ИКТ в состав по ГОСТу (и обратно). Кроме того, необходимо для экономии энергоресурсов и обеспечения качества получаемых продуктов применять оптимальную глубину разгонки нефти.

Корректная постановка расчетного определения балансов потенциально возможного отбора фракций, удовлетворяющих требованиям ГОСТа, может быть сформулирована следующим образом. Исходный состав нефти должен быть разбит на требуемое количество широких фракций, соответствующих фракционному составу нефтепродуктов, причем распределение составов должно быть подобно распределению, фактически достигаемому в промышленных колоннах, и полученные фракции должны также удовлетворять основным требуемым физическим характеристикам.

Математически это формулируется так. Исходный вектор состава нефти разбивается на несколько векторов составов нефтепродуктов таким образом, чтобы каждый новый вектор удовлетворял некоторым качественным критериям. Точное решение возможно при проведении расчета на ЭВМ, причем должны быть известны:

- алгоритм разбивки исходного сырья на составы нефтепродуктов (по модели ректификационных колонн);
- алгоритм расчета физических свойств нефтепродуктов по полученным фракционным составам нефтепродуктов;
- алгоритм управления процессом разбивки и корректировки составов нефтепродуктов таким образом, чтобы физические характеристики полученных составов нефтепродуктов имели минимум отклонений от заданных;
- алгоритм проверки корректировки задания.

## 5.2. Расчет баланса перегонки нефти по контрольным температурным точкам

При постановке задач расчета ректификации нефти на продуктовые фракции условия, от которых зависит четкость разделения, задаются следующим образом: наложениями фракций по ИКТ выкипания на стандартном аппарате, например, не более 5 °С между 95 %-й точкой выкипания предыдущей и 5 %-й точкой выкипания последующей фракций; разрывом (расхождением), например, не менее 5 °С между теми же процентными точками выкипания фракций [15; 50].

В то же время наличие контрольных точек фракционного состава позволяет путем аппроксимации кривой по этим точкам определять количественный состав фракции, удовлетворяющей нормативным требованиям к фракционному составу продукта, не производя расчета фракционирующей аппаратуры.

Если аппроксимацию состава продуктовых фракций проводить на кривой разгонки нефти (температура выкипания — содержание узких фракций), то можно установить, какое количество продуктовой фракции будет сразу же удовлетворять нормативным требованиям к фракционному составу нефтепродуктов. Точное решение может быть получено расчетно-лабораторным методом, при этом предварительные расчеты по данной методике позволяют резко сократить проверочные лабораторные анализы. Опыт расчетов показывает, что для ручного счета удовлетворительные данные по балансам и фракционному составу могут быть получены путем аппроксимации кривых распределения составов нефтяных фракций как прямыми линиями, так и параболической аппроксимацией между гостированными точками на участках 0–10, 10–50, 50–90, 90–96, 90–98 % и вычисления на базе этой аппроксимации состава нефтепродуктов. При линейной аппроксимации увеличивается расчетное содержание примесей во фракциях, например керосиновых в бензине, а при параболической аппроксимации получаются более точные результаты.

### 5.3. Расчет баланса перегонки на основе параболической аппроксимации

Исходя из вида кривых распределения составов, применяются следующие формулы для аппроксимации [15]:

1. Начальный и конечный участки кривой распределения составов нефтепродуктов аппроксимируются параболой вида

$$x_i = d_i(t_j - t_i) + p_i(t_j - t_i)^2, \quad (5.1)$$

где  $x_i$  — содержание узкой 10-градусной фракции по ИТК от н. к. до 10 %;  $d_i, p_i$  — параметры аппроксимирующей параболы;  $t_i$  — н. к. фракции, °С;  $t_j$  — к. к. фракции, °С.

2. Участки температур выкипания продуктивной фракции, соответствующие средней части фракции, аппроксимируются параболой вида

$$x_k = x_{50} - p_k(t_{50} - t_{i,j})^2, \quad (5.2)$$

где  $x_k$  — содержание узкой 10-градусной фракции по ИТК от 10 до 50 %;  $x_{50}$  — содержание узкой фракции в нефти, соответствующее температуре выкипания 50 %-й продуктивной фракции;  $p_k$  — параметр параболы;  $t_{i,j}$  — температурные пределы выкипания от 10 до 50 %.

Аналогично аппроксимируется содержание узких фракций от 50 до 90 %. Количества фракций  $S_j$ , выкипающих в заданном интервале температур, соответствуют площади фигуры, ограниченной аппроксимирующими параболой, и равны интегралам в этом интервале:

$$S_i = d_i \frac{(t_j - t_i)^2}{2} + p_i \frac{(t_j - t_i)^3}{3}. \quad (5.3)$$

Неизвестные параметры  $d_i, p_i, t_j, t_i$  находят:

- путем составления уравнения в контрольных точках, где значения соседних  $x_i$  двух парабол равны: например, в точке выкипания 10 %-й продуктовой фракции  $(x_1)_{10} = (x_2)_{10}$ ;

- сравнением площадей при последовательном расчете состава нефтепродуктов;

- путем сравнения выкипающих количеств нефтепродукта (определяют неизвестные температуры начала и конца кипения).

Для расчета применяются исходные данные (содержание фракции и суммарное содержание фракций при заданных температурах разгонки), полученные путем разгонки нефти; данные по отбору нефтепродуктов каждой фракции и содержание 10-градусных фракций в нефти, распределение их при заданных температурах разгонки.

#### **5.4. Расчет материального баланса вакуумной перегонки нефтяных остатков**

Согласно данным исследований Башкирского научно-исследовательского института по переработке нефти (БашНИИ НП) распределение молекулярного состава нефти подчиняется вероятностным закономерностям и распределение компонентов нефти по температурам кипения и другие физические характеристики отвечают нормальному распределению Гаусса [15; 42]. Так как экстраполяцию физических свойств нефти производить сложно, то задача упрощается, если процедуру экстраполяции свести к интерполяции путем проведения обработки (составления таблиц и графиков) отношения свойств выделяемой узкой фракции к соответствующему свойству смеси (остаток + узкая фракция), из которой выделена эта узкая фракция (дистиллят), в зависимости от доли отгона. Тогда при отборе фракции до 100 % (доля отгона равна единице) это отношение будет равно единице.

Возможно также представить экспериментальные данные в виде соотношения свойств дистиллята и остатка в зависимости от доли отбора дистиллята, которое в пределе стремится к единице. При этом на интерполируемом участке отбора устанавливается следующая связь:

$$\frac{x_i^D}{x_i^W} = a_i, \quad (5.4)$$

где  $x_i^D$  — свойство дистиллята на участке интерполяции;  $x_i^W$  — свойство смеси;  $a_i$  — параметр уравнения.

Если аналитическая связь между свойствами дистиллята и остатка отсутствует, то можно применить следующую зависимость:

$$x_i^W - x_i^D = b_i . \quad (5.5)$$

Приведенный метод эффективен в том случае, если относительно легко экспериментально определяются свойства как дистиллята, так и остатка (например, плотность, вязкость и др.)

При определении температур кипения узких масляных и остаточных фракций или, например, показателя преломления этих фракций, определить последний для остаточных фракций невозможно. Поэтому применение такого метода возможно только косвенно.

Целесообразно начинать интерполяцию для характеристик, изменяющихся в небольшом интервале числовых значений, где зависимость можно считать линейной.

Для того чтобы произвести расчет материального баланса разгонки мазута, необходимо определить фракционный состав остатка выше 500 °С. Для этого вначале нужно определить плотность, молекулярную массу и вязкость узких фракций, выкипающих при температуре выше 500 °С. Например, при разгонке нефти по ИТК были получены узкие 10-градусные фракции, выкипающие до 500 °С, и для этих узких фракций определены физико-химические характеристики (плотность, вязкость, коэффициент рефракции, температура застывания, молекулярная масса и др.). Для определения плотности узких фракций, выкипающих при температуре выше 500 °С, следует построить кривую изменения плотности  $p_4^{20}$  узких фракций в зависимости от выхода этих фракций (%). Далее необходимо найти отношение плотности дистиллята I к плотности смеси, из которой выделена эта узкая фракция (I- $X_0$ ). Данные параметры приведены на рис. 5.3.

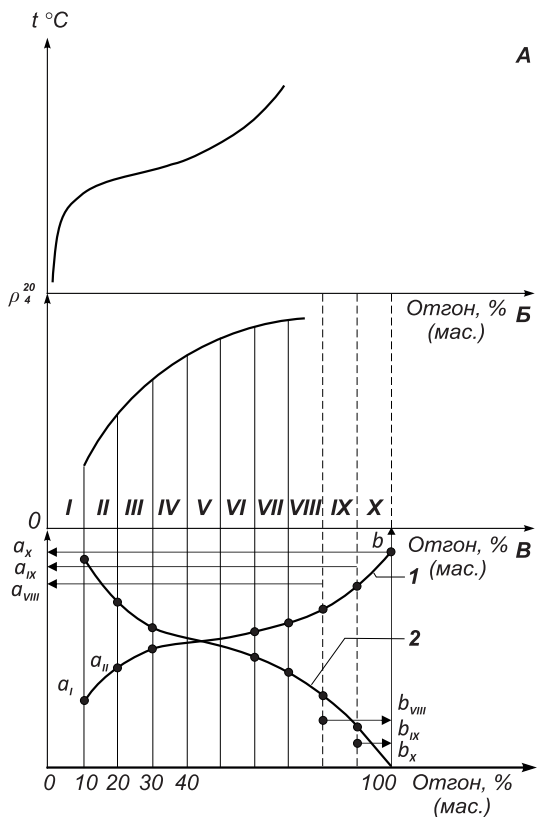


Рис. 5.3. График для определения физико-химических свойств неанализируемой части нефти (нефтяных остатков): А — кривая ИТК исследуемой нефти; Б — зависимость плотности узких фракций исследуемой нефти от доли этих фракций по ИТК; В — зависимость параметров  $a$  (кривая 1) и  $b$  (кривая 2) от доли отгона этих фракций по ИТК; I–X — узкие фракции нефти; VIII–X — неанализируемый остаток нефти

На графике относительной зависимости параметра  $a$  от доли отгона получаем первую точку  $a_1$ . Затем находим отношение плотности дистиллята II к плотности смеси фракций II–X, то есть к остатку, получившемуся после выделения фракции I, и отмечаем вторую точку ( $a_{II}$ ) на кривой 1. Аналогичным образом находим значения отношения плотностей других дистиллятов к плотности соответствующих остатков и отмечаем

полученные точки. Построенная зависимость отношения плотностей при 100 % отгона будет стремиться к единице. Продлеваем полученную кривую до единицы.

По аналогии строим кривую изменения параметра  $b$  — разности плотностей соответствующих остатка и дистиллята от доли отгона. При 100 % отгона кривая параметра  $b$  будет стремиться к нулю. Продлеваем полученную кривую до нуля. Имея значения параметров  $a$  и  $b$  для области VIII–X и решая систему двух уравнений, находим искомые значения плотностей для узких фракций, выкипающих при температуре выше 500 °С, то есть для неанализируемой части нефти.

**Определение молекулярной массы.** Для того чтобы воспользоваться правилом аддитивности при определении молекулярной массы остатка, необходимо знать молекулярную массу всех узких фракций. Для этого следует экстраполировать значения молекулярной массы в области как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных фракций. При этом следует принимать во внимание правило: неизвестное экспериментальное значение температуры начала кипения нефти ниже 30 °С принимают равным иногда температуре кипения изопентана (наиболее легкокипящего углеводорода) при атмосферном давлении, то есть 28 °С (молекулярная масса 72). С учетом этих зависимостей молекулярная масса вычисляется по следующему правилу аддитивности:

$$n_{\text{см}} = \sum_{i=1}^N n_i \quad (5.6)$$

или

$$\frac{g_{\text{см}}}{M_{\text{см}}} = \sum_{i=1}^N \frac{g_i}{M_i}, \quad (5.7)$$

где  $n_{\text{см}}$  и  $n_i$  — число молей смеси и узкой фракции, рассматриваемой как псевдокомпонент;  $N$  — число узких фракций нефти;  $g_{\text{см}}$  и  $g_i$  — количество смеси и узкой фракции;  $M_{\text{см}}$  и  $M_i$  — средняя молекулярная масса смеси и узкой фракции.

Для того чтобы перевести задачу экстраполяции молекулярных масс узких низкомолекулярных фракций нефти в задачу интерполяции, за предельное значение при нулевой доле отгона

от нефти принимаем молекулярную массу изопентана. Определение молекулярных масс фракций, выкипающих при температуре выше 500 °С, аналогично определению плотности этих фракций.

**Определение температуры кипения.** Температуры кипения узких высококипящих фракций нефтяных остатков можно определить:

- при наличии в исходных данных результатов однократного испарения нефти;
- путем прямого вычисления по значению молекулярной массы и плотности по формуле Воинова;
- при интерполяции отношения каких-либо свойств, зависящих от температуры.

**Расчет температуры кипения остаточных фракций по данным однократного испарения нефти.** Неисследованная остаточная часть разбивается на число фракций, равных числу экспериментов  $N$  по однократному испарению, и в соответствии с этим числом записывается такое же число нелинейных уравнений однократного испарения:

$$\sum_{i=1}^{N-n} \frac{\alpha'_i}{1 + e'_j(K_{ij} - 1)} + \sum_{i=N-n+1}^n \frac{\alpha'_i}{1 + e'_j(K_{ij}^* - 1)} = 1, \quad (5.8)$$

где  $N$  — число всех фракций нефти;  $n$  — число однократных испарений;  $j = 1, 2, \dots, N$ ;  $\alpha'_i$  — мольная доля узкой фракции, применяемой как псевдокомпонент;  $e'_j$  — мольная доля отгона;  $K_{ij}$  — константы фазового равновесия как функции температуры однократного испарения  $T_{ij}$ ;  $K_{ij}^*$  — константы фазового равновесия неисследованных фракций с неизвестными температурами компонентов  $T_{ij}^*$  остатка.

Решая систему нелинейных уравнений, находят  $T_{ij}^*$  — неизвестные температуры кипения тяжелых фракций (легче всего это сделать с помощью ЭВМ).

Несколько отличается расчет температуры кипения остаточных фракций по значениям молекулярной массы и плотности. Используя найденные значения молекулярной массы и плотности для неисследованных фракций, вычисляют температуры кипения этих фракций по формуле

$$M = (160 - 5K) - 0,075t_k + 0,000155 \frac{K}{t_k^2}, \quad (5.9)$$

где  $M$  — молекулярная масса;  $t_k$  — температура кипения, °С;  $K$  — характеризующий фактор, рассчитываемый по формуле

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{t_k + 273}}{0,994\rho_4^{20} + 0,093}. \quad (5.10)$$

Проверка этой формулы и рекомендации по ее применению для расчета масляных остаточных фракций проведена в БашНИИНП. Она позволяет получить начальные приближения по температурам кипения. В табл. 5.1 приведены рассчитанные по формуле температуры кипения узких фракций.

Таблица 5.1

### Результаты расчета температур кипения остаточных фракций

Молекулярная масса	Плотность $\rho_4^{20}$	Температура кипения, °С	Число молей
539	0,9461	573	0,004638
776	0,9622	691	0,003220
1282	0,9869	901	0,001950
2591	1,0108	1251	0,000960
5005	1,0313	1695	0,000500
6095	1,0526	1850	0,000410

Примечание. Среднемольная температура равна 809 °С.

**Расчет температур кипения остаточных фракций по данным интерполяции.** Во многих формулах расчета теплопроводности, поверхностного натяжения, мольной рефракции, скорости звука и других показателей используется мольный объем  $\frac{M}{\rho}$

или его обратная величина. В связи с этим в рассматриваемом примере в качестве рассчитываемого параметра для дистиллята и остатка принимается отношение мольного объема дистиллята к мольному объему остатка при температуре кипения дистиллята:

$$\alpha_i = \left( \frac{M_{g_i}}{\rho_{g_i}} \right) / \left( \frac{M_{o_i}}{\rho_{o_i}} \right). \quad (5.11)$$

При этом зависимость плотности от температуры определяется по известной формуле

$$\rho_i = \rho_4^{20} - \alpha(t_i - 20), \quad (5.12)$$

где  $\alpha$  — коэффициент температурного расширения, рассчитываемый по формуле  $\alpha_i = 0,001828 - 0,00132\rho_4^{20}$ .

После подстановки и арифметических вычислений отношение мольных объемов принимает вид

$$\alpha_i = \frac{M_{g_i}}{\rho_{g_i}} \cdot \frac{\rho_{o_i}}{M_{o_i}}. \quad (5.13)$$

Однако эта зависимость не дает точных результатов и ее требуется дорабатывать.

Известно, что вязкость нефти и нефтепродуктов нельзя определить по правилу линейной аддитивности. В связи с этим проводится **определение вязкости узких остаточных фракций** путем применения ряда математических зависимостей нелинейной аддитивности. Например, для обратных величин вязкости (текучести) — такой зависимости:

$$\frac{m+n}{\mu_{\text{см}}} = \frac{m}{\mu_g} + \frac{n}{\mu_o}. \quad (5.14)$$

где  $\mu_{\text{см}}$  — вязкость смеси;  $m, n$  — количество смешиваемых нефтепродуктов бинарной смеси;  $\mu_g, \mu_o$  — вязкости дистиллята и остатка соответственно.

Логарифм вязкости вычисляется по формуле

$$\lg \mu_{\text{см}} = \sum x'_i \lg \mu_i, \quad (5.15)$$

где  $x'_i$  — мольная доля компонента;  $\mu_i$  — вязкость компонента.

Приведенные зависимости могут быть использованы для определения вязкости узких остаточных фракций, а также для **определения содержания серы, температуры застывания, коксуемости и т. д.** Рассмотренный метод расчетного определения

физических характеристик узких остаточных фракций применим практически во всех случаях, если те или иные свойства можно определить экспериментальным или расчетным путем как для дистиллята, так и для остатка в пределах возможности экспериментальных методик. Например, коэффициент преломления  $n_D^{20}$  для дистиллята может быть определен экспериментально, а для остатка рассчитан по известным значениям молекулярной массы  $M$ , температуры кипения  $t_k$  и плотности  $\rho_4^{20}$ :

$$M = 1,9778 + 0,00192t_k + \lg(n_D^{20} - \rho_4^{20}). \quad (5.16)$$

После этого определение коэффициента преломления узких фракций остатка осуществляется по аналогии, например, с определением плотности. Рассматриваемая методика позволяет определять одни и те же физические характеристики — например, содержание серы, коксуемость, температуру застывания, вспышки и др. — как для дистиллятов, так и для остатков. Однако рассчитанные значения физических характеристик и узких дистиллятных и остаточных фракций необходимо корректировать по средним показателям для данной нефти с учетом следующих факторов:

- вычисленные значения плотности узких остаточных фракций — по плотности нефти;
- вычисленные значения молекулярной массы узких остаточных фракций — по молекулярной массе нефти;
- вычисленные значения температуры кипения узких остаточных фракций — по данным однократного испарения нефти;
- вычисленные значения вязкости тяжелых остаточных фракций — по вязкости остатка.

## 5.5. Расчет материального баланса вакуумной разгонки мазута

Для расчета состава и баланса продуктовых масляных фракций разгонки мазута необходимо знать требования к их фракционному составу. Единых требований пока нет, так как нефти различных месторождений различаются по составу. В связи с этим

рекомендуется для расчета материального баланса вакуумной разгонки мазута брать за основу узкую (10–20-градусную) фракцию, вязкость которой равна требуемому значению вязкости всей масляной фракции и принимается равной этой узкой фракции в 50 %-й точке выкипания масляной фракции [11; 15; 50].

При условии отбора в соответствии с приведенными данными расчет состава первой масляной фракции аналогичен расчету состава продуктов разгонки светлых фракций, например дизельного топлива (при использовании параболической аппроксимации). Результаты расчета таким методом показывают, что для выдерживания требований к 50 %-й точке выкипания первой маловязкой фракции необходимо отводить небольшое количество (0,15 % в пересчете на нефть) промежуточной фракции (фракции менее 360 °С) между дизельным топливом и первой маловязкой масляной фракцией.

Используя последовательный аппроксимационный метод расчета других фракций, вычисляют составы этих фракций в соответствии с требованиями (кроме состава высоковязкой фракции). Требования к высоковязкой фракции по температуре выкипания 95 % и значению вязкости этой фракции выдержаны быть не могут, так как пределы значений вязкости этой фракции соответствуют значениям вязкости узких фракций выше 500 °С, то есть выше 95 %-й точки выкипания.

Так как основное требование к масляным фракциям предъявляется по значению вязкости, то для того чтобы получить из данной нефти высоковязкую фракцию вязкостью 12–18 мм<sup>2</sup>/с, необходимо повысить температуру конца кипения масла до 530 °С.

Таким образом, расчеты баланса вакуумной разгонки мазута по указанному методу показывают, что отбор масляных фракций зависит как от состава сырья, так и от требуемого ассортимента. Так, для выдерживания требований по фракционному составу первой маловязкой фракции при отборе летнего дизельного топлива необходимо выводить промежуточную фракцию < 350 °С в количестве 0,15 % на нефть. При отборе зимнего дизельного топлива в атмосферной колонне и первой маловязкой масляной фракции в вакуумной колонне отбор фракции < 350 °С будет еще больше — 0,6 % на нефть.

---

## Глава 6

# Стабилизация нефти и подготовка ее к переработке

### 6.1. Общие требования к нефти, применяемой к переработке

В связи с тем что добываемая из скважин продукция является смесью нефти, растворенного в ней газа (от 10 до 300  $\text{м}^3$  на 1 т нефти), пластовой воды (от 4 до 90 % объема нефти) с минеральными солями (до 10 г/л) в виде эмульсии и механических примесей (до 1 % объема нефти), состоящей из частичек породы, кристаллов солей, окалина, необходимо доведение качества нефти до требований стандарта. В настоящее время применяется значительное количество разнообразных систем сбора и подготовки нефти, газа и воды к переработке в зависимости от качества нефти, климатических и топографических условий. Одна из схем подготовки нефти к переработке приведена на рис. 6.1 [5; 11; 15].

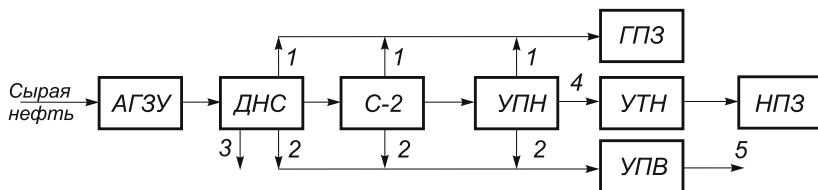


Рис. 6.1. Схема сбора и подготовки нефти на промыслах

От группы скважин сырая нефть поступает на несколько автоматизированных групповых замерных установок (АГЗУ), на которых замеряется дебит каждой скважины. Затем сырая нефть

по сборному коллектору поступает на дожимную насосную станцию (ДНС), где происходит отделение от нефти газа — первая ступень сепарации (1), отделение механических примесей (3) и предварительное отделение воды (2). После отделения основного количества газа нефть с пластовой водой и остатками газа поступает в сепараторы второй ступени (С-2), где отделяются бо́льшая часть воды и часть газа, а водонефтяная эмульсия направляется в электродегидраторы установки подготовки нефти (УПН).

В дегидраторах при температуре около 120 °С и в присутствии деэмульгаторов снижается содержание воды до 1 %, минеральных солей — до 20–300 мл/л и выделяется газ третьей ступени сепарации. Стабильная нефть (4) поступает на установку товарной нефти (УТН) и далее по магистральному нефтепроводу направляется на НПЗ. Вода из УПН и емкостей предварительного сбора воды передается в установку подготовки воды (УПВ), откуда она используется для закачки в пласт (5). Газы, выделяющиеся в сепараторах, поступают по трубопроводу на газоперерабатывающий завод (ГПЗ) для разделения.

## **6.2. Стабилизация нефти и газового конденсата**

Система сбора нефти и газа организуется таким образом, чтобы попутные газы были отделены полностью от нефти и использованы [11; 15]. На системах сбора предусматриваются отделение попутного газа от нефти методом сепарации и передача газа и нефти на перерабатывающие заводы. Принцип действия сепарационных установок основан на изменении фазовых соотношений газоконденсатных систем при изменении параметров системы, то есть это процесс извлечения легких углеводородов многократным или однократным испарением при снижении давления в сепараторах различного давления гравитационным методом. В нефти остается в растворенном состоянии до 1,5–2,0 % углеводородов  $C_1$ – $C_4$ .

Для более полного извлечения легких фракций нефть направляют на специальные стабилизационные установки,

в составе которых есть ректификационные колонны и на которых от нефти отделяют конденсат. Обычно газ отделяют от нефти в две или три ступени под небольшим давлением или при разрежении: первая ступень — при 0,7–0,4 МПа; вторая — при 0,27–0,35 МПа; третья — при 0,1–0,2 МПа. Сепараторы для отделения от газа капель жидкости оборудованы фильтрами грубой и тонкой очистки из колец Рашига, металлической стружки, проволочной сетки и др. [15; 24]. Однако даже при трехступенчатой сепарации полного отделения газа от нефти не достигается. Изменение состава газа при сепарации приведено в табл. 6.1.

Таблица 6.1

**Изменение состава газа Самотлорского месторождения  
после сепарации, %**

Ступень сепарации	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Первая	0,84	1,3	62,69	8,07	14,00	8,75	2,82	1,57	0,688
Вторая	0,88	0,3	48,15	11,77	21,22	12,35	3,65	1,67	0,867
Третья	0,82	0,1	21,06	13,84	33,87	21,13	6,36	2,88	1,009

Состав отсепарированного газа в зависимости от давления меняется следующим образом: при увеличении давления в газе уменьшается содержание пропана, бутана и высших углеводородов. На унос углеводородов с газом влияет также расход нефти в сепараторах, особенно при сепарации в вертикальных гравитационных сепараторах. Увеличение расхода нефти приводит к резкому возрастанию уноса газа вместе с нефтью. Значительное влияние на выделение газа из нефти оказывают центробежные силы, возникающие при тангенциальном вводе газонефтяного потока в сепаратор.

В промышленности широкое применение нашла конструкция сепаратора, состоящего из центробежного разделителя и буферной емкости, — гидроциклона. На нефтяных промыслах используются газонефтяные сепараторы двух типов — двух- и трехфазные. В последнем наряду с газом отделяется и вода. Однако получить абсолютно стабильную нефть с помощью таких сепараторов невозможно. Радикальным решением извлечения легких углеводородов из нефти является стабилизация с использованием

ректификационных колонн, располагающихся после сепараторов (одноступенчатая или двухступенчатая установка) с использованием после колонны одного или двух сепараторов. Качество стабилизации нефти при таком способе приводится в табл. 6.2.

Таблица 6.2

**Содержание легких фракций в нефти  
до и после стабилизации, об. %**

Период	Углеводород						
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7+</sub>
До стабилизации	0,6	2,3	2,7	2,3	3,6	7,0	81,5
После стабилизации	—	—	Следы	2,0	4,2	7,4	86,4

В результате стабилизации нефти получают широкую фракцию легких углеводородов от метана до гептана, состав которой определяется качеством стабилизируемой нефти и методами ее стабилизации.

В последние годы в связи с увеличением добычи нефти и качества ее подготовки появилась необходимость стабилизации выделяемого в процессе подготовки нефти конденсата. Для этого проводится многоступенчатая дегазация (как резервный вариант). Применение ректификационных колонн позволило не только повысить качество стабилизации нефти, но и снизить затраты и решить вопрос транспортировки газа и конденсата.

Средние составы потоков установки стабилизации одного из ГПЗ приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

**Средний состав и количество потоков  
установки стабилизации конденсата, %**

Поток	Содержание						Выход
	N <sub>2</sub> + C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	
Нестабильный бензин	2,62	5,97	12,70	13,17	2,11	63,43	100*
Газ сепарации	53,17	27,65	13,47	4,40	1,09	0,20	2,17
Газ стабилизации	16,92	59,43	20,55	2,78	0,32	—	8,67
Широкие фракции легких углеводородов	—	1,42	44,97	53,91	0,70	—	18,57
Стабильный конденсат	—	0,01	0,06	2,39	1,71	95,83	69,11

\* Потери 1,48 %.

Схема установки стабилизации конденсата приведена на рис. 6.2.

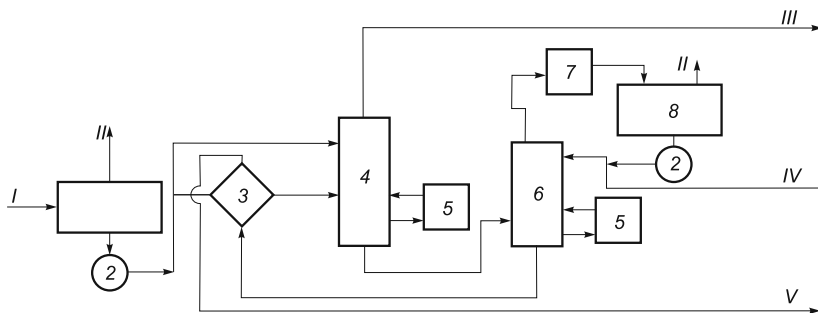


Рис. 6.2. Схема установки стабилизации конденсата:  
 1 — сепаратор-разделитель; 2 — насосы; 3 — рекуперативный теплообменник; 4 — колонна-деэтанализатор; 5 — печи;  
 6 — колонна-дебутанизатор; 7 — воздушный холодильник;  
 8 — сепаратор; I — нестабильный конденсат; II — газ дегазации;  
 III — этановая фракция; IV — широкая фракция;  
 V — стабильный конденсат

К недостаткам предлагаемой схемы относятся:

- низкая степень извлечения пропана (75 %) из нестабильного концентрата;
- жесткая зависимость работы установки стабилизации конденсата от показателей установки комплексной подготовки газа;
- возможное пенообразование при использовании большой газонасыщенности конденсата.

### 6.3. Свойство эмульсий и методы их стабилизации и разрушения

Нефти в зависимости от их химического состава и условий добычи содержат различные примеси неорганических соединений (сера, различные соли и некоторые металлы) [5; 15; 46]. При добыче нефть в значительной степени обводняется. На месторождении содержание примесей и воды в нефти снижается в зависимости от ее группы. Нормативы разделения нефти по группам приведены в табл. 6.4.

**Нормативы содержания примесей в нефти  
в зависимости от группы**

Показатель	Группа			
	I	II	III	IV
Содержание хлоридов, мг/л, не более	40	300	1800	3000
Содержание воды, %, не более	0,2	1,0	1,0	1,0
Содержание механических примесей, %, не более	0,05	0,05	0,05	0,05

Для получения качественных продуктов необходимо проводить очистку нефти перед ее разгонкой на фракции и нефтепродукты. Нефть и вода нерастворимы друг в друге, они образуют эмульсию, которая перерабатывается на отдельной установке.

**6.4. Технологии обезвоживания  
и обессоливания нефти**

Обезвоживание и обессоливание производится на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ), в которых применяются аппараты-электродегидраторы, работающие при высоком напряжении (33–44 кВ) [15; 46]. Схема процесса обессоливания, применяемого на НПЗ, приведена на рис. 6.3.

В блоке электрообессоливания находятся четыре зоны обессоливания. В первой зоне происходит интенсивное смешивание нефти со свежей промывной водой и деэмульгатором до такого дисперсного состояния капель, как и у пластовой. Для повышения интенсивности смешивания воды и нефти применяются смесители двух типов: эжекторы и смесительные клапаны. В качестве промывной воды применяются речная вода, содержащая солей не более 1 мг/л, или технологический конденсат.

Во второй зоне производится отстой наиболее крупных капель образовавшейся эмульсии, в третьей зоне под действием электрического поля интенсифицируются процессы столкновения и слияния мелких капель нефти. В четвертой зоне происходит

дополнительный отстой капель нефти, выведенных из второй зоны поднимающимся потоком. Для обессоливания применяются электрогидраторы различной конструкции: вертикальные объемом 30 м<sup>3</sup>; шаровые ЭДШ-600 объемом 600 м<sup>3</sup> (в составе ЭЛОУ) и мощностью 300 м<sup>3</sup>/ч; горизонтальные типа 2ЭГ-160 объемом 160 м<sup>3</sup> (в составе ЭЛОУ) и мощностью 225 м<sup>3</sup>/ч.

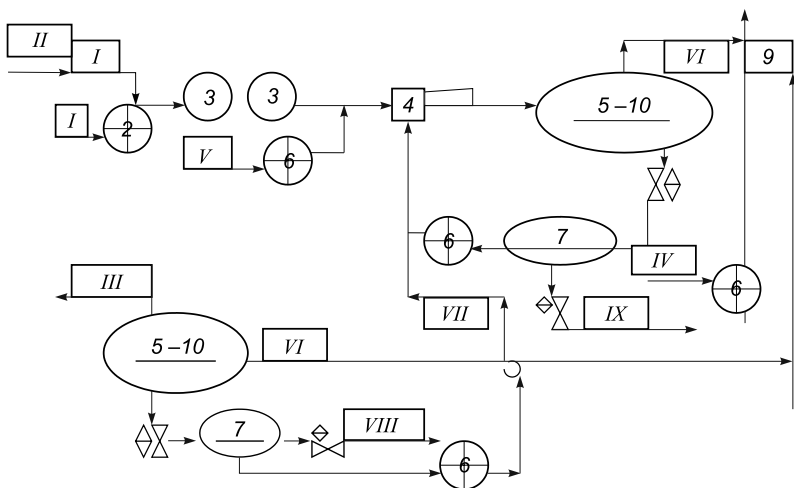


Рис. 6.3. Принципиальная схема электрообессоливающей установки: 1 — насос-дозатор; 2, 6 — насосы; 3 — теплообменник; 4 — эжекторный смеситель; 5, 11 — электродегидраторы; 7 — отстойники; 8 — автоматический клапан; 9 — диафрагмовый смеситель; 10 — электроды; I — сырая нефть; II — деэмульгатор; III — обессоленная нефть; IV — чистая вода; V — раствор щелочи; VI — частично обессоленная нефть; VII — циркулирующая вода; VIII — эмульсия нефти в воде; IX — вода в канализацию

Схема горизонтального электродегидрататора приведена на рис. 6.4. Технология обезвоживания и обессоливания на ЭЛОУ включает несколько стадий. Нефть с добавкой деэмульгатора подается насосом на теплообменник, где она подогревается до 110–120 °С, после чего в нее добавляют щелочь (до pH = 7), отстоявшуюся воду (отводится с электродегидрататора) и свежую воду в количестве 5–10 % объема нефти. Нефть из электродегидрататора первой ступени подается в электродегидрататор второй ступени для окончательного обессоливания, после чего поступает на перегонку.

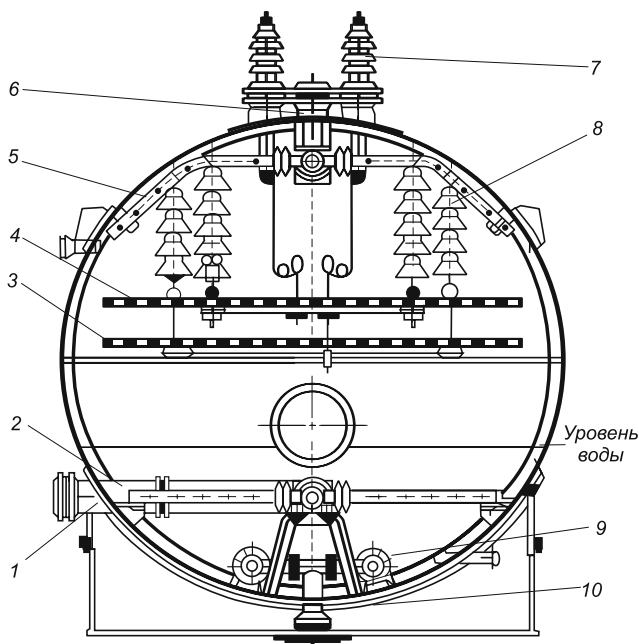


Рис. 6.4. Горизонтальный электродегидратор: 1 — штуцер ввода сырья; 2 — нижний распределитель; 3 — нижний электрод; 4 — верхний электрод; 5 — верхний сборник обессоленной нефти; 6 — штуцер ввода обессоленной нефти; 7 — штуцер проходного изолятора; 8 — подвесной изолятор; 9 — дренажный коллектор; 10 — штуцер ввода соленой воды

Все сточные воды, содержащие неорганические соли и загрязнения, должны выпариваться на специальных установках термического обезвоживания стоков (УТОС) до сухого остатка. Полученный водный дистиллят используется для промывки нефти на ЭЛОУ, а твердый остаток пока не нашел применения и подвергается захоронению. Остаточное содержание солей в нефти составляет 3–5 мг/л.



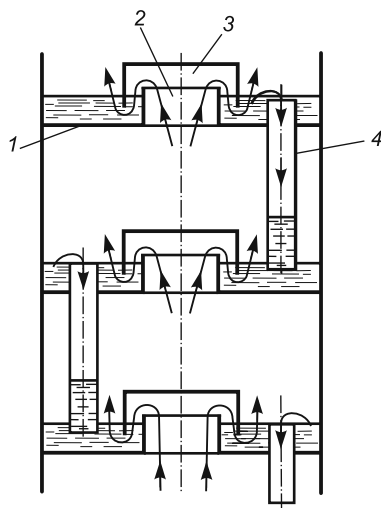


Рис. 7.2. Схема колонны с колпачковыми тарелками:  
1 — тарелка; 2 — патрубная труба; 3 — колпачок; 4 — перелив

Основной особенностью тарельчатых колонн является ступенчатый характер осуществляемых в них процессов, так как газ и жидкость последовательно вступают в контакт на отдельных тарелках (стадиях) аппарата.

В колпачковых тарелках газ барботируется через жидкость, выходя из прорезей колпачков, расположенных на каждой тарелке. В прорезях газ дробится на мелкие струйки, которые поднимаются вверх и, проходя через слой жидкости на тарелке, сливаются друг с другом. Газ проходит по патрубкам 2 в пространство под колпачками и, выходя через отверстия между зубцами или через прорези в колпачках, барботируется через слой жидкости. Чтобы газ не попадал в переливные трубы и не препятствовал, таким образом, нормальному перетоку жидкости с тарелки на тарелку, нижние концы переливных труб опущены ниже уровня жидкости. Благодаря этому создается гидрозатвор, предотвращающий прохождение газа через переливные трубы.

По конструкции различают круглые (рис. 7.3, а) и прямоугольные (рис. 7.3, б) колпачки. Круглые колпачки имеют

диаметр 80–100 мм, при работе с загрязненными жидкостями — до 200–300 мм. Ширина прямоугольных (туннельных) колпачков 70–150 мм.

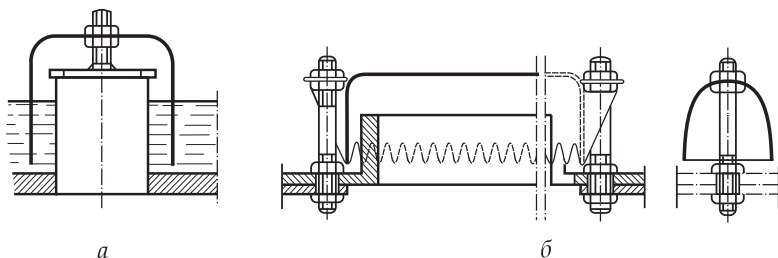


Рис 7.3. Устройство колпачков: *a* — круглого; *б* — прямоугольного

*Ситчатые тарелки* (рис. 7.4) имеют отверстия (1) диаметром 2–5 мм. Газ проходит через отверстия и барботируется через слой жидкости на тарелке. При нормальной работе колонны жидкость не протекает через отверстия, так как она поддерживается снизу давлением газа. Высота слоя жидкости на тарелке 25–30 мм, она определяется положением верхних концов переливных труб (2).

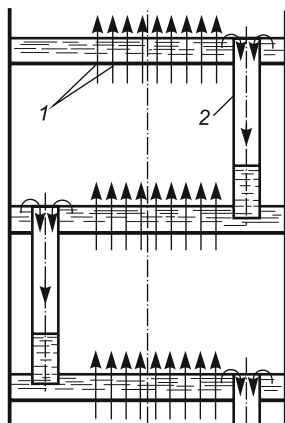


Рис. 7. 4. Схема ситчатой тарелки

Ситчатые колонны отличаются простотой устройства и высокой эффективностью. Основной их недостаток заключается

в том, что они удовлетворительно работают лишь в ограниченном диапазоне нагрузок.

Применяемые в нефте- и газопереработке ректификационные колонны подразделяются также по назначению, числу получаемых дистиллятов, уровню давления в колоннах, способу организации контакта парогазовой и жидкой фаз.

По назначению колонны могут быть:

- для атмосферной и вакуумной перегонки нефти и мазута;
- вторичной перегонки бензина;
- стабилизации нефти, газоконденсата, нестабильных бензинов;
- фракционирования нефтяных и природных газов.

По числу получаемых дистиллятов колонны могут быть:

- простыми, то есть без вывода боковых потоков (это колонны стабилизации, вторичной перегонки бензина и дизельного топлива);
- сложными (основные атмосферные и вакуумные колонны — установки АВТ (атмосферно-вакуумные трубчатые) с выводом боковых погонов).

По уровню давления в колоннах они делятся:

- на атмосферные колонны перегонки нефти, в которых избыточное давление не превышает 0,02–0,03 МПа;
- вакуумные колонны перегонки мазута, в которых остаточное давление составляет 10–80 мм рт. ст. (1,3–10,6 кПа);
- колонны, работающие под давлением до 2 МПа (колонны стабилизации бензина);
- газофракционирующие установки (ГФУ).

По способу организации контакта парафазовой и жидкой фаз колонны могут быть:

- тарельчатыми, в которых контакт происходит в процессе барботажа пара через слой жидкости на специальных тарелках;
- насадочными, в которых контакт происходит в пленочном режиме на поверхности регулярной или нерегулярной насадки;
- роторными, в которых контакт происходит в пленке между коническими неподвижными тарелками и подвижными, вращающимися на центральном валу колонны.

По типу применяемых контактных устройств наибольшее применение нашли тарельчатые и насадочные ректификационные колонны.

## 7.2. Контактные устройства

Для смешения неравновесного пара и жидкости в колоннах применяется несколько сотен конструкций контактных устройств, различающихся по областям применения, конструкции и технико-экономическим показателям [10; 50]. К контактным устройствам предъявляются следующие требования:

- широкий диапазон рабочих нагрузок по пару и жидкости, не допускающий снижения эффективности и захлебывания при расчетной нагрузке;
- высокий КПД для тарелок и низкая ВЭТТ (высота, эквивалентная теоретической тарелке) для насадок (обычно КПД тарелок вакуумных колонн составляет 30–40 %, атмосферных колонн — 60–80 %);
- низкое гидравлическое сопротивление (в вакуумных колоннах — 1–2 мм рт. ст., или 133,3–266,6 Па; в атмосферных колонах — 6–10 мм рт. ст., или 0,8–1,3 кПа; ВЭТТ — около 0,4–0,6 м);
- равномерность барботажа по всей площадке тарелки (для колонн диаметром 5–10 м допускается разность высот по диаметру не более 3 мм, а градиент уровня жидкости зависит от плотности орошения тарелки — часового объема жидкости, отнесенного к длине сливной перегородки, — не более  $50 \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$ , допустимый градиент жидкости составляет 1–2 мм на 1 м длины полотна тарелки);
- возможность работы в загрязненных средах;
- низкая металлоемкость, простота конструкции, изготовления, монтажа и ремонта.

По своему устройству тарелки могут быть трех типов: однопоточные, двухпоточные и четырехпоточные.

Применяются три типа контактных устройств [11; 15]:

1) тарельчатые (противоточные — решетчатые, трубчатые, дырчатые, волнистые и др.; прямооточные — вихревые, центробежные и др.);

2) роторные (перекрестноточные — ситчатые с отбойниками, колпачковые с круглыми и шестигранными колпачками, S-образные клапанные, клапанные с балластом, S-образные с клапаном, эжекционные; перекрестно-прямоточные — струйные, струйные с отбойниками, клапанные с капсульными, дисковыми, пластинчатыми клапанами, жалюзийно-клапанные и комбинированные колпачково-клапанные и др.);

3) насадочные (тарельчатые — кольца Рашига, Палля, Лесинга, Берля, Инталлок; ситчатые — Глитча, Зульцера, Гудлоу, Стендмана, пакетные, рукавные и др.).

Противоточные тарелки характеризуются высокими жидкостными нагрузками, малой металлоемкостью, простотой конструкции и монтажа. В то же время они имеют узкий диапазон устойчивой работы, низкую эффективность и неравномерное распределение жидкости по сечению колонны большого диаметра. Прямоточные тарелки отличаются повышенной производительностью, высоким гидравлическим сопротивлением при умеренной эффективности, сложностью изготовления и монтажа. Такие тарелки применяются для разделения смесей при высоком давлении.

Наибольшее применение нашли перечисленные выше перекрестноточные тарелки. Они (за исключением ситчатых) характеризуются большим временем пребывания жидкости по сравнению с другими тарелками, лучшей организацией барботажа и высокой эффективностью. К достоинствам колпачковых тарелок относится наличие постоянного слоя жидкости на тарелках и отсутствие провала жидкости. Недостатками таких тарелок являются небольшой диапазон эффективной работы, повышенная металлоемкость, сложность изготовления и монтажа.

Клапанные тарелки с регулируемым свободным сечением для паров применяются для увеличения диапазона паровых нагрузок и наиболее эффективно работают с применением балласта. Такие тарелки характеризуются низким гидравлическим сопротивлением (133,3–266,6 Па, или 1–2 мм рт. ст.)

при средней эффективности и применяются в основном в вакуумных колоннах. Общим недостатком таких тарелок является застревание части клапанов в одном положении либо их вылет из отверстий полотна тарелки при резком повышении паровой нагрузки.

Достоинствами вихревых тарелок являются небольшое межтарельное расстояние и малый унос жидкости, а недостатками — сложность конструкции и высокое гидравлическое сопротивление.

В нефтехимии широко применяются насадочные контактные устройства. Они разнообразны по конструкции и обычно дороже тарельчатых, могут быть регулярными и нерегулярными. Изготавливаются из фарфора, керамики, нержавеющей стали, дерева и других материалов. Основные насадочные элементы приведены на рис. 7.5.

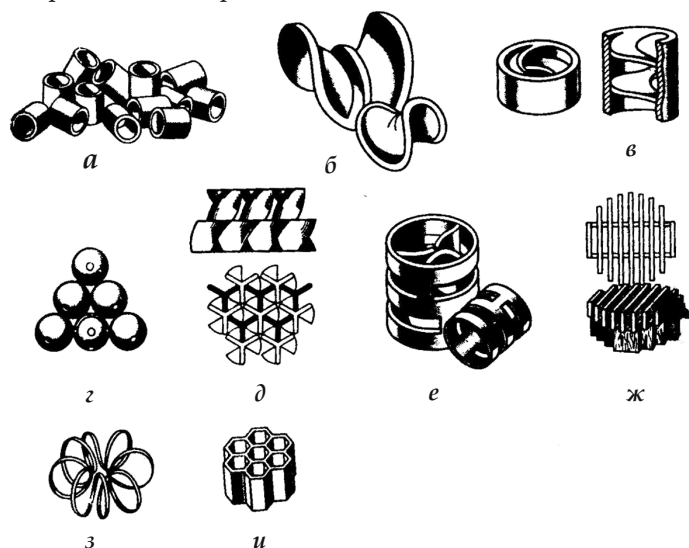


Рис. 7.5. Образцы насадочных элементов: *а* — кольца Рашига; *б* — седла Берля; *в* — кольца с перегородками; *г* — шары; *д* — пропеллерная насадка; *е* — кольца Палля; *ж* — хордовая насадка; *з* — спирали; *и* — керамические блоки

По основным параметрам регулярные насадки существенно превосходят нерегулярные. Характеристика некоторых из них приведена в табл. 7.1.

**Характеристика насадок различных типов**

Тип насадки	Производительность	Эффективность	ВЭТТ*
Кольца Рашига (25 мм)	1	1	1
Кольца Палля (25 мм)	1,4–1,5	1,0–1,3	0,7–0,8
Седла Берля	1,1–1,3	1,1	0,6–0,7
Насадка Инталлокс	1,2–1,4	1,3	0,45–0,5
Насадка Гудлоу	1,1–1,2	3,5	0,13
Насадка Зульцера	1,8–20	2,5	0,25–0,45

\* Высота слоя насадки, эквивалентная одной теоретической тарелке.

Любая насадка эффективно работает только при равномерном распределении жидкости по ее поверхности. Широкое применение нашло распыление жидкости на насадке. Нерегулярные насадки применяются в колоннах небольшого диаметра (до 2 м), их укладывают слоями высотой не более 2,5–3 м; жидкость перераспределяют между слоями с помощью специальных устройств. В вакуумных колоннах используются регулярные насадки, обладающие минимальным гидравлическим сопротивлением на одну теоретическую тарелку (133,3–266,6 Па, или 1–2 мм рт. ст.).

К достоинствам перекрестноточных насадок относится возможность подбора оптимального соотношения жидкостной и паровой нагрузки в слое насадок путем изменения толщины (плотности жидкостного орошения) и высоты (скорости паров) пакетов.

**7.3. Основные технологические узлы колонны**

К таким узлам относятся узел ввода сырья в колонну, каплеуловители, узлы ввода и распределения орошения, узлы вывода жидких боковых потоков из колонны и низа колонны.

**Узел ввода сырья** предназначен для безударного ввода парожидкостного потока в колонну, отделения паровой фазы от жидкой и направления их в укрепляющую и отгонную

секции. В зависимости от назначения получаемых продуктов, состава сырья и условий ректификации применяются четыре различных конструкции ввода сырья в колонны. Особенно важное значение имеет узел ввода сырья в вакуумные колонны АВТ, так как скорость парожидкостного потока на выходе из патрубка доходит до 100 м/с, диаметры укрепляющей и отгонной частей колонны различаются в два и более раз и требуется равномерно распределять поток паров по сечению колонны диаметром 8–10 м.

**Каплеуловитель (каплеотбойник)** предназначен для улавливания из паров механически унесенных мелких капель жидкости. Выше ввода сырья каплеуловители устанавливаются в колоннах, где недопустим занос тяжелой жидкости (вакуумные колонны АВТ, установки каталитического и термического крекинга-висбрекинга, замедленного коксования). Простейший каплеуловитель изготавливают в виде пакета из уголков  $50 \times 50$ , между которыми остаются щели шириной 10–15 см. Наиболее распространены сетчатые каплеуловители (рукавный пакет толщиной 100–120 мм, установленный под углом  $60^\circ\text{C}$ ).

**Узлы ввода жидких потоков в колонны АВТ** предназначены для подачи холодного орошения. Общим для всех устройств является то, что поток жидкости извне вводится в сливной карман тарелки и, смешиваясь с рабочим внутренним потоком жидкости, попадает на нижележащую тарелку. На верхнюю тарелку вводится острое (испаряющееся), а на промежуточные тарелки — циркуляционное орошение.

**Узлы вывода жидкости из колонны** также бывают различной конструкции в зависимости от типа колонн и качества продукта. Флегма выводится из сливного кармана тарелки. Если тарелка односливная, то жидкость выводится через обычный патрубок в корпусе колонны, а если двухсливная, то сливные карманы соединяются внутри колонны. Если жидкость отводится насосом (циркуляционное орошение), то для стабилизации работы в кармане или на тарелке устанавливаются датчики уровня.

**Низ отгонной части колонны** выполняет две функции — эвапорационного пространства для горячей струи

и аккумулятора жидкости для стабильной работы откачивающего остаток насоса, регулируемого уровнемером. Перегретый пар выводится через маточник под нижнюю тарелку колонны или через эжектор-испаритель в сливной карман нижней тарелки. Иногда низ отгонной части разделен на две части. В верхнюю часть подается водяной пар, стабильный уровень жидкости в ней поддерживается гидрозатвором.

#### 7.4. Материальный и тепловой баланс ректификационной колонны

**Температурный режим ректификационной колонны.** Для определения температурного режима колонны необходимо иметь лабораторные данные по фракционному составу всех потоков, входящих и выходящих из нее. На основании этих данных строятся кривые ИТК, полученные методом постепенного испарения. Затем кривые ИТК перестраиваются в кривые однократного испарения (ОИ), так как именно этот метод применяется в промышленности [10; 15].

Существует несколько графических методов построения кривых ОИ. Например, определяют тангенс угла наклона кривой ИТК, по этой кривой находят температуру 50 %-го отгона и по этим данным строят кривую ОИ (метод Обрядчикова и Смидовича). Применяется также метод Нельсона — Харви, основой которого является определение величины тангенсов углов наклона кривых ИТК и ОИ.

Температуру выхода верхнего погона можно рассчитать по уравнению

$$\sum_{i=1}^n \frac{x'_i}{K_i} = 1, \quad (7.1)$$

где  $x'_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента дистиллята;  $K_i$  — константа фазового равновесия  $i$ -го компонента при давлении в колонне до 0,4 МПа.

Константа  $K_i$  рассчитывается по уравнению

$$K_i = \frac{P_i}{P_o}, \quad (7.2)$$

а при более высоком давлении определяется с учетом неидеальности (летучести) компонентов смеси:

$$K_i = \frac{f_i}{f_D} = \frac{\xi_i P_i}{\xi_D P_o}, \quad (7.3)$$

где  $f_i$  и  $f_D$  — летучести  $i$ -го компонента и смеси паров верха колонны;  $\xi_i$  и  $\xi_o$  — коэффициент летучести компонентов и смеси компонентов паровой фазы при давлении и температуре верха колонны соответственно;  $P_i$  — давление паров компонентов при температуре верха;  $P_o$  — общее давление верха колонны.

При подаче тепла в низ колонны циркулирующим через нагреватель или печь нижним продуктом температура низа колонны определяется по началу однократного испарения продукта, уходящего с низа колонны, решением уравнения

$$\sum_{j=1}^m y'_j K_j = 1, \quad (7.4)$$

где  $y'_j$  — мольная доля  $i$ -го компонента в паровой фазе, равновесная компоненту  $x'_j$  в продукте, уходящем с низа колонны;  $m$  — число компонентов в остатке.

**Материальный баланс колонны** рассчитывается для установления режима работы по следующим уравнениям:

$$F = D + W, \quad F_{x_f} = D_{y_D} + W_{x_w} \quad \text{и} \quad \frac{D}{F} = \frac{x_f - x_w}{y_D - x_w}, \quad (7.5)$$

где  $F$  и  $x_f$  — количество сырья и концентрация в нем низкокипящего компонента (НКК);  $D$  и  $y_D$  — количество дистиллята (ректификата) и концентрация в нем НКК;  $W$  и  $x_w$  — количество остатка снизу колонны и концентрация в нем НКК.

**Тепловой баланс колонны** рассчитывают по следующему уравнению:

$$Q_F = Q_d + Q_B = Q_D + Q_W, \quad (7.6)$$

где  $Q_F$  — поток сырья;  $Q_d$  — верхнее орошение;  $Q_B$  — пары из кипятильника;  $Q_D$  — дистиллят;  $Q_W$  — остаток.

$$\begin{aligned} F[eq_{t_F}^{\text{II}} + (1-e)q_{t_F}^{\text{ж}}] + q_d^{\text{ж}}G_d + q_B^{\text{II}}G_B = \\ = q_D^{\text{II}}(D + G_d) + q_W^{\text{ж}}(W + G_B), \end{aligned} \quad (7.7)$$

где  $F$  — количество сырья, поступившего в колонну, кг/ч;  $e$  — массовая доля отгона (доля сырья в паровой фазе при температуре  $t_F$ );  $q_{t_F}^{\text{II}}$  — энтальпия паров, входящих в колонну при температуре  $t_F$ , кДж/кг;  $(1-e)$  — доля жидкой фазы сырья;  $q_{t_F}^{\text{ж}}$  — энтальпия жидкости при температуре  $t_F$ , кДж/кг;  $q_d^{\text{ж}}$  — энтальпия потока орошения при температуре ввода орошения  $t_d$ , кДж/кг;  $G_d$  — количество орошения, кг/ч;  $q_B^{\text{II}}$  — энтальпия потока паров, вводимых в низ колонны («горячая струя», водяной пар, пары из ребойлера и т. д.) при температуре  $t_B$ , кДж/г;  $G_B$  — количество паров, вводимых в низ колонны, кг/ч;  $q_D^{\text{II}}$  — энтальпия паров дистиллята при температуре верха колонны  $t_D$ , кДж/кг;  $q_W^{\text{ж}}$  — энтальпия жидкого остатка при температуре низа колонны  $t_W$ , кДж/кг.

По этому уравнению по заданному  $Q_D$  можно найти  $Q_B$  и наоборот. Если колонна работает без кипятильника, то  $Q_B = 0$ . Нормальная работа технологического аппарата и колонны, в частности, обеспечивается равенством подводимого и отводимого тепла, то есть  $Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$ .

Расход циркуляционного орошения ( $G_{\text{цо}}$ ) определяется по уравнению

$$G_{\text{цо}} = \frac{\Delta Q}{q_{t_1}^{\text{ж}} - q_{t_2}^{\text{ж}}}, \quad (7.8)$$

где  $q_{t_1}^{\text{ж}}$ ,  $q_{t_2}^{\text{ж}}$  — энтальпия циркуляционного орошения при температурах выхода и входа в колонну соответственно.

В тепловом балансе колонны следует учитывать тепло, вносимое в низ колоны для создания восходящего потока паров и регулирования качества остатка, выводимого с низа колонны.

## 7.5. Определение основных размеров колонны

Высоту колонны  $H_k$  находят как сумму высот составляющих ее частей: концентрационной и отгонной ( $h_k$  и  $h_o$  соответственно), эвапорационного пространства ( $h_э$ ), а также высоты над верхней и под нижней тарелками ( $h_в$  и  $h_n$  соответственно) [10; 15; 50]:

$$H_k = h_k + h_o + h_э + h_в + h_n. \quad (7.9)$$

Высота частей, занятых тарелками ( $h_k$  и  $h_o$ ), определяется числом тарелок  $n$  и расстоянием между ними ( $h_ч$ ). Требуемое количество тарелок зависит от ряда параметров: разности температур кипения разделяемых компонентов смеси (коэффициенты относительной летучести), необходимой четкости погоноразделения, то есть от состава получаемых фракций и состава флегмового числа, то есть от кратности орошения ректификату.

Обычно в верхней концентрационной части колонны требуется 32–42 тарелки, в нижней отгонной части — 4–6, в отпарных колоннах — 4–5 тарелок. Высота  $h_э$  обычно принимается не менее  $2h_ч$  (1,5–2 м), а  $h_в = 0,5D_k + h_ч$ .

Высота  $h_n$  принимается из условия обеспечения 5–10-минутного запаса жидкого осадка и рассчитывается по уравнению

$$h_n = \frac{10G_{\text{ост}}}{\rho_{\text{ост}}^{t_H}}, \quad (7.10)$$

где  $G_{\text{ост}}$  — расход жидкого остатка перегонки, кг/ч;  $\rho_{\text{ост}}^{t_H}$  — плотность при температуре низа колонны  $t_H$ , кг/м<sup>3</sup>.

Общая высота колонны не превышает 50 м с учетом высоты постамента (1,5–3,0 м). Диаметр колонны  $D_k$  рассчитывают с учетом площади сечения колонны  $F$ , равной соотношению максимального объема паров  $V_{\text{max}}$  (в м<sup>3</sup>/с) и допустимой линейной скорости паров  $w_{\text{доп}}$  (в м/с) по формуле

$$F = \frac{V_{\text{max}}}{w_{\text{доп}}}, \quad (7.11)$$

откуда

$$D_k = \sqrt{4F / \pi}. \quad (7.12)$$

Секундный расход паров равен

$$V = 2,28 \cdot 10^{-6} \sum n_i \frac{T}{P}, \quad (7.13)$$

где  $\sum n_i$  — сумма молей компонентов (сумма отношений расхода к молекулярным массам);  $T$  и  $P$  — температура (К) и давление (МПа) в данном сечении.

Допустимую скорость паров (в м/с) в рассчитываемом сечении определяют по уравнению

$$w_{\text{доп}} = 8,47 \cdot 10^{-5} m C_{\text{max}} \sqrt{\frac{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}}}}, \quad (7.14)$$

где  $\rho_{\text{ж}}$  и  $\rho_{\text{п}}$  — плотности жидкости и паров в рабочих условиях данного сечения;  $m$ ,  $C_{\text{max}}$  — коэффициенты.

Плотность пара определяют по формуле

$$\rho_{\text{п}} = \frac{\sum G}{3600} \cdot V_{\text{max}}. \quad (7.15)$$

Коэффициенты  $m$  и  $C_{\text{max}}$  принимают в зависимости от расстояния между тарелками, типа тарелок и параметров работы колонны.

---

## Глава 8

# Характеристика и эксплуатация колонных аппаратов

### 8.1. Особенности пускового периода

Пусковой период включает три этапа — холодную и горячую циркуляцию и переход к нормальному режиму работы. Холодная циркуляция нефти в течение 12–18 часов предназначена для выявления неисправности насосов и средств измерения, а также для дренажа воды, которая осталась в аппаратах и трубопроводах. При горячей циркуляции включают конденсационно-охладительное оборудование и трубчатую печь [11; 15]. Нагрев проводят вначале по 10 °С до 100 °С, после чего скорость повышают до 30 °С/ч. По достижении температуры 150 °С зажигают форсунки вакуумной печи, а в атмосферную колонну подают перегретый пар. При температуре верха колонны около 110 °С включают орошение колонны, одновременно открывают перетоки боковых погонов в стриппинги, направляя дистилляты в отдельную емкость для перебросов.

По достижении на выходе атмосферной печи колонны температуры 270–280 °С постепенно прекращают горячую циркуляцию, включают сырьевой насос на питание нефтью, одновременно повышают на вакуумной печи температуру до 350–370 °С, начиная выводить из этой колонны верхний боковой погон, и подают верхнее циркуляционное орошение.

## 8.2. Характеристика теплообменных аппаратов

В качестве теплоносителей могут быть газообразные (дымовые газы или водяной пар), жидкие или твердые (частицы кокса, катализаторы) вещества. Практически на всех установках в качестве теплоносителя используется водяной пар, как высокого давления, так и отработанный низкого давления [11; 15; 24].

На установках первичной перегонки нефти в качестве теплоносителя (до 250 °С) используются горячие дистилляты и остатки перегонки, а также нефтяные пары. Дальнейший нагрев осуществляется в огневых нагревателях (трубчатых печах). В качестве охлаждающих агентов в теплообменных аппаратах используются вода, воздух и в ряде случаев специальные агенты, например аммиак.

В заводской практике используются теплообменники с поверхностью охлаждения от 10 до 1012 м<sup>2</sup> при длине от 3 до 9 м и диаметре от 300 до 1400 мм (диаметр трубок 20–25 мм). Применяются приведенные на рис. 8.1 — 8.2 типы теплообменников: кожухотрубные (с плавающей головкой и с теплоизолированной перегородкой), труба в трубе, испарители с паровым пространством (рибойлер), воздушного охлаждения с горизонтальным расположением секций и зигзагообразного типа [10; 15; 50].

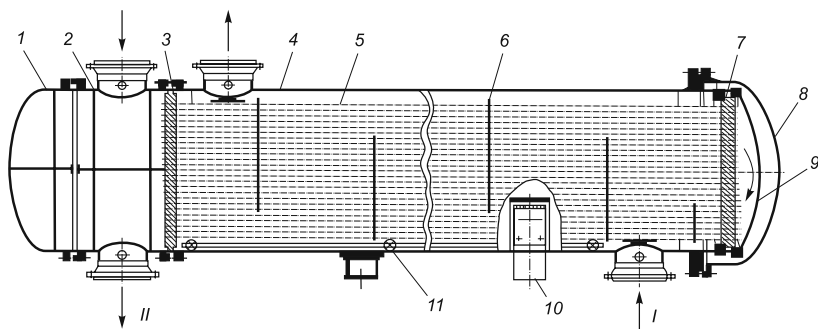


Рис. 8.1. Схема кожухотрубного теплообменника с плавающей головкой: 1 — крышка распределительной камеры; 2 — распределительная камера; 3 — неподвижная трубная решетка; 4 — кожух; 5 — теплообменные трубки; 6 — поперечная перегородка; 7 — подвижная трубная решетка; 8 — крышка кожуха; 9 — крышка плавающей головки; 10 — опора; 11 — катковая опора; I — теплоноситель; II — нагреваемый поток

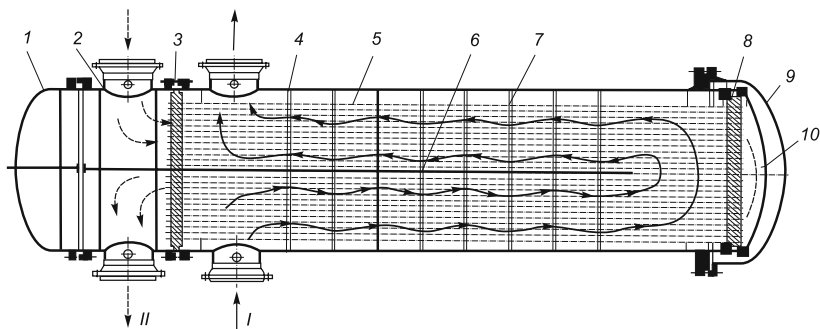


Рис. 8.2. Схема кожухотрубного теплообменника с теплоизолированной перегородкой: 1 — крышка распределительной камеры; 2 — распределительная камера; 3 — неподвижная трубная решетка; 4 — кожух; 5 — трубный пучок; 6 — продольная перегородка; 7 — поперечные стержневые перегородки; 8 — подвижная трубная решетка; 9 — крышка кожуха; 10 — крышка плавающей головки; I — теплоноситель; II — нагреваемый поток

Теплообменники «труба в трубе» (рис. 8.3) применяются главным образом для передачи тепла от высоковязких продуктов (гудронов, крекинг-остатков), при использовании которых требуются высокие скорости. Испарители с паровым пространством (рибойлеры) используются для подвода тепла в низ колонны (рис. 8.4).

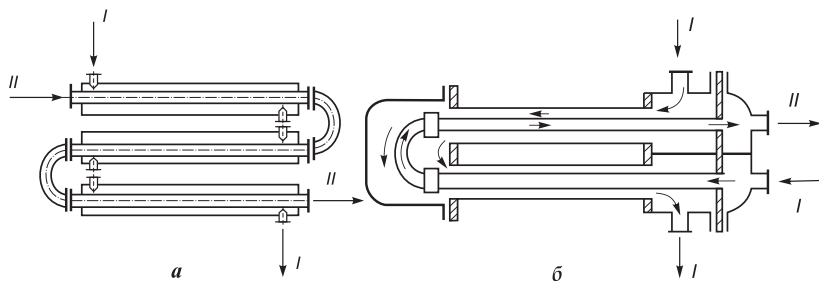


Рис. 8.3. Схемы теплообменных аппаратов «труба в трубе»: а — жесткий тип; б — разборный тип; I — теплоноситель; II — нагреваемый поток

Конденсаторы-холодильники воздушного охлаждения (рис. 8.5) практически повсеместно заменили использовавшиеся ранее конденсаторы и холодильники, требующие значительного количества воды.

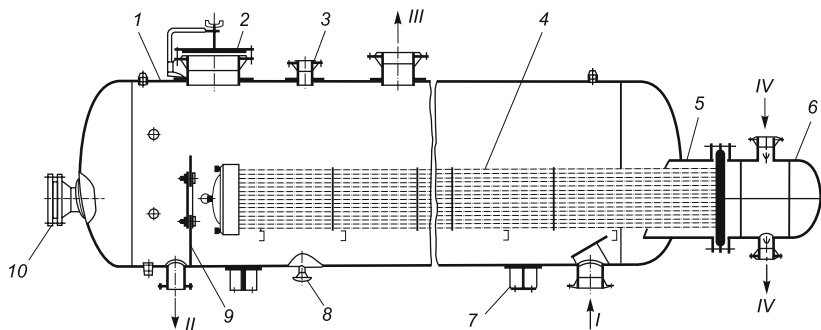


Рис. 8.4. Схема испарителя с паровым пространством (рибойлером):  
 1 — кожух; 2 — люк; 3 — штуцер предохранительного клапана;  
 4 — трубчатый пучок; 5 — горловина; 6 — распределительная камера;  
 7 — опора; 8 — штуцер дренажа; 9 — перегородка; 10 — люк для троса  
 лебедки; I — испаряемая жидкость; II — остаток; III — пары;  
 IV — теплоноситель

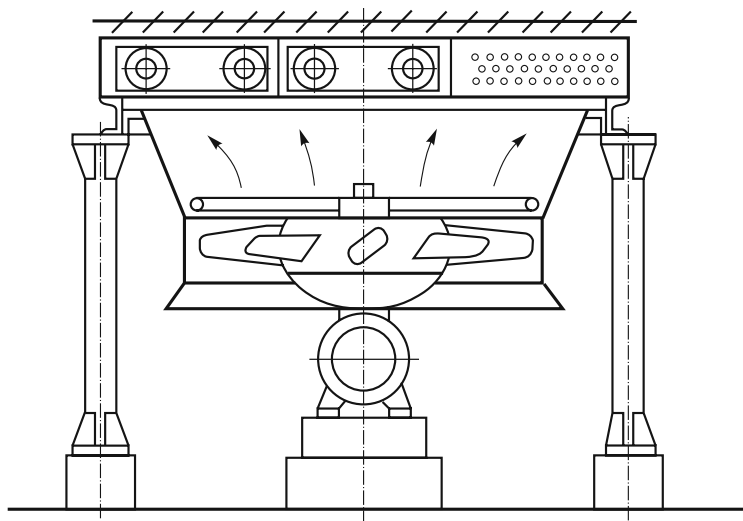


Рис. 8.5. Схема аппарата воздушного охлаждения с горизонтальным  
 расположением секций (АВГ)

В промышленности используются аппараты различной конструкции: горизонтальные, зигзагообразные, для вязких нефтепродуктов и т. д.

### 8.3. Основные этапы расчета теплообменных аппаратов

Для расчета теплообменников используется следующая формула [10; 15]:

$$0,95G_c(t_2^c - t_1^c) = G_i(t_1^r - t_2^r), \quad (8.1)$$

где  $G_c$ ,  $G_i$  — массы потоков сырья и теплоносителя соответственно, кг/ч;  $t_2^c$ ,  $t_1^c$ ,  $t_1^r$ ,  $t_2^r$  — температуры сырья и теплоносителя на входе и выходе из аппарата; 0,95 — КПД теплообменника.

Уравнение теплопередачи

$$Q = kF\Delta t_{cp}, \quad (8.2)$$

где  $Q$  — количество тепла, кДж/ч;  $k$  — коэффициент теплопередачи, кДж/(м<sup>2</sup>·ч·К);  $\Delta t_{cp}$  — средний температурный напор, °С (или К), позволяющий рассчитать общую поверхность теплообменника  $F$ .

Иногда применяются более эффективные пластинчатые теплообменники, обладающие большой поверхностью теплообмена. Однако наибольшее распространение получили кожухотрубные теплообменники как более надежные и удобные в работе.

### 8.4. Конструкции трубчатых печей для подогрева нефти

Трубчатые печи являются основными нагревательными элементами в большинстве технологических установок НПЗ. Они были предложены В. Г. Шуховым и С. П. Гавриловым. Нагрев и испарение части сырья, прокачиваемого в трубах диаметром 100–200 мм, производится за счет передачи через поверхность труб тепла, выделяющегося при сжигании углеводородного топлива (газа или мазута) [11; 15; 50]. Конечная температура парожидкостной

смеси на выходе из печи АВТ определяется по кривой однократного испарения исходного сырья и корректируется на рабочее давление в колонне и равновесие паровой и жидкой фазы.

На рис. 8.6 и 8.7 изображены некоторые типы печей, используемых на технологических установках современных НПЗ.

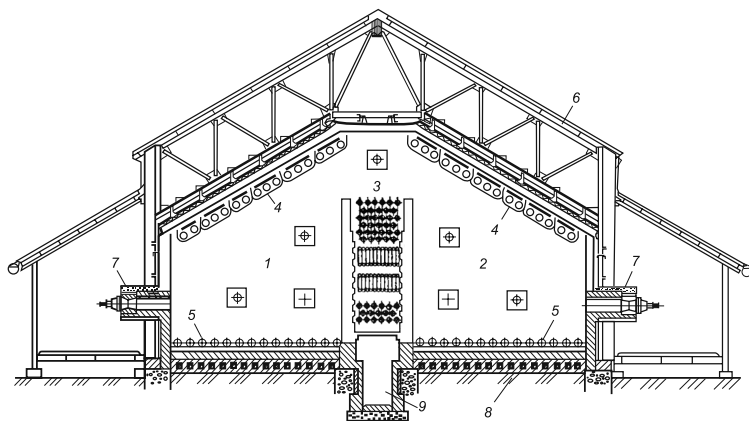


Рис. 8.6. Схема типовой двухкамерной трубчатой печи шатрового типа с наклонными сводами (поперечный разрез): 1, 2 — радиантные камеры; 3 — конвекционная камера; 4 — потолочные трубы; 5 — подовые трубы; 6 — каркас печи; 7 — форсунки; 8 — шахты для подачи воздуха; 9 — дымоход

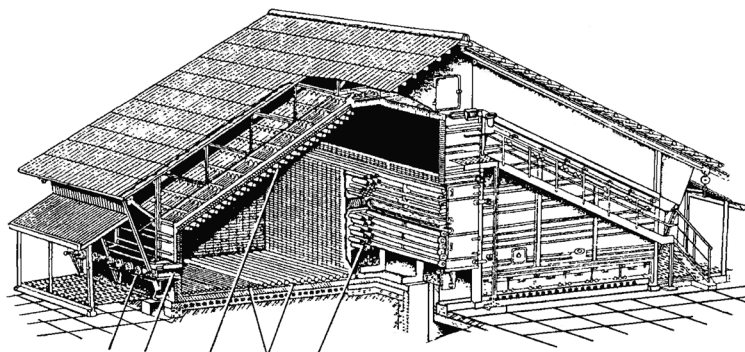


Рис. 8.7. Схема типовой двухкамерной трубчатой печи шатрового типа с наклонными сводами (внешний вид и внутреннее устройство): 1 — конвекционная камера; 2 — подовый экран радиантной камеры; 3 — потолочный экран радиантной камеры; 4 — муфели; 5 — форсунки

Прокачивание сырья ведется быстро и непрерывно для недопущения его закоксовывания в трубах. Большинство современных трубчатых печей имеют две камеры — камеру сгорания (или радиации), где сгорает топливо, и камеру конвекции, в которой осуществляется обогрев дымовыми газами, выходящими из камеры сгорания.

Основными характеристиками трубчатых печей являются производительность печи, полезная тепловая нагрузка, теплонапряженность поверхности нагрева и коэффициент полезного действия. Эти показатели необходимы для технологического расчета печей.

Печи с верхним отводом дымовых газов применяют при сравнительно низкой температуре сырья на входе и при температуре выбрасываемых дымовых газов не выше 625 К. Некоторые типы подобных печей приведены на рис. 8.8.

Тип печи выбирают в зависимости от ее назначения, вида топлива, тепловой мощности и числа потоков нагреваемой смеси. Число потоков  $n$  определяют из соотношения

$$n = \frac{G_c}{2830\rho_c d^2 w_{\text{доп}}} , \quad (8.3)$$

где  $G_c$  — расход нагреваемого сырья, кг/ч;  $\rho_c$  — плотность сырья при температуре входа в печь, кг/м<sup>3</sup>;  $d$  — диаметр труб змеевика печи на входе, м;  $w_{\text{доп}}$  — допустимая скорость жидкого потока в змеевике для печей атмосферных (1,2–2,0), вакуумных (1,0–1,4) и печей вторичной перегонки бензина (1,2–1,6), м/с.

Полная тепловая нагрузка  $Q_{\text{п}}$  складывается из тепла на нагрев потока сырья  $Q_c$  и при наличии пароперегревателя тепла водяного пара  $Q_{\text{вп}}$ :  $Q_{\text{п}} = Q_c + Q_{\text{вп}}$ . Количество тепла, полученного сырьем, может быть определено по формуле

$$Q_c = G_c [e q_{t_2}^n + (1 - e) q_{t_2}^* - q_{t_1}^*] , \quad (8.4)$$

где  $e$  — доля отгона на выходе из печи;  $q^n$ ,  $q^*$  — энтальпия паровой и жидкой фаз сырья при соответствующих температурах, кДж/кг;  $t_1$ ,  $t_2$  — температура потока на входе и выходе из печи, °С.

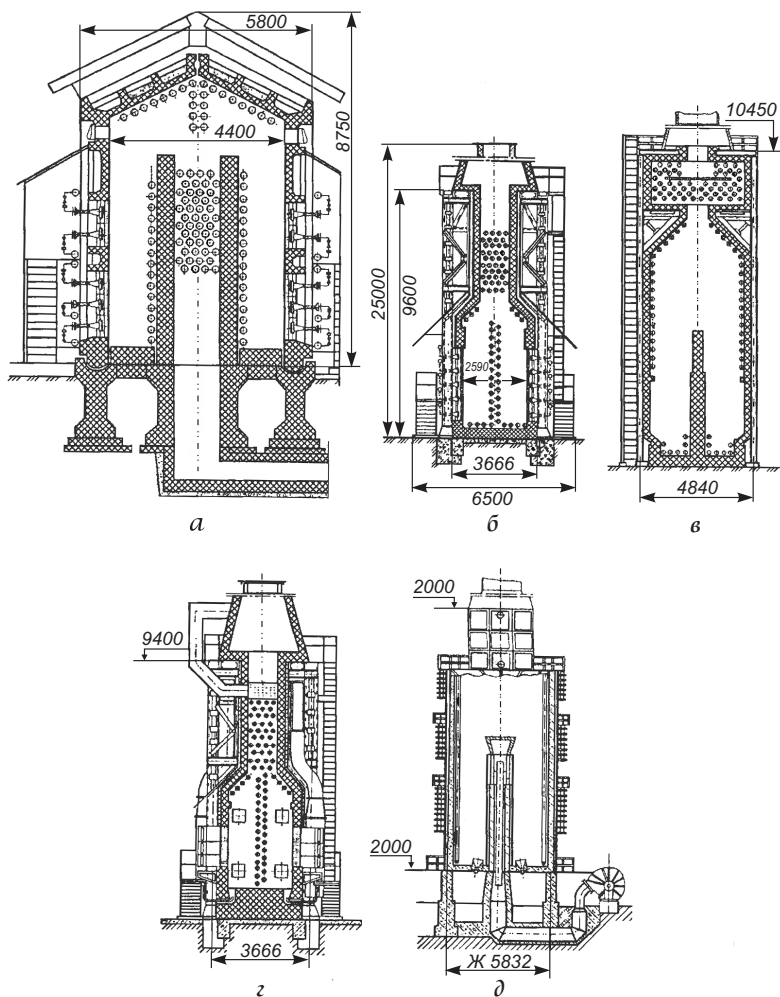


Рис. 8.8. Трубчатые печи некоторых типов: *а* — двухкамерная коробчатого типа с излучающими стенками; *б* — двухкамерная коробчатого типа с верхним отводом газов сгорания и с экранами двухстороннего излучения; *в* — с объемно-настильным сжиганием топлива; *г* — с настильным сжиганием топлива и с дифференцированным подводом воздуха; *д* — вертикальная цилиндрическая с настильным сжиганием топлива, дифференцированным подводом воздуха и четырьмя камерами радиации

Расход тепла на нагрев водяного пара определяется по формуле

$$Q_{\text{вп}} = D[x \cdot l + c_{\text{вп}}(t_4 - t_3)], \quad (8.5)$$

где  $D$  — количество перегреваемого водяного пара, кг/ч;  $x$  — влажность насыщенного водяного пара в долях;  $l$  — теплота испарения воды при давлении пара, кДж/кг;  $c_{\text{вп}}$  — удельная теплоемкость водяного пара, кДж/(кг·град);  $t_4$  и  $t_3$  — температура водяного пара на выходе и входе в пароперегреватель, °С.

Теплонапряженность поверхности нагрева, или плотность теплового потока, — это количество тепла, переданного через 1 м<sup>2</sup> поверхности нагрева в час. Этот показатель характеризует эффективность передачи тепла через поверхность нагрева всей печи или ее отдельных частей. В современных печах его величина составляет 210–250 кДж/(м<sup>2</sup>·ч). КПД печи определяют по следующей зависимости:

$$\text{КПД} = 1 - \left[ \frac{q_{\text{yx}}}{Q_{\text{п}}} + \frac{q_{\text{oc}}}{Q_{\text{п}}} \right], \quad (8.6)$$

где  $Q_{\text{п}}^{\text{п}}$  — доля тепла, выделяющегося при сгорании топлива, часть которого теряется с уходящими газами ( $q_{\text{yx}}$ ) и в окружающую среду ( $q_{\text{oc}}$ ).

## 8.5. Надежность работы технологической установки

Надежность работы технологической установки зависит от совершенства проектных решений, качества изготовления оборудования, качества строительно-монтажных работ, условий эксплуатации. Основные положения теории надежности приведены ниже [11; 15].

1. Дублирование оборудования (особенно насосов) и параллельное оформление потоков.
2. Оптимальное увеличение расчетной мощности оборудования при разработке проекта.

3. Оптимальное увеличение расчетной величины стенок аппаратуры и трубопроводов на определенный запас прочности с учетом коррозии.

4. Оформление паспортов на аппараты и трубопроводы (с указанием всех данных).

5. Постоянный контроль за состоянием оборудования, режимом и условиями процесса.

6. Выполнение организационно-технических мероприятий (опрессовка, прогрев и т. д.).

7. Профилактические мероприятия (ввод антикоррозионных присадок, удаление солей).

8. Совершенствование техобслуживания (качество ремонта) и контроля за работой и состоянием оборудования.

9. Оптимальная организация планово-профилактических работ, особенно на сложных узлах.

10. Постоянный контроль за состоянием оборудования и анализ причин выхода его из строя.

Особое внимание необходимо уделять коррозионным процессам, расчету толщины стенок аппаратов с учетом коррозии, своевременно производить защиту металла от коррозии и замену аварийных узлов.

---

## Глава 9

# Первичная перегонка нефти на промышленных установках

### 9.1. Выбор оптимальной технологической схемы перегонки нефти

Технология первичной перегонки нефти имеет целый ряд принципиальных особенностей, обусловленных природой сырья и требованиями к получаемым продуктам. С учетом этого, а также в связи с тем, что температура термической стабильности тяжелых фракций примерно соответствует температурной границе деления нефти между дизельным топливом и мазутом по кривой ИТК, первичную перегонку нефти до мазута ведут обычно при атмосферном давлении, а перегонку мазута — в вакууме [5; 15; 45].

Так, при перегонке нефти с получением котельного топлива температурная граница деления проходит около 300 °С, то есть примерно половина фракции дизельного топлива отбирается с мазутом для получения котельного топлива низкой вязкости. Однако такой прием не является основным. В настоящее время наиболее важным является не только расширение ресурсов дизельного топлива, но и получение сырья для каталитического крекинга, что требует более глубокого отбора дизельной фракции и вакуумного газойля. Это достигается применением для перегонки нефти сложной атмосферной колонны, а для перегонки

мазута — вакуумной колонны. Их принципиальные схемы приведены на рис. 9.1.

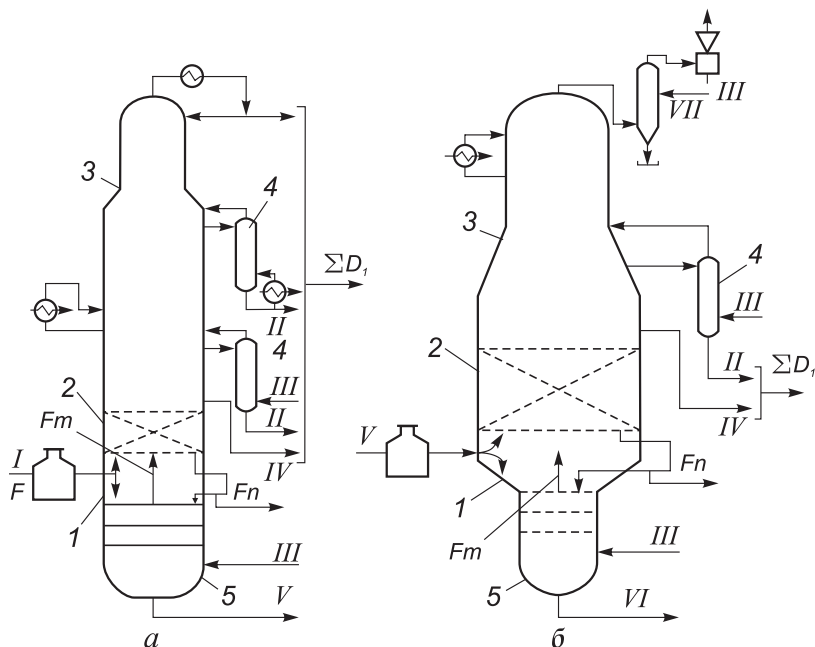


Рис. 9.1. Принципиальные схемы атмосферной колонны для перегонки нефти (а) и вакуумной колонны для перегонки мазута (б): 1 — секция питания; 2 — сепарационная колонна; 3 — сложная колонна; 4 — боковые отпарные секции; 5 — нижняя отпарная секция; I — нефть; II — дистиллятные фракции; III — водяной пар; IV — затемненный продукт; V — мазут; VI — гудрон; VII — вода; F — питание;  $F_n$  — количество флегмы;  $F_m$  — количество парового потока;  $\Sigma D_i$  — сумма дистиллятов

Снизу атмосферной колонны подаются нагретая в печи нефть и водяной пар, а с боковых отводов отбираются легкие фракции. Флегма отбирается с нижней сепарационной секции и поступает в нижнюю отпарную секцию. Аналогично проводится процесс перегонки мазута в вакуумной колонне. При таких условиях обеспечивается высокая эффективность разгонки нефти на легкие фракции и отгонка легких фракций из мазута.

## 9.2. Классификация установок первичной перегонки нефти

На современных НПЗ применяются три типа установок [5; 11; 15].

1. При неглубокой переработке по топливному варианту для разгонки нефти применяется установка АТ (атмосферная трубчатая), на которой получают компоненты моторных топлив и в остатке мазут, применяемый как котельное топливо.

2. Для глубокой переработки нефти применяется установка АВТ. На ней (на атмосферной колонне) получают широкий ассортимент топливных и масляных фракций (бензиновую, керосиновую и дизельную) и, разгоняя мазут на вакуумной колонне, — широкую дистиляционную фракцию и гудрон с последующим их крекированием. Возможно применение также двух ступеней вакуумной перегонки с одновременным или раздельным получением широкой и узких масляных фракций. На первой вакуумной колонне получают углеводородный газ, тяжелый бензин, керосин, легкое и тяжелое дизельное топливо, на второй колонне — тяжелое дизельное топливо, легкий, средний и тяжелый масляный дистиллят и гудрон.

3. Применяется также комбинированная схема установки АВТ разгонки нефти на трех последовательно работающих колоннах с предварительным обезвоживанием и обессоливанием. На первой колонне получают легкий стабильный бензин, сжиженный и углеводородный газ, тяжелый бензин, керосин, легкое и тяжелое дизельное топливо; на второй колонне — легкий вакуумный газойль, неконденсируемые газы с водяным паром, легкий, средний и тяжелый масляные дистилляты и гудрон; на третьей колонне — неконденсируемые газы с водяным паром, широкую масляную фракцию и утяжеленный гудрон (асфальт).

## 9.3. Продукты первичной перегонки и области их применения

### 9.3.1. Зависимость состава фракций от температуры разгонки и качества нефти

Выход и состав продуктов, получаемых при первичной переработке нефти, зависит от ее качества и условий процесса. Так, например, выход и состав продуктов, получаемых из нефти Ромашкинского и Самотлорского месторождений, приведен в табл. 9.1 [15].

Таблица 9.1

#### Температуры выкипания и выход продуктов перегонки нефтей на установках АВТ

Продукт (фракция)	Пределы выкипания, °С	Выход фракции, мас. %	
		Ромашкинская нефть	Самотлорская нефть
Газ	—	1,0	1,1
Бензиновая фракция	Н. к. 62	2,0	4,1
	62—85	2,7	2,3
	85—120	4,3	4,5
	120—140	3,2	3,0
	140—180	6,4	6,0
Керосин	180—240	9,8	9,5
Дизельное топливо	240—350	17,0	19,0
Широкая масляная фракция	350—460	17,8	21,0
Гудрон	> 460	35,0	28,4
Потери	—	0,8	1,0

### 9.3.2. Общая характеристика и область применения продуктов (фракций)

Ниже приведены характеристики и области применения различных фракций нефти [15, 32; 54].

*Углеводородный газ* состоит в основном из пропана и бутана, используется как сырье газофракционирующей установки и как бытовое топливо.

*Бензиновая фракция* используется как сырье установки вторичной перегонки бензина.

*Керосиновая фракция* 120–240 °С после очистки или облагораживания используется как ракетное топливо, фракция 150–300 °С — как осветительный керосин, дизельное топливо.

*Фракция дизельного топлива* 180–350 °С после очистки используется в качестве дизельного топлива, фракция 200–220 °С парафинистых нефтей — как основа синтетических моющих средств.

*Атмосферный газойль* 300–360 °С — затемненный продукт, получаемый на АВТ; применяется в смеси с вакуумным газойлем как сырье установки каталитического крекинга.

*Мазут фракции* > 330 °С может использоваться в качестве котельного топлива, утяжеленный мазут (> 360 °С) до гудрона — как сырье для масляных фракций и крекинга.

*Широкие масляные фракции* (вакуумный газойль) 350–500 или 350–550 °С используются как сырье для каталитического крекинга и гидрокрекинга.

*Узкие масляные фракции* 350–400, 400–450 и 450–500 °С после очистки от сернистых соединений, полициклических ароматических и нормальных парафиновых углеводородов используются для производства смазочных масел.

*Гудрон* подвергается дальнейшей переработке с целью получения остаточных масел, кокса и (или) битума, а также котельного топлива путем снижения вязкости на установках висбрекинга.

## **9.4. Основные промышленные схемы установок перегонки нефти**

### **9.4.1. Установки атмосферной перегонки нефти**

Применяются следующие основные атмосферные установки перегонки: однократного испарения в одной ректификационной колонне; двукратного испарения в двух последовательно расположенных колоннах; перегонки с предварительным испарением легких фракций в колонне предварительного испарения (испарителе) или эвапораторе [11; 15; 45].

Однократное испарение без предварительного испарения нагретой нефти с высоким содержанием растворенного газа и низкокипящих фракций затруднено. Разгонка такой нефти наиболее экономична по схеме двукратного испарения, когда вторая колонна оборудована трехсекционной отпарной колонной. При разгонке нефти необходимо применять более высокие температуры нагрева печи, чем при однократном испарении, и более высокие температуры нагрева печи, чем при однократном испарении. Во второй колонне применяется повышенное давление (0,4–0,5 МПа, в первой — 0,15–0,2 МПа). Эти установки рассчитаны на перегонку стабильных и нестабильных малосернистых и сернистых нефтей восточных районов страны. Такая схема особенно применима при высоком объеме переработки нефти (1–2 млн т/год), стабилизации бензина и при газофракционировании.

Перегонка нефти по схеме с предварительным испарением легких фракций позволяет значительно снизить нагрузку на трубчатую печь и давление в ней. Не требуются также самостоятельные конденсационные устройства для охлаждения паров, выходящих из первой колонны при двухколонной схеме, отпадает необходимость в сложных дополнительных аппаратах, насосах, снижаются и энергетические затраты. Такая схема применяется только для переработки стабильных малосернистых нефтей, не содержащих большого количества растворенных газов (не более 1,0–1,5 % на нефть).

Обычно на верх атмосферной колонны в качестве острого орошения подается верхний или боковой дистиллят, а в различные точки по высоте колонны — несколько промежуточных циркуляционных орошений, отводимых с одной из расположенных ниже тарелок. Оптимальной является схема, при которой острым (верхним) орошением колонны снимается около 40 % тепла, двумя промежуточными — около 30 % каждым.

#### **9.4.2. Улучшение качества топливных дистиллятов**

В атмосферной колонне осуществляется основное разделение нефти на дистиллятные фракции и мазут. По мере утяжеления фракций четкость разделения снижается вследствие

уменьшения относительной летучести разделяемых фракций и флегмового числа, которое изменяется следующим образом [15]:

	Флегмовое число	Выход, мас. %
Бензин	6,3	18,8
Реактивное топливо	1,65	18,3
Дизельная фракция	0,49	26,5
Мазут	0,07	31,2

Наибольшее значение флегмовое число имеет в верхней секции колонны, достаточно высокое оно в следующей, нижележащей секции, однако в секции, расположенной ниже отбора фракции дизельного топлива (или атмосферного газойля), флегмовое число явно недостаточно. Такое положение объясняется недостатком тепла, вносимого в колонну. В связи с тем что все тепло в колонну вносится с сырьем, для повышения четкости разделения и увеличения глубины отбора светлых необходимо увеличить долю отгона сырья за счет максимального его подогрева и понижения давления.

Термическая стабильность тяжелых фракций углеводородов позволяет нагревать нефть при атмосферной перегонке до 350–360 °С, что обеспечивает долю отгона сырья, на 5–10 % превышающую суммарное количество отбора светлых в колонне. В табл. 9.3 приведены данные о влиянии давления на процесс перегонки нефти для установки производительностью 6–8 млн т нефти в год.

При увеличении давления отбор дистиллятов уменьшается, при этом значительно ухудшается качество продуктов, то есть четкость ректификации, что подтверждается практической работой. При повышении давления удается отделить 70–89 % от потенциала. В то же время переход на пониженное давление, близкое к атмосферному, и на умеренный вакуум порядка 400–800 гПа позволяет не только повысить качество получаемых продуктов, но и улучшить технико-экономические показатели процесса. Это также позволяет уйти от применения водяного пара и дает 5 %-ю экономию расхода тепла.

**Влияние давления на параметры отгона**

Параметр	Давление P, МПа	
	0,17	0,5
Температура сырья, °С	360	360
Температура низа колонны, °С	338	331
Отгон, мас. %	62	38
Отбор светлых, мас. % на сырье	52,4	35,2
Количество тепла, затраченного на нагрев сырья, МВт	210	193
Количество тепла, отводимого в конденсаторах, МВт	162	122,5

**9.4.3. Установки вакуумной перегонки мазута**

Основное назначение вакуумной перегонки мазутов — получение широкой фракции 350–550 °С и выше — сырья для каталитических процессов и дистиллятов при производстве масел и парафинов. Общим условием является максимальный отбор дистиллятов при минимуме потерь их с остатками. Для выполнения этих требований необходимы технологические и конструктивные решения, а также аппаратурное оформление вакуумной перегонки мазута [11; 15]. Требовалось увеличение мощности (выше 3 млн т/год), диаметра колонн (выше 8,6–9,0 м) и изменение их конструкции. В России для разгонки мазута применяются три схемы перегонки: одна вакуумная колонна с трубчатой печью (для получения сырья каталитических процессов); две колонны с трубчатыми печами (одна — с последовательной подачей сырья, вторая — с боковым отводом светлых фракций). Для масляно-парафиновых процессов применяются все три схемы.

Для обеспечения отгона до 98 % необходимо выдерживать следующие температуры: при нагреве малосернистых мазутов — до 410–415 °С, сернистых — до 400–410 °С. Выход этих газов составляет 0,05–0,15 % на мазут при теплонапряженности поверхности нагрева труб печей 62,7–71,0 тыс. кДж/(м<sup>2</sup>·ч). Рекомендуются следующие оптимальные значения параметров: длина трансфертной линии не более 30 м; удельная массовая скорость потока вакуумного мазута не более 150 кг/(с·м<sup>2</sup>);

порционная подача охлажденной флегмы и промежуточное циркуляционное орошение, создаваемое за счет подачи части охлажденного выводимого бокового погона на несколько тарелок выше его вывода.

Особенностью работы топливных вакуумных колонн является необходимость выделения широкой фракции 350–550 °С и четкость отделения ее как от головки (фракции < 350 °С), так и от остатка. Подачу сырья в колонну нужно производить тангенциальным парожидкостным потоком путем применения различных вариантов вводов, а тарелки колонн оборудовать специальными оросительными коллекторами и насадками различной конструкции. Подача в барометрический конденсатор вместо водяного пара дизельной фракции предотвращает ее обводнение.

### **9.5. Влияние глубины вакуума на эффективность работы колонн**

Одним из методов снижения перепада абсолютного давления в эвапорационном пространстве ректификационных колонн (с 100–150 до 5–15 мм рт. ст.) является замена тарелок насадками. Другое необходимое условие получения качественных базовых масляных фракций в вакуумной колонне — увеличение их относительной летучести при снижении остаточного давления. Снижение общего остаточного давления в вакуумной колонне отражается не только на четкости разделения, но и на перераспределении углеводородов масляных фракций.

Система создания вакуума значительно усовершенствована. Наиболее распространены системы, включающие следующие элементы [11; 15]:

- барометрический конденсатор на верху колонны с подачей в него воды или дизельного топлива в качестве конденсирующего и абсорбирующего агента;
- поверхностные конденсаторы с закрытой конденсацией паров;
- предварительные паровые эжекторы, отсасывающие газы и пары непосредственно из колонны.

Одним из недостатков этих систем является загрязнение окружающей среды (воды и воздуха). Для решения проблемы сделаны следующие изменения: на конденсатор вместо воды подается водяной пар, а газ после конденсатора и эжекторов отводится в печь на сжигание. Еще более эффективно применение в качестве охлаждающего и инжестирующего агентов в бараметрическом конденсаторе дизельной фракции. Это также повышает КПД эжекторов с 10–12 % до 36–39 %.

Применение системы создания вакуума за счет циркуляции жидких нефтяных фракций (дизельной и газойлевой) через специальные эжекторные системы позволило полностью исключить сброс загрязненной воды и за счет разности стоимости пара и электроэнергии только на блоке вакуумной разгонки мазута значительно повысить экономическую эффективность. Кроме того, сжигание выбросов в топке печи за счет промывки газов дизельной фракцией и газойлем значительно уменьшает содержание сернистых газов.

---

---

## Глава 10

# Повышение качества продукции и интенсификация процесса перегонки

### 10.1. Вторичная перегонка бензина

На установках АТ и АВТ вырабатывают бензины широкого фракционного состава — н. к. 140 или 180 °С. Вторичной перегонкой бензинового дистиллята получают узкие фракции, предназначенные для получения из них сырья для каталитического риформинга и синтеза индивидуальных ароматических углеводородов — бензола, толуола, ксилола [11; 15]. Для этого бензиновый дистиллят разделяют на бензольную (62–85 °С), толуоловую (85–115 °С) и ксилоловую (115–140 °С) фракции.

Остальную фракцию используют как сырье каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина. Обычно для этой цели применяется комбинированная установка ЭЛОУ-АВТ с блоком вторичной перегонки. Характеристики сырья (н. к. 180 °С) и продуктов блока вторичной перегонки фракций приведены в табл. 10.1.

Из приведенных данных видно, что чем тяжелее фракция, тем ниже ее октановое число: это обусловлено химическим углеводородным составом. В связи с этим более легкая фракция (в которой преобладает *n*-пентан) пригодна для изомеризации (повышения октанового числа), а более тяжелые фракции — для риформинга (для получения индивидуальных ароматических углеводородов). Процесс вторичной перегонки проводится в блоке из трех ректификационных колонн и одной отпарной. Схема блока приведена на рис. 10.1.

Таблица 10.1

**Характеристика сырья и продуктов блока  
вторичной перегонки**

Фракция, °С	Плотность при 20 °С, кг/см <sup>3</sup>	Содержание серы, мас. %	Октановое число	Фракционный состав разгонки, °С		
				10 %	50 %	90 %
<i>Сырье</i>						
Н. к. 180	733	0,08	45,5	85	121	162
<i>Продукты</i>						
Н. к. 62	646	0,007	70	—	—	—
62–85	695	0,02	53	70	72	79
85–120	723	0,04	48	93	103	114
120–140	744	0,07	40	124	127	132
140–180	766	0,14	30	144	155	175

Сырье — фракция н. к. 180 °С (или н. к. 140 °С) — после подогрева в печи 4 до 150 °С при степени испарения 23 % подается в колонну 5, возможно на 2–4 тарелки. Пары фракции н. к. 85 °С с верха колонны 5 поступают в конденсаторы-холодильники 2 и после охлаждения примерно до 35 °С собираются в емкости 1, откуда часть забирается насосом и возвращается в колонну 5 в качестве орошения, а избыток поступает в колонну 3. В качестве сырья с низа колонны 5 фракция н. к. 85–180 °С (или 85–140 °С) направляется в колону 6. Пары фракции н. к. 62 °С с верха колонны 3 проходят в конденсаторы-холодильники 2, а оттуда в емкость 1. Избыток фракции н. к. 62 °С выводится с установки через холодильник 9. Фракция 62–85 °С с низа колонны 3 забирается насосом и через холодильник 9 выводится с установки.

Пары фракции 85–120 °С из колонны 6 после конденсации и охлаждения в конденсаторах-холодильниках 2 подаются в емкость 1, откуда забираются насосом. Часть фракции направляется в колонну 6 как орошение, а избыток после холодильника 9 выводится с установки. Фракция 120–140 °С выводится из колонны 6 как отпарной погон и подается в отпарную колонну 7. Пары с верха отпарной колонны возвращаются

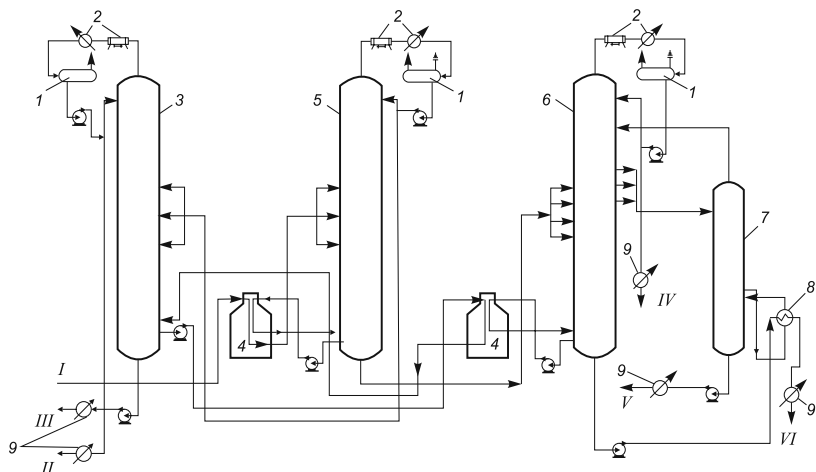


Рис. 10.1. Технологическая схема вторичной перегонки бензина:

- 1 — сепараторы; 2 — конденсаторы-холодильники;  
 3, 5, 6 — колонны; 4 — печи; 7 — отпарная колонна;  
 8 — кипятильник; 9 — холодильники;  
 I — широкая бензиновая фракция;  
 II — н. к. 62 °С; III — 62–85 °С; IV — 85–120 °С;  
 V — 120–140 °С; VI — 140–180 °С

в колонну 6, а с низа отпарной колонны стабильная фракция 120–140 °С забирается насосом и через холодильник 9 выводится с установки. Тяжелая бензиновая фракция 140–180 °С с низа колонны 6 прокачивается через кипятильник 8 и холодильник 9 в мерники. Температура низа колонн 3, 5, 6 поддерживается в пределах 120–170 °С циркуляцией нижних продуктов с помощью насосов через печи 4. Параметры работы колонн блока вторичной перегонки характеризуются данными, приведенными в табл. 10.2.

На таких установках источниками тепла служат водяной пар с давлением до 12 атм, горячие потоки, продукт, выходящий из низа колон и циркулирующий через трубчатые подогреватели (печи). Недостаток подогрева в печах — наличие на установке дополнительных огневых точек, а также частичное разложение бензиновых фракций.

### Параметры работы колонн вторичной перегонки бензиновой фракции

Параметр	Номер колонны (по рис. 10.1)			
	3	5	6	7
Давление на верху колонны, МПа	0,3	0,2	0,2	1,2
Температура, °С:				
верха колонны	104	78	105	130
низа колонны	170	122	168	—
Диаметр колонны, мм	3	2	3	1,2
Число тарелок, шт.	60	60	60	8
Кратность орошения	2 : 1	2,5 : 1	1,5 : 1	—
Расстояние между тарелками, мм	500	500	500	500

### 10.2. Вторичная перегонка дизельной фракции

Обычно в основной ректификационной колонне АВТ отбирают дизельную фракцию в виде двух боковых погонов — легкого (180–240 °С; компонент зимнего дизельного топлива) и тяжелого (240–350 °С; компонент летнего дизельного топлива) [11; 15]. Однако в случае необходимости выделения *n*-алканов  $C_{10}$ – $C_{18}$  (жидкие парафины, применяемые для получения синтетических моющих средств — линейного алкилбензола и линейного алкилбензолсульфоната) используют вторичную перегонку дизельной фракции. Жидкие парафины выделяют из узкой дизельной фракции (200–320 °С или 180–305 °С) адсорбцией на цеолитах на установке «Парекс». Наряду с жидкими парафинами получают депарафинизат — компонент дизельного топлива с температурой застывания – 60...70 °С.

### 10.3. Комбинированная установка первичной перегонки нефти

В большинстве случаев атмосферная перегонка нефти и вакуумная перегонка мазута проводятся на одной установке АВТ мощностью 2, 3, 4 и 6 млн т/год, которая частично совмещается с ЭЛОУ, а иногда и с блоком вторичной перегонки бензина.

Принципиальная схема комбинированной установки приведена на рис. 10.2 [11; 15].

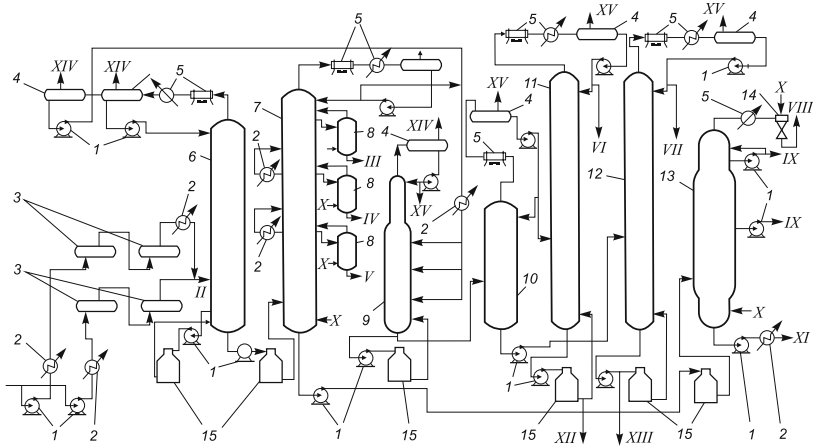


Рис. 10.2. Принципиальная схема комбинированной установки ЭЛОУ-АВТ производительностью 6 млн т/год сернистой нефти: 1 — насосы; 2 — теплообменники; 3 — электродегидраторы; 4 — емкости; 5 — конденсаторы-холодильники; 6 — первая ректификационная колонна; 7 — основная ректификационная колонна; 8 — отпарные колонны; 9 — фракционирующий абсорбер; 10 — стабилизатор; 11, 12 — фракционирующие колонны вторичной перегонки бензина; 13 — вакуумная колонна; 14 — вакуумсоздающее устройство; 15 — печи; I — сырая нефть; II — обессоленная нефть; III-V — компоненты светлых нефтепродуктов; VI-VII — узкие бензиновые фракции (н. к. 62 °С и 85–120 °С соответственно); VIII — продукты разложения; IX — дистилляты вакуумной колонны; X — острый водяной пар; XI — гудрон; XII — бензолная фракция (62–85 °С); XIII — тяжелая фракция бензина (выше 120 °С); XIV — сухой газ; XV — жирный газ

На такой установке предусматривается переработка нестабильной нефти типа ромашкинской, содержащей до 100–300 мг/л солей и до 2 % воды, после предварительной ее стабилизации (двухстадийного электрообессоливания, позволяющего снизить количество солей до 3–5 мг/л, воды — до 0,1 %). Технологическая схема установки предусматривает двукратное испарение нефти. Оборудована она следующими аппаратами:

- первой ректификационной колонной, основной ректификационной колонной и двумя фракционирующими колоннами вторичной перегонки бензина, оборудованными теплообменниками, конденсаторами-холодильниками и печами;
- фракционирующим абсорбером, предназначенным для щелочного отделения сухих газов от автобензина (н. к. 62 °С) и топлива ТС-1 (фракция 140–220 °С);
- стабилизатором, в котором последняя фракция промывается водой и осушается в электроразделителях, вакуумной колонне с вакуумсоздающим устройством.

Примерные годовые расходные показатели установки производительностью 6 млн т/год составляют: вода — 21 млн м<sup>3</sup>; электроэнергия — 54–55 млн кВт; водяной пар — 150 тыс. т; топливо — 200 тыс. т. На 1 т перерабатываемой нефти расходуется 3,5–4 м<sup>3</sup> воды, 1,1 кг водяного пара, 27–33 кг топлива. За счет регенерации тепла производится около 35 т/ч пара.

Получаемые при первичной перегонке нефти продукты не являются товарными и направляются на облагораживание (гидроочистку, депарафинизацию) или на дальнейшую переработку путем деструктивных вторичных процессов.

#### **10.4. Интенсификация процесса прямой перегонки нефти**

Интенсификация прямой перегонки нефти направлена главным образом на повышение отбора дистилляционных фракций (суммы светлых), а также на обеспечение четкости ректификации, то есть уменьшение наложения температур конца кипения предыдущей и начала кипения последующей фракции. Одним из методов решения этих задач является замена колпачков на регулярные насадки, а также на нерегулярные разделительные устройства — каскадные мини-кольца [11; 15]. Они не только повышают эффективность разделения сложных смесей, но и улучшают качество отбираемых погонов, повышая выход дизельных фракций на 2 % и снижая перепад давлений в колонне. Оснащение вакуумной колонны одного

из НПЗ регулярными насадками привело к более интенсивному распределению пара и жидкости, что снизило выход следующих продуктов: вакуумного (легкого) дистиллята (с 7,40 до 7,23 %), затемненного продукта (с 3,51 до 2,42 %), гудрона (с 20,87 до 14,19 %); одновременно увеличило выход тяжелого дистиллята (с 20,59 до 28,53 %).

В результате использования регулярной насадки получен тяжелый дистиллят с температурой конца кипения 600 °С (сырье для крекинга и гидрокрекинга); увеличен суммарный отбор вакуумных дистиллятов на 7,8 % на нефть; улучшено качество тяжелого вакуумного дистиллята; получен гудрон с качественными показателями дорожного битума; существенно улучшены энергетические показатели работы установки.

Другой способ интенсификации процесса прямой перегонки нефти — использование принципа регулирования коллоидно-дисперсного состояния сырья и фазовых переходов путем соответствующего воздействия на сырье — нефть, мазут, которые представляют собой не молекулярные растворы, а дисперсные системы. Введение в сырье активирующих добавок, ПАВ, применение ультразвука, магнитного поля и др. приводит к образованию новой фазы в виде пузырьков пара не только в объеме жидкости, но и на поверхности нагрева.

На величину диаметра пузырьков пара, отрывающихся от поверхности нагревателя, влияет состав смеси, который, в свою очередь, воздействует на распределение компонентов между соответствующими фазами и поверхностным слоем. Смешение нефтей различного основания (парафиновой и ароматизированной смолистой) в оптимальном соотношении позволяет повысить степень дисперсности системы и при этом обеспечить повышение отбора светлых фракций против расчетного по аддитивности.

Так, для оптимальной смеси ухтинской и западносибирской нефтей, взятых в соотношении 30 : 70, выход фракций до 350 °С при атмосферной перегонке выше расчетного на 3–3,5 %, а в соотношении 50 : 50 — напротив, ниже расчетного на 2–2,5 %. Увеличение выхода паровой фазы в активированном сырье (при оптимальном соотношении компонентов)

происходит за счет снижения работы образования пузырьков пара вследствие уменьшения межфазного поверхностного натяжения. Снижается температура начала испарения с 513 до 503 К для исходных мазутов и до 487 К для смеси; увеличивается количество испарившегося вещества и снижается энтальпия парообразования (меньше энергия межфазового взаимодействия).

Таким образом, можно изменить баланс сил межмолекулярного взаимодействия, диспергировать систему, что является необходимым условием облегчения процесса образования новой паровой фазы.

Еще одним методом интенсификации прямой перегонки нефти является введение в сырье активированных добавок — концентратов ароматических углеводов, отходов химической и нефтехимической промышленности, присадок, деэмульгаторов. Действие базовой добавки может быть усилено (синергизм) введением другого ПАВ, а также использованием таких факторов, как ультразвук, магнитное, электрическое поле.

Повышение эффективности переработки нефти возможно также путем создания комбинированных установок на основе укрупненных мощностей и объединения нескольких технологических процессов с жесткой связью между ними. Большое значение имеют мощные комбинированные системы, такие как ЛК-6у (первичная переработка нефти, включающая обессоливание, риформинг бензина, гидроочистку керосиновой и дизельной фракций), ГК-3 (атмосферная перегонка нефти, вторичная перегонка бензина, вакуумная перегонка мазута, каталитический крекинг, висбрекинг гудрона) и КТ-1 (глубокая переработка мазута с целью получения высококачественного бензина, сырья для коксования и каталитического синтеза).

---

---

## Глава 11

# Свойства жидких топлив, особенности их применения и хранения

### 11.1. Особенности применения и хранения жидких топлив

К жидким топливам относятся следующие виды продуктов, получаемых при разгонке нефти: бензины различного назначения и котельное топливо (судовое, газотурбинное и печное). Для обеспечения эффективного и безопасного применения и хранения топлив к ним применяются определенные требования, особенно высоки требования к энергетическим и термодинамическим характеристикам [15, 58, 63]: при горении топлива должно выделяться максимальное количество тепла; продукты сгорания должны иметь малую молекулярную массу, небольшие теплоемкости и теплопроводность; должно быть высоким значение произведения удельной газовой постоянной на температуру горения ( $RT$ ).

Топливо должно обладать хорошей прокачиваемостью (низкой вязкостью), оптимальным испарением, максимальной коррозионной стойкостью, высокой стабильностью, низкой токсичностью, широкой сырьевой базой, низкой стоимостью и доступностью для получения в больших количествах.

### 11.2. Факторы, влияющие на безопасность и качественные показатели бензина

Бензины — топлива, выкипающие в интервале температур 28–215 °С и предназначенные для применения в двигателях внутреннего сгорания с принудительным воспламенением. В зависимости от назначения бензины подразделяются на автомобильные и авиационные.

Основными показателями бензина являются детонационная стойкость, давление насыщенных паров, фракционный состав, химическая стабильность и др. *Октановое число* — условный показатель, характеризующий стойкость бензинов к детонации и численно соответствующий детонационной стойкости модельной смеси изооктана (октановое число принято за 100) и *n*-гептана (за 0) [15; 58]. Давление насыщенных паров дает дополнительное представление о возможности образования газовых пробок в системе питания. Для обеспечения необходимых пусковых свойств товарного бензина в его состав включают до 30 % от объема легких компонентов (фракции с н. к. 62 °С, изомеризата, алкилата и др.). Требуемое давление насыщенных паров обеспечивается также добавлением бутана (в летних условиях 2–3 %, в зимних — до 5–8 %).

В процессе хранения, транспортирования и применения бензинов возможны изменения в их химическом составе, обусловленные реакциями окисления и полимеризации. Для повышения химической стабильности к топливам добавляют присадки: *n*-оксидифениламин, ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезол), антиокислитель ФЧ-16, древесно-смоляной антиокислитель и др.

Фракционный состав бензинов характеризует испаряемость топлива, от которой зависят запуск двигателя, полнота сгорания, экономичность двигателя. Температура выкипания 10 об. % бензина характеризует пусковые свойства. При температуре ниже предельных значений в системе питания двигателя могут образовываться паровые пробки, а при более высоких температурах запуск двигателя затруднен. Температура выкипания 90 об. % фракций и конца кипения влияет на полноту сгорания топлива и его расход, а также на нагарообразование в камере сгорания и цилиндрах двигателя. Испаряемость бензина и его склонность к образованию паровых пробок характеризуется индексом испаряемости (ИИ), который рассчитывается по формуле

$$\text{ИИ} = 10\text{ДНП} + 7V_{70} , \quad (11.1)$$

где ДНП — давление насыщенных паров, кПа;  $V_{70}$  — объем бензина, испаряющегося при температуре 70 °С, %.

Характеристика испаряемости бензинов приведена в табл. 11.1.

Таблица 11.1

**Характеристика испаряемости бензинов  
в зависимости от класса**

Показатель	Класс				
	1	2	3	4	5
Давление насыщенных паров бензина, кПа	35–70	45–80	55–90	50–95	80–100
Фракционный состав:					
начало кипения, °С, не ниже	35	35	—	—	—
10 об. %, °С, не выше	75	70	65	60	55
50 об. %, °С, не выше	120	115	110	105	100
90 об. %, °С, не выше	190	185	180	170	160
конец кипения, °С, не выше	215	215	215	215	215
остаток в колбе, об. %	2	2	2	2	2
остаток и потери, об. %	4	4	4	4	4
Количество испарившегося бензина, об. %, при температуре:					
70 °С	10–45	15–45	15–47	15–50	15–50
100 °С	35–65	40–70	40–70	40–70	40–70
180 °С, не менее	85	85	85	85	85
Индекс испаряемости, не более	900	1000	1100	1200	1300

Требования к качеству автомобильных бензинов приведены в табл. 11.2.

Таблица 11.2

**Требования к качеству автомобильных бензинов  
(ГОСТ 2084-77)**

Показатель	А-76		АИ-91	АИ-93	АИ-95
	неэтилированный	этилированный			
Октановое число, не менее	76	76	82,5	85	85
Содержание свинца, г/дм <sup>3</sup> , не более	0,013	0,17	0,013	0,013	0,01

Окончание табл. 11.2

Показатель	А-76		АИ-91	АИ-93	АИ-95
	неэтилированный	этилированный			
Фракционный состав:					
начало кипения, °С,					
не ниже летнего	35	35	35	35	35
10 об. %, °С, не выше:					
летнего	70	70	70	70	70
зимнего	55	55	55	55	55
50 %, °С, не выше:					
летнего	115	115	115	115	115
зимнего	100	100	100	100	100
90 %, °С, не выше:					
летнего	180	180	180	180	180
зимнего	160	160	160	160	160
Конец кипения, °С, не выше:					
летнего	195	195	205	205	205
зимнего	185	185	195	185	185
Остаток в колбе, об. %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Давление насыщенных паров, кПа, не более:					
летнего	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
зимнего	66–93	66,7–93	66,7–93	66,7–93	66,7–93
Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup> топлива, не более	1,0	3,0	3,0	0,8	2,0
Содержание смол, мг/100 см <sup>3</sup> , не более:					
на месте производства	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
на месте потребления	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Содержание серы, мас. %, не более	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Индукционный период окисления на месте производства, мин, не менее	1200	900	900	1200	900
Цвет	—	Желтый	—	—	—

Из приведенных данных видно, что указанные марки различаются в основном октановыми числами и индукционными

периодами. Следует отметить различие во фракционном составе летнего и зимнего сортов бензина. У зимнего бензина все температуры выкипания ниже, чем у летнего, что облегчает запуск двигателей в зимний период.

В настоящее время в России выпускаются бензины в соответствии с ГОСТом 2084-77 и новым ГОСТом Р 51105-97, который отвечает современным экологическим требованиям. Основные характеристики бензинов по новому ГОСТу представлены в табл. 11.3.

Таблица 11.3

**Требования к качеству автомобильных бензинов  
(ГОСТ Р 51105-97)**

Показатель	«Нормаль-80»	«Регуляр-91»	«Регуляр-92»	«Премиум-95»	«Супер-98»
Октановое число (моторный метод), не менее	76,0	82,5	83,0	85,0	88,0
Содержание свинца, г/дм <sup>3</sup> , не более	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Содержание марганца, мг/дм <sup>3</sup> , не более	50	18	—	—	—
Содержание смол, мг/100 см <sup>3</sup> , не более	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Содержание серы, мас. %, не более	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Содержание бензола, об. %, не более	5	5	5	5	5
Индукционный период окисления, мин, не менее	360	360	360	360	360
Внешний вид	Чистый прозрачный				
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	700–750	725–780	725–780	725–780	735–780

Качество бензинов, выпускаемых в России, по ряду показателей ниже бензинов Европейского Союза и США, что подтверждается данными, приведенными в табл. 11.4.

**Сравнительная характеристика требований  
к автомобильным бензинам Евросоюза, США и России**

Компонент	Евросоюз			Россия*	США
	Евро 2	Евро 3	Евро 4		
Содержание бензола, об. %, не более	4	1	1	5	1
Содержание ароматических углеводородов, об. %, не более	—	42	30	—	30
Содержание серы, мас. %, (ppm)	0,05 (500)	0,015 (150)	0,003 (30) — 0,001 (10)	0,05 (500)	0,015 (150)
Содержание олефинов, мас. %, не более	—	18	14	—	—
Содержание кислорода, мас. %, не более	—	2,3	2,7	—	1,8–2,2
Применение моющих присадок	—	Да	Да	—	—

\* ГОСТ Р 51105-97 (01.01.99 г.).

Бензины, выпускаемые по ГОСТу Р 51105-97, удовлетворяют современным требованиям к качеству бензина, но не удовлетворяют перспективным. Для обеспечения регионов с высоким количеством автомобильного автотранспорта экологически чистым топливом в стране выпускается бензин по техническим условиям (ТУ 38.401-58-171-96 и ТУ 38.301-25-41-07), в которых установлены более жесткие нормы по содержанию бензола (не более 3–5 об. %), ароматических углеводородов (не более 45 об. %) и добавление моющих присадок.

### 11.3. Требования к качеству авиационных бензинов

В большинстве случаев в авиационных двигателях производится принудительный впрыск бензинов во впускную систему, что определяет более жесткие требования к авиационным бензинам по сравнению с автомобильными. В связи с этим

в авиационные бензины вводят компоненты прямой перегонки нефти, каталитического риформинга, алкилирования, ароматизации, реже продукты изомеризации [42; 54; 62]. Продукты вторичных процессов, содержащие олефиновые углеводороды, для получения авиационных бензинов не используются. К основным показателям качества авиационных бензинов относятся достаточная детонационная стойкость на богатой и бедной топливовоздушной смеси, оптимальный фракционный состав, низкая температура кристаллизации, небольшое содержание смолистых веществ, кислот и сернистых соединений, высокая теплота сгорания и стабильность при хранении.

Для авиационных двигателей требуется топливо с более высокими антидетонационными свойствами, чем у автомобильных бензинов [15, 58, 63]. В связи с этим оценка авиационных бензинов по этому показателю осуществляется на бедной и богатой смесях. Проводится она не только по октановому числу, но и по показателю сортности.

*Сортностью бензина* называется число, показывающее в процентном отношении, какую мощность может развивать двигатель на испытуемом бензине по сравнению с изооктаном, сортность которого, как и октановое число, принято за 100.

Авиационные бензины выпускают следующих марок: Б-91/115, Б-95/130 (ГОСТ 101272), Б-100/130 (ТУ 38.401-58-197-97), Б-92 (ТУ 38.401-58-47-92) и Б-70 (ТУ 38.101913-82). Эти бензины не имеют сортов по сезону, так как температура среды (в полете) мало изменяется в течение года. К ним добавляют значительно большее количество тетраэтилсвинца (от 2,5 до 3,3 г/кг), для них ужесточены нормы по кислотности, содержанию смол и серы. Для обеспечения требований ГОСТов и ТУ по детонационной стойкости, теплоте сгорания, содержанию ароматических углеводородов (чем больше в авиационном бензине ароматических углеводородов, тем выше его сортность на богатой смеси, но выше температура начала кристаллизации и выше вероятность образования паровых пробок в цилиндрах двигателя) к базовым авиационным бензинам добавляют такие компоненты, как алкилбензин, изомеризат, толуол (не более 20 об. %) и пиробензол (не более 10 об. %). В качестве антиокислителя применяется

*n*-оксифениламин, добавляемый в количестве 0,004–0,005 мас. %. Авиационные бензины окрашивают в яркие цвета: оранжевый, зеленый и желтый, что свидетельствует о наличии в топливе ядовитой этиловой жидкости. В настоящее время авиационных бензинов вырабатывается около 2 % от общего объема всех бензинов.

#### **11.4. Особенность ракетного топлива**

Массовые сорта российских ракетных топлив по качеству не уступают зарубежным, а по некоторым показателям (например, по содержанию серы) превосходят их [15, 58, 63].

Показатели качества отечественных ракетных топлив в прошлом устанавливались в соответствии с требованиями конструкторов авиационных двигателей. В настоящее время российские авиакомпании приобретают и берут в лизинг самолеты зарубежных фирм, а авиационные заводы России осваивают выпуск отечественных самолетов с зарубежными двигателями. Это приводит к тому, что качество авиационных топлив, по-видимому, будет сближаться с качеством европейских и американских топлив.

Актуальным является вопрос об организации в России производства топлива типа Jet-A (A-1), качественные показатели которого приведены в табл. 11.5. При внедрении такого топлива на нефтеперерабатывающих заводах изменится состав других топливных продуктов (бензиновой и дизельной фракций), так как указанное импортное топливо характеризуется более высокой, 10 %-й точкой выкипания (205 °С) по сравнению с отечественными марками ТС-1 и РТ. Эта марка импортного ракетного топлива имеет также более высокую температуру вспышки (38 °С), чем у отечественных ракетных топлив.

Многие НПЗ России уже приступили к производству ракетного топлива марки Jet. Для решения этой задачи потребуются значительные затраты: на освоение методов анализа ASTM, оснащение заводских лабораторий приборами и оборудованием, обучение персонала.

Сравнительная характеристика отечественных и зарубежных марок ракетных топлив приведена также в табл. 11.5.

### Требования к качеству российских и зарубежных ракетных топлив

Показатель	Российское топливо				Зарубежное топливо	
	ГОСТ 10227-86		ГОСТ 12308-89		Jet-A	JP-5
	ТС-1	РТ	Т-8В	Т-6		
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не менее	775	775	800	840	775-840	775-840
Фракционный состав:						
начало кипения, °С,						
не выше	150	—	—	—	—	—
не ниже	—	135	165	195	—	—
10 об. %, °С, не выше	165	175	185	220	205	205
98 об. %, °С, не выше	250	280	280	315	330	320
Высота некопящего пламени, мм, не менее	25	25	20	20	20-25	19
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60 (-55)	-55	-50	-60	-47 (-40)	-46
Содержание ароматических углеводородов, мас. %, не более	22	22	22	10	27-28 (25 об. %)	27-28 (25 об. %)
Содержание:						
общей серы, %, не более	0,2	0,1	0,1	0,05	0,3	0,4
меркаптановой серы, %, не более	0,003	0,001	0,001	Отс.	0,003	0,001
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	28	28	40	60	38	—

### 11.5. Требования к качеству дизельного топлива

В России в 2003 г. вырабатывалось около 49 млн т/год дизельного топлива, из которого 93 % — с содержанием серы до 0,2 % и 7 % — с содержанием серы от 0,2 % до 0,5 % [15; 54]. Основное количество (90 %) — это летнее дизельное топливо, 9 % составляет зимнее дизельное топливо с температурой застывания -35 °С и -45 °С, 1 % — арктическое дизельное топливо

с температурой застывания –55 °С для обеспечения транспорта, работающего в районах Крайнего Севера и Арктики.

Сравнительная характеристика дизельного топлива зарубежных и российских фирм представлена в табл. 11.6 и 11.7.

Таблица 11.6

**Основные требования зарубежных спецификаций  
к дизельному топливу**

Показатель	США	Страны Евросоюза	Швеция
Плотность при 15 °С, кг / м <sup>3</sup>	830–860	820–860	800–820
Фракционный состав:			
начало кипения, °С, не ниже	170	—	180
95 об. %, °С, не выше	320	370	295
	(90 %)		
Цетановое число, не менее	48	49	51
Цетановый индекс, не менее	48	46	47
Содержание серы, мас. %, не более	0,05	0,05	0,0005
Содержание ароматических углеводородов (в том числе полициклических), об. %, не более	1,4	—	0,1

Таблица 11.7

**Требования к качеству дизельного топлива  
(ГОСТ 305-82)**

Показатель	Марка топлива		
	Летнее	Зимнее	Арктическое
Цетановое число, не менее	45	45	45
Фракционный состав:			
50 об. %, °С, не выше	280	280	255
96 об. %, °С, не выше	360	340	330
Температура, °С:			
застывания, не выше	–10	–35/–45*	–55
помутнения, не выше	–5	–25/–35	—
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже:			
для быстроходных и судовых дизелей	62	40	35
для дизелей общего назначения	40	35	30

Окончание табл. 11.7

Показатель	Марка топлива		
	Летнее	Зимнее	Арктическое
Содержание меркаптановой серы, мас. %, не более	0,01	0,01	0,01
Содержание общей серы, мас. %, не более	0,2	0,2	0,2
Содержание фактических смол, мг/100 см <sup>3</sup> , не более	40	30	30
Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup> , не более	5	5	5
Иодное число, г I <sub>2</sub> /100 г, не более	6	6	6
Зольность, мас. %, не более	0,01	0,01	0,01
Коксуемость 10 %-го остатка, мас. %, не более	0,30	0,30	0,30
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не менее	860	840	830
Содержание водорастворимых кислот, щелочей, сероводорода, механических примесей, воды	Отсутствуют		

\* Числитель — для умеренной климатической зоны, знаменатель — для холодной зоны.

Из приведенных данных видно, что более жесткие требования предъявляются к дизельным топливам в странах Евросоюза, особенно в Швеции, и в США. С 1996 г. стандарты стран Евросоюза снизили требования к содержанию серы в дизельном топливе с 0,2 до 0,05 мас. %. Кроме того, они ограничивают содержание в дизельном топливе ароматических углеводородов, особенно полициклических как наиболее токсичных. Отмечается тенденция к облегчению фракционного состава и, как следствие, уменьшению плотности топлива. С этой целью на предприятиях России при гидроочистке необходимо наряду с заменой катализатора и увеличением его загрузки в 1,2–1,5 раза повысить давление в аппаратуре до 5 МПа и провести ряд работ по реконструкции и замене оборудования. Для перевода всех НПЗ страны на выпуск экологически чистого дизельного топлива потребуется сооружение новых мощностей по более глубокой очистке дизельной фракции от серы и ароматических соединений. Принципиальным отличием такой технологии является применение оборудования, работающего под давлением 7–10 МПа, что позволяет перерабатывать как прямогонные дистилляты, так и вторичное сырье, объемы которого постоянно возрастают по мере углубления переработки нефти.

В настоящее время для всех дизельных топлив, поставляемых на экспорт, введены дополнительные характеристики с целью снижения износа двигателей:

- уменьшение концентрации природных ПАВ, удаляемых при гидроочистке, и увеличение глубины обессеривания топлива;
- снижение предельной температуры фильтруемости топлива путем смешения его различных фракций;
- повышение качества дизельного топлива путем введения различных присадок: антидымных, моющих, депрессорных, противоизносных и др.

### **11.6. Котельные, судовые, газотурбинные и печные топлива**

Топочные мазуты представляют собой одну из основных разновидностей тяжелого жидкого топлива, включающего также флотский мазут и мартеновское топливо [15; 44]. Топочные мазуты получают на НПЗ либо в процессе прямой перегонки нефти, либо при высокотемпературной перегонке ее промежуточных фракций (крекинг-процесс).

По способу получения различают прямогонные мазуты и крекинг-мазуты. Первые представляют собой смесь тяжелых остатков перегонки нефти с ее маловязкими фракциями, в том числе дистиллятами. Крекинг-мазут — тяжелый высоковязкий остаток крекинг-процесса. К судовым относятся мазуты марок Ф-5 и Ф-12, а к котельным — топочные мазуты марок М-40 и М-100.

Требования, предъявляемые к качеству котельных, тяжелых моторных, судовых, газотурбинных и печных топлив, определяются такими показателями, как содержание воды, серы, механических примесей, зольность, вязкость, температура застывания и вспышки, теплота сгорания. Для предотвращения забивания форсунок содержание механических примесей в топливе М-40 устанавливается на уровне 0,5 %, а в топливе М-100 — не более 1,0 %.

Зольность топочных мазутов весьма незначительна и обычно не превышает 0,1 мас. %, а содержание в них воды колеблется в пределах от 0,5 до 3,0 мас. %. Повышенное содержание воды

в сернистых мазутах помимо усложнения подачи мазута в систему усиливает коррозию мазутопроводов и аппаратуры в связи с образованием сероводорода.

Топочные мазуты по содержанию в них серы подразделяются на три сорта: малосернистые — серы до 0,5 мас. %; сернистые — от 0,5 до 2,0 мас. % и высокосернистые — от 2,5 до 3,5 мас. %. В ряде стран в последние годы приняты ограничения на содержание серы в мазутах до 0,5–1,0 мас. %.

Характеристика флотского и топочного мазутов, соответствующих требованиям ГОСТа 10585-75, приведена в табл. 11.8.

Таблица 11.8

**Требования к качеству марок топочного мазута  
(ГОСТ 10585-75)**

Показатель	Марка мазута			
	Ф-5	Ф-12	М-40	М-100
Вязкость при 50 °С, не более:				
условная, °ВУ	5,0	12,0	—	—
кинематическая, мм <sup>2</sup> /с	36,2	89,0	—	—
Вязкость при 80 °С, не более:				
условная, °ВУ	—	—	8,0	16,0
кинематическая, мм <sup>2</sup> /с	—	—	59,8	118,0
Вязкость динамическая при 0 °С, Пас, не более	2,7	—	—	—
Зольность, мас. %, не более	0,05	0,10	0,12	0,14
Содержание механических примесей, мас. %, не более	0,10	0,12	0,5	1,0
Содержание воды, мас. %, не более	0,3	0,3	1,0	1,0
Содержание серы, мас. %, не более:				
малосернистый мазут	—	0,6	1,0	1,0
сернистый мазут	2,0	—	2,0	2,0
высокосернистый мазут	—	—	3,5	3,5
Коксуемость, мас. %	6,0	—	—	—
Содержание смолистых веществ, мас. %, не более	50	59	—	—
Содержание сероводорода	Отсутствует		Не нормировано	
Температура вспышки, °С, не ниже:				
в закрытом тигле	80	90	—	—
в открытом тигле	—	—	90	110
Температура застывания, °С, не выше:				
мазута из высокопарафиновой нефти	–5	–8	10	25
	—	—	25	42

Показатель	Марка мазута			
	Ф-5	Ф-12	М-40	М-100
Теплота сгорания низшая в пересчете на сухое топливо, кДж/кг, не менее:				
малосернистого и сернистого мазутов	41 454	41 454	40 740	40 530
высокосернистого мазута	—	—	39 900	39 900
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не более	955	960	—	—

Для снижения температуры застывания до 10 °С в мазут марки М-40 добавляют 8–15 % среднестиллятных фракций. Флотский мазут марки Ф-5 получают смешиванием 60–70 % прямогонного мазута и 30–40 % дизельного топлива с добавкой депрессорной присадки. Допускается использование в его составе 22 % керосиново-газойлевых фракций вторичных процессов, в том числе легкого газойля каталитического и термического крекинга.

Печное бытовое топливо, предназначенное для сжигания в отопительных установках небольшой мощности, расположенных в жилых помещениях, используемых в сельском хозяйстве для приготовления кормов, сушки зерна, фруктов, зерна и других целей, по фракционному составу может быть несколько тяжелее дизельного топлива. В таком топливе не нормируется цетановое и иодное числа, температура помутнения. Оно может содержать до 1,1 % серы. В северных районах страны в период с 1 апреля по 1 сентября допускается производство топлива с температурой застывания –5 °С.

Вязкость относится к основным показателям качества котельных и тяжелых моторных топлив, определяющим способы и условия слива и транспортировки топлива, эффективность работы форсунок. Вязкость влияет также на скорость осаждения механических примесей и полноту их осаждения в топливе. При положительных температурах (50–80 °С) условную вязкость топлив определяют по ГОСТу 6258-85 с помощью вискозиметра ВУМ. Вязкость при низких температурах определяют по ГОСТу 1929-87 с помощью ротационного вискозиметра «Реотест».

Температура вспышки, как и температура воспламенения, позволяет судить о составе и качестве жидкого топлива и определяет требования к пожарной безопасности остаточных топлив. В связи с этим, особенно при использовании топлив с низкой температурой вспышки, возрастает пожарная опасность, существует возможность их вспенивания, отмечаются другие сложности при эксплуатации. Для топлив, используемых в судовых энергетических установках, нормируется температура вспышки в закрытом тигле ( $> 75\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), для котельных топлив — в открытом тигле ( $> 90\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Разность температур воспламенения жидкого топлива составляет  $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Температура самовоспламенения мазутов находится в пределах от  $500$  до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В присутствии катализатора и при обогащении воздуха кислородом температура самовоспламенения заметно снижается.

Как и вязкость, температура застывания характеризует условия слива и перекачки топлива. Температура застывания зависит от качества нефти и условий получения топлива. Для топочных мазутов марок М-40 и М-100 она находится в пределах  $22\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и практически не изменяется при хранении топлива. Температура застывания тяжелых моторных топлив (например котельного мазута марок Ф-5, ДТ, ДМ) при хранении может повыситься на  $4\text{--}15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что очень затрудняет их применение. В связи с этим срок их хранения ограничивается тремя месяцами.

Высокой температурой застывания характеризуются мазуты прямой перегонки и крекинг-остатки (от  $25$  до  $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Для снижения температуры застывания применяют депрессорные присадки, синтезированные на основе сополимера этилена с винилацетатом.

Теплота сгорания является важнейшим показателем, так как определяет расход топлива (соответственно количество заправки на судах). Она зависит от основных компонентов С и Н, а также от содержания S, О и N и находится в пределах от  $39\ 906$  до  $41\ 454$  кДж/кг при плотности  $940\text{--}970$  кг/м<sup>3</sup>. Нефтяные смолы и асфальтены, а также повышенное содержание серы и кислорода снижают теплоту сгорания топлива.

Моторные топлива марок ДТ и ДМ соответствуют требованиям ГОСТа 1667-68. К судовым топливам относят дистиллятное

топливо по ТУ 38.101567-87 и остаточные топлива марок СВТ, СВЛ, СВС по ТУ 38.1011314-90.

Для газотурбинных установок получают нефтяное топливо из дистиллятов вторичных процессов и прямой перегонки нефти путем компаундирования легких газойлей коксования, каталитического крекинга и прямогонных фракций дизельного топлива (180–420 °С). Характеристика топлива для газотурбинных установок, произведенного в соответствии с ГОСТом 10433-75, приведена в табл. 11.9.

Таблица 11.9

**Требования к качеству топлива  
для газотурбинных установок  
(ГОСТ 10433-75)**

Показатель	Марка топлива	
	А	Б
Условная вязкость при 50 °С, °ВУ, не более	1,6	3,0
Теплота сгорания низшая, кДж/кг, не менее	39 800	39 800
Зольность, мас. %, не более	0,01	0,01
Содержание, мас. %, не более:		
ванадия	0,00005	0,0004
кальция	0,0004	2,5
серы	1,8	0,03
механических примесей	0,02	0,5
свинца	< 0,0001	—
Коксуемость, мас. %, не более	0,2	0,5
Температура, °С:		
вспышки в закрытом тигле, не ниже	65	62
застывания, не выше	5	5
Иодное число, г I <sub>2</sub> /100 г топлива, не более	—	45
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не выше	—	935

---

## Глава 12

# Свойства и область применения нефтяных и синтетических масел

### 12.1. Общая характеристика и особенность получения нефтяных масел

Нефтяные масла представляют собой смеси высокомолекулярных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с небольшой примесью смолисто-асфальтеновых веществ. В соответствии с областью применения они подразделяются на смазочные масла и масла специального назначения. Смазочные масла, применяемые практически во всех областях техники, в зависимости от назначения выполняют следующие функции: уменьшают коэффициент трения между движущимися поверхностями, снижают интенсивность изнашивания металлов и защищают их от коррозии, охлаждают трущиеся детали, уплотняют зазоры между деталями, удаляют продукты, получаемые при трении деталей [11; 26; 30].

Специальные масла служат рабочими жидкостями в гидравлических передачах, являются изоляционной средой в трансформаторах, конденсаторах, кабелях, масляных выключателях, используются при изготовлении пластичных смазок, присадок и т. п.

Обычные товарные масла получают путем добавления к базовым маслам композиции присадок. Различают базовые масла трех типов [15]:

1) минеральные, получаемые в процессе переработки нефти (наилучшие — из парафино-нафтеновой нефти);

2) синтетические, получаемые путем синтеза органических веществ;

3) частично синтетические, состоящие из смесей минеральных и синтетических веществ.

По способу выделения минеральные масла подразделяются на следующие группы:

1. Дистилляционные масла, получаемые из масляных фракций, выделенных при вакуумной перегонке мазута (при температурах 350–400, 400–450 и 450–500 °С). Иногда выделяют четыре-пять масляных фракций с разностью температур выкипания 20–60 °С, обеспечивая четкое разделение между концевой фракцией (540–560 °С) и гудроном.

2. Остаточные фракции, получаемые из деасфальтизата, выделенного при деасфальтизации гудрона жидким пропаном, а также при переработке фракции 500–560 °С, выделенной при глубоковакуумной перегонке мазута.

3. Компаундированные масла, получаемые при смешении в определенных пропорциях дистиллятных и остаточных базовых масел.

В связи с тем что дистилляты и деасфальтизат содержат нежелательные компоненты, их подвергают дополнительной очистке (селективной, адсорбционной, кислотно-щелочной, кислотно-контактной и гидроочистке — гидрокрекингу). При очистке селективным растворителем (фенолом, фурфуролом) удаляются полициклические ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и гидросоединения, ухудшающие вязкостно-температурные и антиокислительные свойства базовых масел.

При депарафинизации дистиллятных рафинатов смешанным растворителем (метилэтилкетон-толуол) удаляются нормальные высокоплавкие парафины (гач), а при переработке остаточных рафинатов — церезины (петролатум), ухудшающие низкотемпературные свойства. При гидроочистке (или контактной очистке) удаляются полярные гетеросоединения, ухудшающие цвет и запах. Иногда при гидроочистке предусматривается очистка масляных фракций и рафинатов. По технологии фирм «Эксон-Мобил» и «Шеврон» высококачественные масла получают путем гидрокрекинга масляной фракции с последующей гидроизомеризацией или гидроизомеризацией гача.

Основными показателями качества смазочных масел являются: величина вязкости, устойчивость к окислению кислородом воздуха (термостабильность), смазывающие свойства, защитные и коррозионные свойства. Наилучшими вязкостно-температурными свойствами обладают парафиновые и нафтеновые углеводороды, химически стойкими являются малоциклические нафтены, нафтенно-ароматические компоненты и высокомолекулярные соединения. У ароматических соединений смазывающая способность максимальна. Однако они имеют низкие вязкостно-температурные и антиокислительные свойства и поэтому удаляются.

## **12.2. Характеристика и методы получения синтетических масел**

Синтетические базовые масла разделяют на углеводородные (полиальфаолефины и алкилбензолы) и неуглеводородные (эфирные двухосновных кислот и сложные эфиры многоатомных спиртов) [15; 54]. Синтетические и базовые компоненты иногда комбинируют, чтобы нивелировать недостатки одного из компонентов. Недостатками синтетических масел являются плохая совместимость с эластомерами и коррозионная активность по отношению к сплавам цветных металлов. Однако по сравнению с минеральными маслами они имеют некоторые преимущества: меньшее изменение вязкости с температурой (индекс вязкости — до 150), низкую температуру застывания (до  $-60...70$  °С), низкую испаряемость и меньший расход масла, лучшую стойкость к окислению и термическую стабильность, меньшую склонность к образованию отложений, надежное смазывание при высоких нагрузках и температурах, увеличенные сроки работы, меньшие потери на трение и экономию топлива.

Частично синтетические масла получают смешением глубоочищенных минеральных базовых масел с синтетическими. По сравнению с синтетическими такие масла имеют более низкую стоимость, в них устранен ряд недостатков, присущих синтетическим маслам, и сохранены преимущества последних.

### 12.3. Характеристика нефтяных смазочных масел

К смазочным маслам относятся моторные, промышленные, трансмиссионные и другие масла [11; 15; 54].

*Моторные масла* предназначены для смазки двигателей внутреннего сгорания различных типов. Их доля в общем объеме производства масел составляет 50–60 %. Тенденция к форсированию ДВС и ужесточению норм по выбросам требует модернизации двигателей путем увеличения степени сжатия, турбонаддува, рециркуляции части выхлопных газов, задержки впрыска и т. д. [3]. Это предъявляет повышенные требования к качеству товарных (базовых) масел. В соответствии с классификацией Американского института нефти (API) базовые масла подразделяются на пять групп в зависимости от индекса вязкости, содержания насыщенных соединений и серы. Характеристика базовых масел приведена в табл. 12.1 [15; 54].

Таблица 12.1

#### Классификация базовых масел по API

Группа	Содержание, %		Индекс вязкости	Технология производства
	насыщенных соединений	серы		
I	< 90	> 0,03	≤ 80 и < 120	Традиционная (селективная) очистка
II	≥ 90	≤ 0,03	≥ 80 и < 120	Гидропереработка
III	≤ 90	≤ 0,03	≥ 120	Жесткая гидропереработка (гидрокрекинг / гидроизомеризация)
IV	Поли-α-олефины			Органический синтез
V	Прочие, не включенные в группы I–IV			

Ежегодно производится более 30 млн т базовых масел, из них около 80 % приходится на масла I группы. В странах Евросоюза в основном производятся масла I группы, и качество товарных масел обеспечивается за счет присадок. Прогнозируется выпуск базовых масел III группы и синтетических масел. Основные характеристики некоторых моторных масел приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

## Основные характеристики некоторых моторных масел

Марка масла	Вязкость, сСт			Индекс вязкости, не менее	Отношение вязкости, не более		Температура, °С	
	100 °С, не более	50 °С, не менее	-40°С, не более		$V_{50}/V_{100}$	$V_{-20}/V_{50}$	застывания, не более	вспышки, не менее
Для карбюраторных двигателей								
М-8В	8 ± 0,5	—	—	90	—	—	-25	100
М-8Г1	8 ± 0,5	—	—	100	—	—	-30	210
М-6з/10Г1	10 ± 0,5	—	—	125	—	—	-32	210
М-12Г1	12 ± 0,5	—	—	95	—	—	-20	220
Для дизельных двигателей								
М-8Г2	8 ± 0,5	—	—	90	—	—	-25	200
М-10Г2	11 ± 0,5	—	—	90	—	—	-15	205
М-8Г2к	8 ± 0,5	—	—	95	—	—	-30	200
М-10Г2к	11 ± 0,5	—	—	90	—	—	15	205
Для авиационных поршневых двигателей								
МС-14	14	—	—	—	6,55	—	-30	220
МС-20	20	—	—	—	7,85	—	-18	270
МК-22	22	—	—	—	8,75	—	-14	250
Для турбореактивных двигателей								
МС-6	—	6–6,3	1700	—	—	—	-55	145
МК-8	—	8,3	6500	—	—	56	-55	140
МК-8п	—	8,3	—	—	—	60	-55	135
МС-8	—	7,5–8,5	3500	—	—	50	-55	150
МС-8п	—	8	4000	—	—	—	-55	150

Примечание: МС и МК — масло соответственно селективной и кислотной очистки; з — загущенное масло; к — масло с композицией присадок; п — масло с присадкой.

Соответствие классов вязкости и групп моторных масел по ГОСТу 17479.1-85 и классификациям ACEA (Ассоциации европейских производителей автомобилей), ILSAC (Международный комитет по стандартизации), API приведены в табл. 12.3, а соответствие классов вязкости и групп моторных

масел по этому ГОСТу и классификациям SAE (Американского общества автомобильных инженеров), API — в табл. 12.4.

Таблица 12.3

**Примерное соответствие наиболее распространенных классификаций моторных масел**

Назначение масла	ACEA	API	ILSAC	ГОСТ
Масла для бензиновых двигателей	A1-01 (A1-98)	SH	GF-1	—
	A2-98	SH	—	А <sub>1</sub>
	A3-01 (A3-98)	SJ	—	—
	A4-00	SJ	GF-2	—
	A5-01	SL	GF-3	—
	—	—	GF-4	—
Масла для легких высокооборотных двигателей	B1-01, B2-98,	SH/CD, SH/CF, CJ/CF, SJ/CG-4, SL/CH-4	—	—
	B3-98,		—	Д
	B4-01, B5-01		—	—
Масла для тяжелых дизелей грузовых автомобилей и автотракторной техники	E1-06	CD	—	Е <sub>2</sub>
	E2-96	CE	—	А <sub>2</sub>
	E3-96	CF-4	—	А <sub>2</sub>
	E4-99	CG-4	—	—
	E5-99	CH-4	—	—

Таблица 12.4

**Соответствие классов вязкости и групп моторных масел по ГОСТу 17479.1-85 и классификациям SAE и API**

Класс вязкости		Класс вязкости	
по ГОСТу 17479.1-85	по SAE	по ГОСТу 17479.1-85	по SAE
3 <sub>3</sub>	5W	2/4	—
4 <sub>3</sub>	10W	3 <sub>3</sub> /8	5W-20
5 <sub>3</sub>	15W	4 <sub>3</sub> /6, 4 <sub>3</sub> /8	10W-20
6 <sub>3</sub> , 7 <sub>3</sub>	20W	4 <sub>3</sub> /10	10W-30
8 <sub>3</sub> , 10 <sub>3</sub> , 12 <sub>3</sub>	30W	5 <sub>3</sub> /10, 5 <sub>3</sub> /12	15W-30
14 <sub>3</sub> , 16 <sub>3</sub>	40W	6 <sub>3</sub> /10	20W-30
20 <sub>3</sub>	50W	6 <sub>3</sub> /14, 6 <sub>3</sub> /16	20W-40

Группа масла		Группа масла	
ГОСТ 17479.1-85	API	ГОСТ 17479.1-85	API
А	SB	E <sub>1</sub> /E <sub>2</sub>	SG/CF-4
B <sub>1</sub> /B <sub>2</sub>	SC/CA	—	SH*
B <sub>1</sub> /B <sub>2</sub>	SD/CB	—	SJ*
Г <sub>1</sub> /Г <sub>2</sub>	SE/CC	—	SL*
Д <sub>1</sub> /Д <sub>2</sub>	SF/CD	—	CG-4*

\* Современные масла этих классов не имеют отечественных аналогов.

По ГОСТу 17481-85 отечественные товарные моторные масла обозначаются буквой М с указанием класса вязкости (по значению при 100 °С) и группы в соответствии с эксплуатационными свойствами — буквами А, Б, В, Г, Д и Е с индексом 1 или 2, обозначающим применимость их в карбюраторных (инжекторных) или дизельных двигателях. В зависимости от форсированности работы ДВС масла подразделяются на группы: А — для нефорсированных двигателей, Б — для малофорсированных, В — для среднефорсированных, Г — для высокофорсированных двигателей, Д — для высокофорсированных дизелей, работающих в тяжелых условиях, Е — для малооборотных дизелей.

Доля *индустриальных масел* в общем объеме производства смазочных масел превышает 30 %. В маркировках всех индустриальных масел цифра показывает значение кинематической вязкости при 50 °С. Они подразделяются на масла общего и масла специального назначения. Индустриальные масла общего назначения применяются для смазывания наиболее широко распространенных узлов и механизмов оборудования различных отраслей промышленности — текстильных машин, металлорежущих станков, редукторов и передач прокатного, кузнечного и прессового оборудования. Такие масла представляют собой очищенные дистилляты и остаточные масла и их смеси и подразделяются на легкие, средние и тяжелые. Масла серии «И» не содержат присадок. Масла серии «ИГП» содержат антикислотную, противокоррозионную и антипенную присадки. Индустриальные масла специального назначения чаще всего содержат присадки различного состава

и предназначены для использования в узких или специфических областях промышленности.

*Трансмиссионные масла* предназначены для предотвращения или снижения износа элементов пар трения, работающих под действием высоких нагрузок, уменьшения вибрации и шума, защиты элементов от ударных нагрузок, удаления из зоны трения продуктов износа и отвода избыточного тепла. Они должны обладать наряду с высокой смазывающей способностью хорошими вязкостно-температурными свойствами. Масла гидравлических трансмиссий, помимо своего основного назначения, являются гидравлической средой, заполняющей систему. Трансмиссионные масла используются для смазки агрегатов трансмиссионных машин и промышленных редукторов. В зависимости от напряженности работы передач согласно ГОСТу 17479-85 они подразделяются на пять групп. Характеристика масел общего назначения приведена в табл. 12.5, а условия применения трансмиссионных масел — в табл. 12.6.

Таблица 12.5

### Основные характеристики промышленных масел общего назначения

Марка масла	Вязкость при 50 °С, сСт	Индекс вязкости, не менее	Температура, °С		Область применения
			застывания, не выше	вспышки, не ниже	
И-5А	4–5	—	–25	120	Малонагруженные высокоскоростные механизмы и контрольно-измерительные приборы
И-8А	6–8	—	–20	130	
И-12А	10–14	—	–30	165	Втулки, подшипники автоматических линий, зубчатые передачи
И-20А	17–23	85	–15	180	Гидросистемы станков, автоматических линий, мало- и средненагруженные зубчатые передачи и т. п.
И-30А	28–33		–15	180	
И-40А	35–45		–15	190	
И-50А	47–55		–20	200	
ИГП-4	3,4–4,4	90	–15	125	Высокоскоростные механизмы: текстильные машины, сепараторы, металлорежущие станки и др.
ИГП-6	5,5–7,5		–15	140	
ИГП-8	7,0–9,0		–8	140	

Окончание табл. 12.5

Марка масла	Вязкость при 50 °С, сСт	Индекс вязкости, не менее	Температура, °С		Область применения
			застывания, не выше	вспышки, не ниже	
ИГП-18	16,5–20,5	90	–15	170	Гидросистемы станков, автоматических линий, прессов, редукторов, подшипников, коробок передач и т. д.
ИГП-30	28–31		–15	200	
ИГП-38	35–40		–15	210	
ИГП-49	47–51		–15	215	
ИГП-49	70–75	90	–16	220	Гидросистемы тяжелого прессового оборудования, тяжелые зубчатые и червячные редукторы и т. д.
ИГП-49	88–94		–15	225	
ИГП-49	110–118		–18	225	
ИГП-152	147–158	90	–15	230	Нагруженные зубчатые и червячные передачи, коробки скоростей и др.
ИГП-182	175–190		–8	240	

Таблица 12.6

### Условия применения трансмиссионных масел

Группа	Условия применения
ТМ-1 (без присадок)	Для зубчатых передач с напряжением в зоне контакта до 1600 МПа и температурой масла до 90 °С
ТМ-2 (с противоизносной присадкой)	То же, до 2100 МПа и 130 °С
ТМ-3 (с противозадирными присадками)	То же, до 2500 МПа и 150 °С
ТМ-4 (с противозадирными присадками высокой эффективности)	Для зубчатых передач с напряжением в зоне контакта до 2100 МПа и температурой масла 150 °С, а также гипоидных передач при высокой скорости и низком крутящем моменте
ТМ-5 (то же)	Гипоидные передачи при высокой скорости, ударных нагрузках, высоком крутящем моменте и температуре масла до 150 °С

В зависимости от вязкости трансмиссионные масла подразделяются на четыре класса. Характеристики марок трансмиссионных масел приведены в табл. 12.7.

### Основные характеристики трансмиссионных масел

Марка масла	Вязкость		Индекс вязкости, не менее	Температура застывания, °С, не более	Температура применения, °С
	кинематическая при 100 °С, сСт	динамическая при –15 °С, Па·с, не более			
ТМ2-18 (ТЭп-15)	15 ± 1	200	—	–18	от –35 до 35
ТМ2-34 (ТС)	20,5–32,4	—	—	–20	от –20 до 45
ТМ3-18 (ТСп-15к)	15 ± 1	180	—	–20	от –35 до 35
ТМ3-9 (ТСп-10)	10	300 (при –35 °С)	90	–40	от –60 до 15
ТМ4-18 (ТСп-14)	14	80 (при –20 °С)	—	–25	от –35 до 35
ТМ4-34 (ТСгип)	20,5–32,4	—	—	–20	от –20 до 45
ТМ4-95 (ТСгип)	9	250 (при –45 °С)	120	–50	от –60 до 25
ТМ5-18 (ТАД-17д)	17,5	—	100	–25	от –35 до 35

### 12.4. Характеристика и области применения специальных масел

К специальным относятся энергетические, вакуумные, технологические и медицинские масла [15; 59].

**Энергетические масла** подразделяется на турбинные, компрессорные и электроизоляционные.

*Турбинные масла* (Тп-22, Тп-30, Тп-46) применяют для смазки и охлаждения подшипников, турбоагрегатов, маслонапорных установок гидротурбин судовых паротурбинных установок и др. Они должны обладать хорошей стабильностью против окисления при рабочей температуре (60–100 °С и выше), обеспечивать длительную бесшумную работу (несколько лет) без выделения продуктов окисления и иметь высокие деэмульгирующие характеристики при контакте с водой.

*Компрессорные масла* (Кп-8, К-12, К-19 и К-28) предназначены для смазки различных узлов и деталей компрессорных машин, а также для создания уплотнений. Для смазки компрессоров используются нефтяные масла, различающиеся по вязкости.

Электроизоляционные масла, к которым относятся трансформаторные (Т-750, Т-1500 и ТКп), конденсаторные и кабельные масла, представляют собой специфическую группу несмазочных масел и являются жидкими диэлектриками. Основное их назначение — изоляция токонесущих частей электрооборудования, гашение электрической дуги в выключателях и отвод тепла. Наиболее распространенными из них являются трансформаторные масла.

Характеристика энергетических масел приведена в табл. 12.8.

Таблица 12.8

### Основные характеристики энергетических масел

Марка масла	Вязкость при 50 °С, сСт	Индекс вязкости, не менее	Температура, °С		Область применения
			застывания, не менее	вспышки, не менее	
Тп-22	20–23	90	–15	186	Паровые и газовые турбины, турбокомпрессоры, редукторы и т. д.
Тп-30	28–32	87	–10	190	Гидротурбины, паровые турбины, вентиляторы, дымососы и т. д.
Тп-46	44–48	85	–10	195	Судовые паротурбины, гидроприводы и др.
Кп-8	7–9	—	—	—	Турбокомпрессоры, воздуходувки
К-12	11–14	—	–25	216	Одно- и многоступенчатые компрессоры низкого и среднего давления
К-19	17–21	—	–5	245	То же для высокого давления
К-28	26–30	—	–10	275	Многоступенчатые компрессоры высокого давления
Т-750	9 (1800 при –30 °С)	—	–53	135	Трансформаторы с напряжением до 75 кВ
Т-1500	8	—	–45	135	Электрооборудование линий электропередач до 1500 кВ
ТКп	9	—	–45	135	Охлаждение и изоляция электрооборудования до 500 кВ

**Вакуумные масла** служат в качестве смазки трущихся деталей вакуумных насосов. Они не должны испаряться в глубоком вакууме, создаваемом насосом. Такие масла не содержат присадок, имеют узкий фракционный состав, низкую испаряемость, высокую стабильность против окисления. Получают вакуумное масло путем отгонки легкой фракции от очищенного базового масла под глубоким вакуумом. Марки вакуумного масла VM-1 — VM-6 различаются вязкостью при 50 °С (от 10 до 70 сСт) и температурой вспышки (от 180 до 230 °С).

**Технологические масла** подразделяются на масла общего назначения, масла для производства химических волокон и мягчители шинных смесей. К первой группе относятся масла для пропитки кож, закалочные масла (металлообработка), масла — поглотители ароматических соединений (коксохимическое производство) и др. Ко второй группе относят масла марок С-9, С-15 и С-25 типа индустриального И-20 или трансформаторного, которые применяют как компоненты засаливающих препаратов в производстве химических волокон. К третьей группе относят масла-мягчители, которые вводят в состав резиновых смесей при производстве шин для придания им эластичности, улучшения формуемости. В качестве масел используются высокоароматизированные остаточные экстракты селективной очистки ПН-6ш и ПН-6к. Свойства каждой марки оговариваются специальными ТУ или ОСТами для соответствующей технологической операции.

**Медицинские масла** — это небольшая группа минеральных масел высокой степени очистки от ароматических соединений серной кислотой, допущенных органами здравоохранения в качестве компонентов лечебных препаратов или парфюмерных изделий. Они выпускаются двух видов — вазелиновое медицинское (для лечебных целей) и парфюмерное (для изготовления кремов, паст, косметических карандашей и т. д.).

---

---

## Глава 13

# Улучшение качества нефтяных масел и получение на их основе смазок

### 13.1. Основы технологии получения нефтяных масел

Нефтяные минеральные масла различного назначения получают из остатков атмосферной перегонки мазута. Процесс получения товарных масел высокого качества включает три стадии [11; 15; 30]:

- 1) подготовка сырья — получение исходных масляных фракций;
- 2) получение компонентов из исходных масляных фракций;
- 3) смешение компонентов (компаундирование) и введение в них присадок.

Подготовка сырья заключается в разгонке мазутов под вакуумом. Для получения масел применяют две фракции: дистиллятную, выделяемую при вакуумной разгонке мазута, и остаточную, получаемую из остатка вакуумной разгонки мазута (выше 500 °С), то есть гудрона. В связи с тем что на качество масел оказывают влияние кислые и сернистые смолистые соединения и полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, а также парафины, их необходимо удалять из нефтяных фракций.

Для удаления указанных соединений применяют следующие избирательные методы:

- экстракцию соединений растворителями;

- осаждение соединений из растворов при пониженной температуре;
- физико-химическое (адсорбция) и химическое взаимодействие с серной кислотой (гидроочистка).

Производство остаточных масел сложнее, чем производство дистиллятных, из-за высокого содержания в гудронах смолисто-асфальтеновых веществ. Процесс получения масел заключается деасфальтизации — связывании смолисто-асфальтеновых веществ путем селективной очистки, в результате которой удаляются смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями.

Из рафината селективной очистки осаждают твердые парафины путем применения таких растворителей, как ацетон, дихлорэтан и др. Продукт депарафинизации доводят до кипения гидро- или адсорбционной очисткой, в дальнейшем процессы совпадают.

Применение гидрокрекинга и гидроизомеризации несколько изменяет технологию получения масел. Продукт гидрокрекинга вакуумного газойля при получении масел подвергается только депарафинизации, а масла при гидроизомеризации парафинов получаются более высокого качества. Они имеют более светлый цвет. Удаление смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями снижает коксуемость и повышает индекс вязкости масел. Удаление смолистых веществ и непредельных углеводородов значительно увеличивает термоокислительную стабильность. Очистка от кислых соединений снижает коррозионную активность, а выделение из масел твердых углеводородов приводит к понижению температуры их застывания. Применение всех перечисленных методов приводит не только к повышению качества масел, но и к увеличению выхода целевого продукта.

Масла товарных марок получают путем смешения отдельных компонентов (компаундированием) с добавлением различных присадок в зависимости от назначения масел.

## **13.2. Особенности технологии очистки масел органическими растворителями**

### **13.2.1. Применение растворителей в процессе очистки масел**

В связи с тем что масляные фракции состоят из различных углеводородов и гетероциклических соединений, характеризующихся различными физическими свойствами, они по-разному и при различных температурах (избирательно) растворяются в ряде органических растворителей [11; 15]. Избирательной (селективной) способностью обладают жидкие вещества, способные извлекать при определенной температуре из смеси, например из масла, только определенные компоненты, не растворяя остальные и не растворяясь в них.

Для процесса очистки масел избирательными растворителями, кроме того, имеют значение следующие факторы: температура процесса, критическая температура растворения масляной фракции в растворителе, соотношение растворителя и сырья, метод взаимодействия растворителя с сырьем. Давление влияет на процесс извлечения только лишь в случае применения в качестве растворителя сжиженного газа, например пропана, сернистого газа и др. [11; 30].

Регенерация растворителя из растворов масла и растворов нежелательных компонентов осуществляется в несколько стадий: на первой стадии отгоняют основную часть растворителя при повышенном или атмосферном давлении, затем, применяя водяной пар или вакуум, отгоняют остальную часть растворителя. Остаточное содержание растворителя в продуктах очистки не должно превышать 0,005–0,02 мас. %.

### **13.2.2. Деасфальтизация масел пропаном**

Деасфальтизация парафином применяется для очистки остаточных масел, получаемых из гудронов и полугудронов, содержащих более 50 мас. % смол и асфальтенов, подлежащих удалению. Сложный состав смолисто-асфальтеновых соединений осложняет подбор для них избирательных растворителей.

В связи с этим более целесообразно подбирать растворитель для цепных углеводов. Смолисто-асфальтеновые вещества почти не будут растворяться в таком растворителе и выпадут в осадок. Наиболее часто в качестве такого растворителя применяют жидкий пропан [11; 30].

Температура процесса, при котором смолы легко отделяются от масла в пропане, равна 50–85 °С, давление — 4,0–4,5 МПа. Лучшие результаты достигаются при двухступенчатой обработке, в процессе которой из гудрона выделяется до 10 мас. % масла.

При деасфальтизации идут одновременно два процесса:

1) коагуляция и осаждение асфальтово-смолистых веществ, уходящих с асфальтом;

2) экстракция углеводов, уходящих с асфальтом.

Установки деасфальтизации имеют мощность 460–640 тыс. т сырья в год. Основными аппаратами в процессе являются: печь для подогрева гудрона, две колонны для отпарки пропана от асфальта, три испарителя пропана, три отпарные колонны для деасфальтизата, экстракторы, теплообменники, холодильник, конденсатор, емкости для масла и различных продуктов (гудрона, пропана, асфальта и др.) [11; 50]. Определяющие параметры деасфальтизации — температура экстракции, соотношение «пропан — гудрон» и характер сырья. Получаемые в процессе продукты — деасфальтены первой и второй ступени — различаются по составу.

### 13.2.3. Фенольная очистка масел

Наиболее распространенными растворителями, применяемыми в промышленности, являются фенол, фурфурол и N-метилпирролидон [9, 30]. При взаимодействии с масляной фракцией они хорошо растворяют нежелательные компоненты и относительно мало растворяют ценные углеводороды. В нашей стране применяется в основном фенол. В связи с меньшей растворяющей способностью фурфурол требует применения более высококачественного сырья, чем фенол; он используется зарубежными фирмами. Но фенол, как и N-метилпирролидон, обладает избыточной растворяющей способностью и требует добавки антирастворителя, в качестве

которого используют воду или фенольную воду, содержащую 10–12 мас. % фенола. В связи с дефицитностью фенола в нашей стране в последнее время для очистки масел стал применяться и N-метилпирролидон.

При обработке масла растворителем образуются две фазы. Верхняя фаза (рафинатный раствор) содержит масло с небольшим количеством растворителя, нижняя фаза (экстрактный раствор) содержит основную массу растворителя и нежелательные компоненты. Для очистки гудрона от нежелательных компонентов фенолом применяется установка, включающая следующее оборудование: печи для подогрева гудрона и промежуточных продуктов, экстракционную колонну, колонну отпарки фенола от рафинатного раствора, три колонны отпарки фенолов от экстрактного раствора, теплообменники, абсорбер, кипятильник, холодильник, емкости для гудрона и различных продуктов (фенолов, рафината, экстракта и др.). Технологический режим работы установки характеризуется такими факторами, как соотношение «растворитель — сырье», температурный режим и количество антирастворителя, подаваемого в зону экстракции. С увеличением температуры и количества растворителя снижается выход рафината, но растет индекс вязкости масла.

#### **13.2.4. Депарафинизация масел**

Рафинаты селективной очистки, полученные из парафинистых нефтей, содержат твердые высокомолекулярные углеводороды. Рафинаты селективной очистки дистиллятных масляных фракций содержат преимущественно высокомолекулярные алканы с нормальной или слаборазвитой цепью углеводородов. Эти соединения осаждаются при охлаждении в виде крупных кристаллов правильной формы — так называемого гача [11; 30].

Рафинаты селективной очистки остаточных фракций содержат в основном высокомолекулярные нафтеновые и ароматические углеводороды с длинными парафиновыми радикалами нормального или слаборазвитого строения, которые при понижении температуры выделяются в виде мелких игольчатых кристаллов, называемых петролатумом. Вследствие этого масла становятся малоподвижными и не обеспечивают нормальную

эксплуатацию механизмов, особенно работающих при температуре 30 °С и ниже [66].

В связи с этим указанные масла требуется очищать от таких углеводородов глубоким охлаждением с применением селективных растворителей или без них. Однако в последнем случае кристаллы твердых углеводородов получаются мелкими, неправильной формы, плохо отделяются от масла и не достигается полнота очистки. В качестве растворителей депарафинизации применяют легкий бензин (процесс Добен), сжиженный пропан, дихлорэтан, кетоны.

Установка депарафинизации включает следующие участки:

- 1) участок кристаллизации и фильтрования;
- 2) участок регенерации растворителя;
- 3) холодильный участок и система инертного газа.

На участке депарафинизации в смешанном растворителе метилэтилкетон — толуол применяется следующее оборудование: четырехступенчатая ректификационная колонна, кристаллизатор раствора гача, два кристаллизатора — для сырья и различных продуктов, охладители растворителя (за счет холода фильтра и за счет охлаждения аммиаком), три теплообменника, два вакуум-фильтра, пять емкостей, холодильник и др. [11; 50].

Процесс депарафинизации проводят в две стадии. Первую стадию — до температуры, на несколько градусов превышающей температуру помутнения, — можно проводить быстро. Вторая стадия — от начала помутнения до температуры, при которой происходит основная кристаллизация, — должна протекать достаточно медленно (со скоростью охлаждения не более 60–80 °С/ч). Окончательное охлаждение до температуры фильтрования проводят значительно интенсивнее. Состав растворителя принимают на основе практических данных: в смеси метилэтилкетон-толуол содержание метилэтилкетона 40–60 %, в смеси ацетон-толуол содержание ацетона 25–40 %.

В процессе депарафинизации гач, содержащий 60–80 % *n*-алканов, обезмасливается с целью получения из него твердого парафина, содержащего примерно 1,5 мас. % масла.

При депарафинизации остаточного рафината также получается депарафинированное масло, а вместо гача — петролатум,

содержащий 50–65 мас. % *n*-алканов и изоалканы  $C_{33}$ – $C_{55}$ . В дальнейшем после обезмасливания из петролатума получают церезин.

### **13.3. Применяемые методы очистки масел**

#### **13.3.1. Адсорбционная очистка масел**

Адсорбционная очистка масел основана на способности адсорбентов избирательно извлекать из масел смолистые и сернистые соединения, непредельные и полициклические ароматические углеводороды, а также органические кислоты, остатки серной кислоты и растворителей [11; 30]. В качестве адсорбентов для очистки масел и топлив применяются природные глины (отбеливающие земли) и искусственные алюмосиликаты [61], которые перед применением активируют серной или соляной кислотой и высушивают.

При производстве масел и парафинов адсорбенты наиболее широко применяют для доочистки продуктов от осадков нежелательных компонентов: солей нафтеновых кислот и сульфокислот, кислых гудронов, серной кислоты, избирательных растворителей и смол. В промышленности используются следующие способы очистки масел:

- 1) контактная очистка с тонкоизмельченным адсорбентом;
- 2) фильтрование через слой гранулированного адсорбента (перколяция).

#### **13.3.2. Контактная очистка масел**

Контактную очистку масла осуществляют путем смешения тонко измельченной отбеливающей глины с маслом при нагревании. Смесь нагревают в течение 20–25 мин до температуры 80–120 °С (в случае применения легкого масла), 140–170 °С (среднего) или 180–220 °С (остаточного масла). Для обработки используется следующее оборудование: печь для подогрева смеси, отгонная колонна, теплообменник, проточный, холодный и горячий смесители, конденсатор смешения, сепаратор, два холодильника, дисковый и рамный фильтры,

емкости для сырья и различных продуктов [11; 50]. Сырье очищается непрерывно, вредные примеси извлекаются одновременно. Отработанная земля поступает на регенерацию или в отвал.

К достоинствам этого метода относится возможность легкого регулирования степени очистки, определяемой по цвету готового продукта, путем изменения температуры процесса и соотношения смеси. К недостаткам процесса относятся трудность регенерации адсорбента, высокие (до 30–40 %) потери масла с адсорбентом, частичное разложение масла вследствие того, что при высоких температурах природные алюмосиликаты проявляют крекирующую способность. Кроме того, в ряде случаев контактная очистка не позволяет получать масла достаточно высокого качества по цвету и не предусмотрена регенерация адсорбента на установке.

### **13.3.3. Очистка масла методом перколяции**

Перколяция (процеживание, фильтрация) — метод очистки масла путем пропускания его через слой неподвижного или движущегося сыпучего материала, в качестве которого применяется гранулированный адсорбент [11; 30]. В первом случае масло в чистом виде или в растворе тяжелого бензина фильтруется через неподвижный слой глины с частицами размером 0,3–2 мм.

Первые порции масла очищаются очень глубоко. По мере того как адсорбент наполняется извлекаемыми из масла веществами, качество очистки ухудшается. В конце процесса весь фильтрат удаляется, а адсорбент промывается растворителем (тяжелым бензином) для извлечения из фильтра остатков масла. Затем для удаления растворителя фильтр обрабатывается водяным паром, после чего адсорбент выгружается и заменяется новым.

Непрерывный процесс адсорбционной очистки и доочистки масла с использованием растворителя происходит в противотоке на движущемся синтетическом алюмосиликатном адсорбенте с размером зерен 0,25–0,8 мм. Растворитель — бензиновая

фракция с пределами выкипания 80–120 °С, содержащая 3–5 мас. % ароматических углеводов. В стадии адсорбции растворитель применяется для снижения вязкости масла, в стадии промывки служит десорбентом. Адсорбент подвергается непрерывной окислительной регенерации непосредственно на установке.

Основной недостаток метода перколяции на неподвижном адсорбенте — его трудоемкость и громоздкость. Основное преимущество — мягкие условия при температурах от 20 до 100 °С, отсутствие разложения углеводов масла. Метод применяется в основном для доочистки масел.

#### **13.3.4. Кислотно-контактная и кислотно-щелочная очистка масел**

Под воздействием серной кислоты в сырье протекают реакции окисления и полимеризации асфальтово-смолистых веществ и сульфирования части ароматических и нафтеновых углеводов. В качестве реагентов применяются 92–98 %-я кислота, 3–10 %-й раствор едкого натра (при кислотно-щелочной очистке) и отбеливающая земля (при кислотно-контактной очистке) [11; 63].

Процесс сернокислотной очистки может быть как периодическим, так и непрерывным. Периодическая очистка осуществляется в цилиндрическом реакторе объемом 25–250 м<sup>3</sup> с коническим днищем. В реакторе реакционная смесь перемешивается воздухом. Мешалка оборудована паровой рубашкой в конусной части. Установка для непрерывной сернокислотной очистки имеет в своем составе смесители, дозирующие насосы для кислоты, центрифуги для отделения кислого гудрона.

Недостаток процесса — сложность оборудования и малая производительность центрифуг.

Расход кислоты (в пересчете на сырье) составляет от 3 до 10 % — для дистиллятных масел и 50 % — для белых масел. Такой процесс применяется для очистки только масляных фракций уникальных малосернистых беспарафинистых нефтей (бакинской, эмбенской), а также для выработки белых масел.

### 13.3.5. Процесс гидроочистки масел

Гидроочистке подвергают депарафинированные масла из дистиллятных рафинатов, получаемые после очистки фенолом и фурфуролом, а также депарафинированные масла из остаточных фракций, получаемые после деасфальтизации масел пропаном и фенольной очистки [11; 30]. Цель гидроочистки масел — улучшение цвета, повышение стабильности и индекса вязкости, значительное снижение в масле содержания серы и кокса. Гидроочистка масел может эффективно применяться в различном сочетании с основными процессами масляного производства в зависимости от качества сырья и требований к готовым маслам. Обычно масла подвергают гидроочистке после очистки избирательными растворителями. В этом случае гидроочистка применяется вместо очистки отбеливающими землями.

Побочными продуктами гидроочистки являются сероводород, углеводородные газы и жидкий отгон, температура конца кипения которых ниже 360 °С. Сероводород применяется для производства серы и серной кислоты, углеводородные газы используются в качестве топлива непосредственно на установке, отгон добавляется к котельным топливам для снижения их вязкости.

Промышленная установка гидроочистки масел имеет три параллельных потока производительностью 120 тыс. т/год каждый. Потоки могут перерабатывать одновременно как одинаковое, так и разное сырье. В качестве катализаторов обычно применяют катализаторы АКМ и АНМ. Газ для очистки подается с установок каталитического риформинга.

## 13.4. Производство твердых и пластических смазок

### 13.4.1. Получение твердых парафинов и церезинов

Товарные парафины получают на НПЗ при переработке дизельных и масляных фракций парафинистых нефтей. Твердые парафины получают при депарафинизации дистиллятных масел, церезин (смесь твердых насыщенных углеводородов состава  $C_{36}H_{55}$ ) — при депарафинизации остаточных масел. Кроме

того, церезин получают при переработке озокерита путем плавления органической части, отгонки легкой части и очистки от смолистых веществ твердого остатка [6; 11; 27].

В настоящее время вырабатываются нефтяной парафин для пищевой промышленности, другие нефтяные парафины, церезин. Температура плавления парафинов 50–58 °С, температура каплепадения 57–80 °С. Парафины (кроме спичечного и парафина для синтеза) представляют собой массу белого цвета без запаха. Для разных марок парафинов допускается содержание масла от 0,5 до 5 %. В парафинах для пищевой промышленности не допускается присутствие бензопириенов.

#### **13.4.2. Обезмасливание гача (петролатума)**

В связи с тем что в гаче и петролатуме содержится значительное количество масла, для получения товарного парафина и церезина их необходимо подвергать обезмасливаю. Процесс обезмасливания можно вести методом потения или с применением избирательных растворителей [9; 50]. *Потение* — периодический процесс, проводимый в специальных теплоизолированных камерах, оборудованных на стенах паровыми змеевиками. Внутри камер устанавливаются аппараты для потения, которые состоят из неглубоких прямоугольных железных тарелок размером 12×3×0,2 м, расположенных одна над другой. Дно каждой тарелки представляет собой обращенную вниз пирамиду, из вершины которой выходит сливная труба. Все сливные трубы собираются в общий коллектор. В тарелке установлена горизонтальная металлическая решетка, на которую укладывают сетку и водяной змеевик. Под сеткой расположен паровой змеевик.

Обезмасленный парафин-сырец почти по всем показателям не соответствует требованиям ГОСТа, поэтому его дополнительно очищают, применяя один из следующих способов:

- 1) сернокислотную очистку с последующей доочисткой отбеливающими землями методом перколяции;
- 2) непрерывную адсорбционную очистку на крошке алюмосиликатного катализатора;

3) гидроочистку на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе при давлении 4 МПа и температуре 330 °С.

Для улучшения качества товарного парафина применяются присадки, например полиэтиленовый воск. Процесс обезмасливания с применением избирательных растворителей является продолжением и частью процесса депарафинизации, в котором применяются те же растворители и аналогичный режим фильтрации. В связи с этим обезмасливание гача базируется на тех же теоретических основах, что и процесс депарафинизации. Различия в технологиях этих процессов заключаются в различных требованиях к качеству получаемых продуктов.

Идентичность технологических схем этих процессов позволила создать комбинированные установки депарафинизации — обезмасливания. Поскольку технологические схемы и применяемые растворители в установках обезмасливания и депарафинизации идентичны, ограничимся лишь кратким описанием установки обезмасливания гача.

Гач, нагретый и гомогенизированный в теплообменнике, затем охлаждается в водяном холодильнике и смешивается с охлажденным растворителем. После этого смесь охлаждается в серии кристаллизаторов и направляется в барабанный вакуум-фильтр 1-й ступени, фильтрат из которого после отгонки растворителя в колоннах регенерации используется как готовый продукт. Осадок 1-й ступени вновь разбавляется холодным растворителем и поступает в фильтр 2-й ступени, из которого фильтрат возвращается в охлажденный поток гача, а осадок 2-й ступени также после отгонки растворителя в колоннах выводится как готовый парафин.

Максимально полному отделению масла от парафина при обезмасливании способствует соблюдение следующих условий: возможно более высокое содержание кетона в растворителе, создающее оптимальные условия роста кристаллов при достаточно полной растворимости жидких углеводородов; максимально допустимое по условиям растворимости твердых углеводородов разбавление гача растворителем.

При получении глубокообезмасленных парафинов с содержанием масла до 0,8 мас. % из гачей по указанной схеме

соотношение «растворитель — гач» увеличивается до (8–12) : 1. Особенностью обезмасливания петролатумов является однократная подача растворителя на разбавление перед 1-й ступенью и поддержание соотношения «растворитель — сырье» при этом около 9 : 1.

### 13.5. Производство пластических смазок

*Смазки* — это коллоидные системы, имеющие пространственную структуру, образованную частицами загустителя. Жидкая фаза в смазках удерживается в полутвердом состоянии благодаря силам притяжения твердых частиц, а также механически включается внутрь частиц загустителя. Электронной микрофотографией и рентгеноструктурным анализом установлено, что большинство смазок имеют волокнистую структуру. Вода и другие стабилизаторы повышают прочность коллоидной структуры смазок.

*Пластические смазки* — это мазеобразные продукты, не обладающие текучестью при обычных температурах и представляющие собой особый класс смазочных материалов. Пластические смазки на протяжении многих лет применяются для уменьшения трения и износа деталей в машинах и механизмах с высокими динамическими нагрузками, а также для защиты металлов от коррозии [11; 59]. Особый интерес к пластическим смазкам стимулируется возможностью получения смазочных компонентов с весьма разнообразными свойствами, пригодных для работы механизмов в сложных эксплуатационных условиях, где смазочные масла оказываются непригодны.

Пластические смазки готовят путем введения в нефтяные и синтетические смазочные масла специальных твердых мелкодисперсных загустителей, ограничивающих их текучесть.

Свойства пластических смазок в значительной степени зависят от природы загустителя. По этому признаку смазки делятся на две основные группы:

1) смазки, загустителями в которых являются твердые углеводороды (парафин, церезин, петролатум, воск), растворяющиеся в маслах при температурах, близких к температурам плавления, и образующие с маслами истинные растворы при температурах плавления; применяются в основном в качестве защитных, имеют сравнительно небольшой предел пластичности, ограниченный температурой плавления загустителя;

2) смазки, загустителями в которых являются твердые вещества (мыла), не взаимодействующие с маслами, но диспергирующиеся в них с образованием коллоидного раствора; к этой группе относятся 80–90 % всех применяемых смазок.

Процесс получения смазок может быть периодическим или непрерывным. Периодический процесс наиболее экономично применять заводам, вырабатывающим смазки в большом ассортименте. Производство крупных партий смазки одного сорта целесообразно делать непрерывным.

Периодический процесс производства (варки) антифрикционной мыльной смазки начинается с образования мыльной основы путем загрузки в котел 15–30 мас. % минерального мыла и всей массы жирового компонента. Смесь нагревается до температуры 80 °С, после чего в котел добавляют водный раствор щелочи или суспензию щелочного компонента. При интенсивном перемешивании и температуре 80–100 °С проходит омыление жиров, после чего температуру повышают до 105–130 °С и выпаривают излишнюю воду. Затем к мыльной основе добавляют остальное количество масла и, тщательно перемешивая, нагревают кальциевые мыла до 100 °С, натриевые — до 200 °С. После окончания варки смазку охлаждают.

Значительно проще технология получения углеводородных смазок. Процесс сводится в основном к сплавлению компонентов при перемешивании, выпарке воды и охлаждению готового расплава. Такие распространенные защитные смазки, как технический вазелин и пушечная смазка, получают, используя высоковязкие масла. Этот процесс можно сделать непрерывным, так как рецептура и технология производства углеводородных смазок несложны.

---

---

## Глава 14

# Присадки к маслам и смазкам. Специальные нефтепродукты

### 14.1. Назначение и применение присадок

*Присадки* — это вещества, усиливающие положительные свойства базовых масел и придающие им необходимые новые свойства. Ежегодно производятся миллионы тонн присадок, большинство которых многофункциональны [18; 19; 44]. Их количество в масле достигает 15–20 %. Обычно моторное масло содержит следующие присадки: антидетонаторные, беззольные диспергирующие (дисперсанты), детергенты (моющие присадки), антиокислительные, противоизносные, антикоррозионные, противопенные, депрессорные и т. д.

Наибольшее применение в автобензинах находят присадки-антидетонаторы, первой из которых был тетраэтилсвинец, обладающий высокими антидетонационными свойствами. Но он высокотоксичен. В связи с этим его применение в последние годы запрещено. В нашей стране применяются альтернативные присадки (см. табл. 14.1).

Таблица 14.1

#### Основные типы альтернативных антидетонаторов

Тип присадки	Максимальная концентрация	Прирост октанового числа, %
Ароматические амины (АДА, БВД, N-метиланилин)	1,0–1,3 %	2,0–6,0
Железосодержащие присадки (ФК-4, Октан-максимум, FePO <sub>3</sub> )	38 мг Fe на 1 л бензина	3,0–4,0
Марганецсодержащие присадки (Hitec-3000, АвтоВЭМ)	50 мг Mn на 1 л бензина	5,0–6,0

Однако эти присадки значительно дороже тетраэтилсвинца, или ТЭС (в 1,3–3 раза), и ароматических аминов (в 2,5–3,8 раза).

За рубежом широкое применение находят промоторы воспламенения дизельных топлив (например 2-этилгексилнитрат) с целью повышения цетанового числа до 55 ед., что приводит к снижению в отработанных газах  $\text{NO}_2$  и  $\text{CO}$ . В России пока ГОСТ 305-82 на дизельное топливо не предъявляет таких жестких требований, хотя новые ТУ 38.401-58-96-2001 ужесточают этот показатель.

Всесезонные масла содержат вязкостные (загущающие) присадки, в энергосберегающие масла добавляют антифрикционную присадку — модификатор трения. Для упрощения транспортировки, хранения и смешивания базовых масел с присадками используют пакеты присадок, в состав которых не входят только депрессорные и вязкостные присадки. При изменении дозировки пакета получаются масла с различными эксплуатационными свойствами. Однако ряд крупных производителей масел имеют собственные производства присадок и разработанные оригинальные рецептуры готовых продуктов, себестоимость которых может быть ниже. Далее описано назначение различных присадок.

*Диспергирующие присадки* повышают дисперсность попадающих в масло или образующихся в нем нерастворимых загрязнителей и стабилизируют образующиеся суспензии. Их доля в масле составляет около половины общего количества всех присадок. Наиболее распространенные дисперсанты: сукцинимиды, высокомолекулярные основания Манниха, полиэферы, алкинированные полиамиды, содержащие длинные углеводородные радикалы, в полярной части которых находятся амины или сложнэфирные группировки. Полярными группами молекулы закрепляются на поверхности нерастворимой частицы, а углеводородные хвосты удерживают ее в объеме масла и препятствуют слипанию частиц и их укрупнению.

*Детергенты, или моющие присадки* предотвращают образование нагара или лака на нагреваемых деталях. При сгорании масла образуется зольный остаток, что повышает абразивность, нарушает работоспособность свечей зажигания и выпускных клапанов, приводит к преждевременному воспламенению смеси или даже к детонации. Это требует подбора состава детергентов и их оптимальной концентрации в композициях присадок (в зависимости от качества и назначения масел). Особенной

чистоты требуют поршни, нельзя допускать закоксовывания колец, так как это приведет к прорыву газов в картер, перегреву и задиру поршня, образованию нагара на днище поршня и к снижению теплоотвода. Детергенты — это поверхностно-активные маслорастворимые мыла (сульфонаты, алкилфеноляты и алкилсалицилаты кальция, магния, бария и некоторых других металлов). Они, адсорбируясь на поверхности раздела масла с твердыми частицами и на поверхностях смазываемых маслом деталей, препятствуют слипанию частиц: частицы приобретают электрический заряд и взаимно отталкиваются.

Для нейтрализации кислот, образующихся при сгорании топлива и окисления масла, в состав детергентов вводят мельчайшие частицы карбонатов или гидроксидов металлов, которые нейтрализуют кислоты и предотвращают коррозию цилиндров, поршневых колец и других деталей. Детергенты с избыточным количеством металла называют щелочными.

Отечественный ассортимент детергентов пока представлен присадками Автомаг и Неолин-1. Несмотря на относительно высокую эффективность эти присадки не нашли широкого применения, в связи с тем что рядовому потребителю использование моющих присадок экономически невыгодно. Действующие в России нормы (требования ГОСТа) недостаточно жестки по сравнению с нормами США и стран Европы, что позволяет применять импортные присадки не только для бензинов, но и для дизельных топлив.

*Антикислотные присадки* уменьшают скорость окисления и накопления в масле продуктов окисления, из которых формируются углеродистые отложения на поршневых кольцах, юбке и днище поршня изнутри. Для замедления этого процесса применяют диалкил- и диарилдитиофосфаты цинка, безольные дитиофосфаты, дитиокарбонаты различных металлов, производные фенола, ароматические амины. Дитиофосфаты цинка обладают антикоррозионными и противоизносными свойствами и хорошо сочетаются с детергентами.

Безольные антиокислители — пространственно затрудненные фенолы и амины в сочетании с дитиофосфатами цинка — дают синергетический эффект. Оптимальная суммарная концентрация смеси антиокислителей меньше, чем при их

индивидуальном применении. Механизм действия антиоксидантов основан на переводе образующихся свободных радикалов в стабильные соединения и разложении гидроперекисей. Окислению масел способствует контакт с металлическими поверхностями и частицами износа, которые действуют как катализаторы. В процессе работы двигателя присадки расходуются, при этом некоторые щелочные двигатели тормозят срабатывание антиоксидантов. Оптимально сочетаемые присадки продлевают срок службы масла.

*Противоизносные присадки* препятствуют изнашиванию поверхностей трения в двигателе. Такие присадки стали необходимыми в связи с применением малосернистых дизельных топлив, которые характеризуются плохими противоизносными свойствами [44]. В результате применения таких топлив уже через 5 тыс. км пробега выходят из строя топливные насосы высокого давления. Считается, что при содержании серы в топливе менее 0,05 % требуется применение специальных противоизносных присадок, позволяющих продлить срок службы топливной аппаратуры. Такие присадки, работающие по принципу химического модифицирования, в качестве активных элементов содержат серу, фосфор (дитиофосфат цинка), галогены.

В тяжело нагруженных контактах они разлагаются, активные элементы взаимодействуют с металлами, образуя тонкий, постоянно возобновляющийся слой сульфидов, фосфидов и хлоридов железа. Это препятствует образованию натиров, рисок, задиров, усталостному выкрашиванию металла и уменьшают истирание поверхностей трения. Щелочные присадки уменьшают износ цилиндров и поршневых колец двигателей, работающих на топливах с высоким содержанием серы, за счет нейтрализации серной и сернистой кислот, образующихся при сгорании топлив. На поверхностях деталей образуется адсорбированный слой, который препятствует проникновению коррозионно-агрессивных веществ через масляную пленку к металлу.

Из-за отсутствия в стране отечественных разработок наши предприятия, производящие дизельное топливо на экспорт, вынуждены использовать импортные присадки фирм BASF, Clariant, Infineum.

*Антикоррозионные присадки* добавляют для защиты от коррозионного поражения и разрушения деталей, изготовленных из сплавов цветных металлов, — вкладышей подшипников колечатого вала, имеющих антифрикционный слой из свинцовистой бронзы, втулок верхней головки шатуна и т. п. Используют дитиофосфаты и дитиокарбонаты металлов, алкилфенольные присадки, содержащие связанную сульфидную серу, производные бензотриазола, серо- и фосфорсодержащие соединения. Механизм действия присадок заключается в образовании прочных пленок сульфидов и фосфидов, не разрушаемых в процессе трения и под действием детергентов и не растворяющихся в слабых органических кислотах — продуктах окисления масла. Антикоррозионные присадки могут проявлять коррозионную агрессивность в отношении сплавов на основе серебра и бронзы с высоким содержанием фосфора.

*Противопенные присадки* уменьшают склонность масла к пенообразованию. Добавка к маслу дисперсантов, детергентов и других ПВА снижает поверхностное натяжение; высокая кратность циркуляции масла в двигателях и перепады давления при его истечении также способствуют пенообразованию. Обычно применяют тонко диспергированную в объеме масла силиконовую жидкость ПМС-200А (0,002–0,005 %). Присутствие в тонких пленках масла, образующего пузырьки, капелек инородного нерастворимого вещества способствует разрыву пузырьков и уменьшению пенообразования.

*Депрессорные присадки* понижают температуру застывания масла и улучшают их низкотемпературную фильтруемость. Особенно необходимы такие свойства топлив в холодных погодных условиях. Почти все применяемые присадки в качестве активных компонентов содержат сополимеры олефинов (этилена) и винилацетата. Они эффективно снижают температуру застывания топлив, но не предотвращают их расслаивание в холодное время. Удаление из масла высокоплавких парафинов ухудшает его вязкостно-температурные свойства, поэтому извлекают парафины с температурой застывания выше  $-10...-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а требуемая температура застывания ( $-25...-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  и ниже) достигается введением депрессоров.

Механизм действия таких присадок связан с изменением формы и размеров кристаллов парафинов, образующихся при

охлаждении масла. В результате уменьшения площади взаимодействия твердой и жидкой фаз охлажденное масло остается текучим до более низкой температуры.

Применяемые в нашей стране депрессоры ПДП, Сандал и др. и диспергаторы парафинов малоэффективны. Во Всероссийском научно-исследовательском институте нефтяной промышленности (ВНИИ НП) разработана новая присадка ВЭС-410, по эффективности не уступающая импортным. К настоящему времени освоено лишь опытно-промышленное ее производство. Поэтому пока на предприятиях применяются импортные депрессоры, на основе которых разработаны особые марки дизельных топлив.

*Вязкостные (загущающие) присадки* — высокомолекулярные полимеры, имеющие переменную растворимость в масле при разной температуре, благодаря чему они повышают вязкость масла и уменьшают изменение вязкости при изменении температуры. Вязкостные присадки меньше загущают базовое масло при низкой температуре, чем при высокой. В качестве таких присадок применяют полиизобутилены, полиметакрилаты, сополимеры стирола с диенами, сополимеры олефинов. Часто вязкостным присадкам придают антиокислительные, диспергирующие или депрессорные свойства, что позволяет снизить содержание в масле последних.

*Модификаторы трения, или антифрикционные присадки* вводят в состав энергосберегающих моторных масел, обеспечивающих экономию топлива путем снижения трения и повышения КПД двигателей. Обычно применяют для этих целей твердые тонко диспергированные дисульфиды молибдена, коллоидный графит, политетрафторэтилен, ацетаты и бораты металлов, а также маслорастворимые эфиры жирных кислот и органические соединения молибдена. Механизм действия таких присадок основан на адгезии твердых частиц на смазываемых поверхностях и образовании сплошного слоя с низким коэффициентом трения.

Недостаток твердых модификаторов трения — возможность их выпадения в осадок и улавливание на масляных фильтрах. Маслорастворимый модификатор трения образует адсорбционный слой молекул на поверхностях деталей, при этом обращенный наружу молекулярный «ворс» — длинные

радикалы — легко деформируется вдоль направления движения одной детали относительно другой.

## 14.2. Назначение и применение смазок

Основное назначение смазок — снижение износа поверхности трения и продление срока службы деталей машин и механизмов. Смазки препятствуют проникновению к поверхности трения агрессивных жидкостей, а также абразивных частиц. Почти все смазки предотвращают коррозию металлических поверхностей [11; 59] и являются представителями компаундированных нефтепродуктов, широко применяемых при эксплуатации нефтяного оборудования. Смазка обычно состоит из двух основных компонентов — дисперсионной среды (нефтяные, синтетические и реже растительные масла) и дисперсной фазы (твердый загуститель — парафины, церезины, мыла — соли высокомолекулярных жирных кислот и щелочей таких металлов, как кальций, натрий, литий и др.), а также различных добавок.

Важным компонентом смазок является модификатор структуры — технологические ПАВ. Большинство смазок (около 97 %) готовят на нефтяных маслах. В смазках, работающих в специфических условиях, применяют синтетические масла — кремнийорганические жидкости, сложные эфиры, хлор- и фторорганические жидкости, синтетические углеводородные масла и т. д. Широкое применение таких масел ограничено из-за их дефицита и высокой стоимости. Растительные масла, например касторовое, применяются в отдельных случаях. Нефтяные масла применяют в смазках общего назначения, работающих в интервале температур от  $-60$  до  $150$  °С (на дистиллятных маслах — от  $-60$  до  $130$  °С, на остаточных — от  $-30$  до  $150$  °С). Для узлов трения, работающих при температуре ниже  $-60$  °С и длительное время при температуре выше  $150$  °С, применяют смазки, изготовленные из синтетических масел.

От природы загустителя зависят антифрикционные и защитные свойства, водостойкость, коллоидная, механическая и антиокислительная стабильность смазок.

Для улучшения эксплуатационных свойств смазок применяют противоизносные, противозадирные, антифрикционные,

защитные, вязкостные и адгезионные присадки, а также различные наполнители, ингибиторы окисления и коррозии. Многие присадки являются полифункциональными. Наполнители — высокодисперсные, нерастворимые в маслах вещества, не образующие в смазках коллоидной структуры. К ним относятся графит, дисульфид молибдена, тальк, слюда, нитрид бора, сульфиды некоторых металлов, асбест, полимеры, оксиды и комплексные соединения металлов, металлической крошки и пудры. В качестве наполнителей применяют оксиды цинка, титана, меди, порошки меди, свинца, алюминия, олова, бронзы и латуни, которые обычно замешивают в готовую смазку в количестве от 1 до 30 %. Для улучшения адгезионных, защитных и низкотемпературных свойств вводят природные воски и их компоненты.

Смазки классифицируют по консистенции, составу и областям применения.

По областям применения смазки подразделяются на пять групп:

1) антифрикционные — для снижения трения и износа механизмов (солидол, Литол-24, Фиол-1, ЦИАТИМ-221, Униол-2МН, Графитол);

2) консервационные (защитные) — для предотвращения коррозии металлических деталей (ПВК, ГОИ-54П); для консервации применяют 14 % производимых смазок;

3) уплотнительные — для герметизации газовых кранов, в вакуумных системах; 2 % от всего объема производимых смазок (ВНИИНП-263, вакуумная и др.), в резьбовых соединениях (Р-2, Р-113);

4) канатные — для смазки металлических проволочных канатов (Торсиол-36 и др.);

5) специального назначения (прирабочные) — для улучшения приработки трущихся поверхностей; обладают также антиобледенительными свойствами (до  $-50^{\circ}\text{C}$ ).

По консистенции различают полужидкие, пластичные и твердые смазки. По составу — мыльные, неорганические, органические, углеводородные. В странах СНГ производят смазки более 200 наименований.

Процессы производства смазок состоят из следующих стадий: подготовка сырья; приготовление загустителя; смешение

компонентов и термомеханическое диспергирование загустителя; охлаждение и кристаллизация; отделочные операции.

### **14.3. Области применения специальных нефтепродуктов**

#### **14.3.1. Смазочно-охлаждающие технологические средства**

Смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС) применяются при обработке материалов резанием и давлением (штамповка и прокатка металлов, точение, сверление, шлифование сталей цветных металлов, сплавов, неметаллических конструкционных материалов) [14; 15]. Назначение СОТС — снизить температуру, силовые напряжения, износ режущего инструмента, валков, штамповочного оборудования и способствовать улучшению качества обработанной поверхности.

Ассортимент СОТС включает индустриальные масла и нефтяные фракции с присадками, а также композиции, образующие в воде как грубодисперсные эмульсии, так и микроэмульсии и прозрачные растворы. Ассортимент и области применения СОТС чрезвычайно обширны. Выделяют две группы СОТС — водосмешанные и масляные. Основные нормируемые показатели качества первых — плотность, вязкость, кислотное число, значение рН, склонность к пенообразованию. Для масляных СОТС нормируются основные физико-химические показатели — плотность, вязкость, температура вспышки, кислотное число. В обоих случаях оцениваются корродирующее действие по отношению к металлам и содержание примесей.

#### **14.3.2. Нефтяные растворители и осветленные керосины**

Ряд растворителей используется в лакокрасочной, лесохимической, резиновой промышленности, для обезжиривания и мойки металлических поверхностей. Нефтяные растворы подразделяют на бензиновые (Б) и керосиновые (К) [15]. При содержании соответствующих групп углеводородов более 50 % растворители подразделяются на группы: П — парафиновые, И — изопарафиновые, Н — нафтеновые, А — ароматические, С — смешанные.

Нефтяные растворители сокращенно называются «нефрас», затем следуют обозначение группы, номер подгруппы

(зависит от содержания ароматических углеводородов) и пределы выкипания. Наибольшее применение находят узкие фракции деароматизированного бензина каталитического риформинга и бензины прямой перегонки малосернистой нефти.

Осветленный керосин предназначен для использования в огневых нагревательных и осветительных приборах. В керосинах ограничивается содержание тяжелых фракций, ухудшающих процесс горения. Важный показатель керосина — высота некопящего пламени (зависит от содержания ароматических углеводородов), которая должна быть не менее 20–30 мм.

#### **14.4. Свойства и применение парафина и церезина**

Парафины и церезины — вещества белого цвета кристаллической структуры с молекулярной массой 300–450. Они представляют собой смесь твердых углеводородов метанового ряда с 18–25 атомами углерода преимущественно нормального строения ( $t_{пл} = 45–65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Получают парафины путем парафинизации и обезмасливания гача — концентрата твердых парафинов и дистиллятных масляных фракций. Для получения товарных продуктов обезмасленные парафины подвергают очистке.

Твердые парафины применяются:

- для изготовления тары и упаковки пищевых продуктов, косметических препаратов, изделий медицинской техники;
- изготовления товаров бытовой химии, в частности свечей;
- в химической и нефтехимической промышленности;
- для пропитки бумаги, картона, текстиля и др.

Вещества с мелкокристаллической структурой и молекулярной массой 500–700 представляют собой смесь изо- и нормальных парафиновых углеводородов с числом атомов углерода в молекуле 36–55. Они содержат также парафинонафтоновые и парафинонафтоароматические углеводороды и получают путем обезмасливания и очистки петролатумов — концентратов твердых углеводородов побочного продукта депарафинизации остаточных рафинатов. Температура каплепадения 55–100 °С.

Церезины применяют для приготовления смазок, в качестве загустителей, восковых составов, изоляционных материалов, мастик, для пропитки бумаги и др.

---

## Глава 15

# Управление технологическими процессами ректификации нефти

### 15.1. Основные положения управления технологическими процессами

Для каждого технологического процесса переработки нефти существуют параметры работы аппаратов, обеспечивающие определенную выработку целевой продукции при требуемом ее качестве и работу установки до периодической остановки на профилактический или капитальный ремонт.

К основным технологическим параметрам работы установки первичной перегонки нефти относятся [11; 15]:

- давление в аппаратах и трубопроводах;
- уровень жидкости в аппаратах и емкостях;
- температурный режим в аппаратах;
- расход сырьевых и продуктовых потоков;
- параметры электрических машин;
- свойства потоков нефти, газов и получаемых продуктов (плотность, вязкость и т. д.).

В последнее время широко применяются средства автоматического управления технологическими процессами на основе разработанного программного обеспечения с применением электронно-вычислительных машин и компьютеров, при этом используются самообучающиеся ЭВМ, которые могут полностью вести технологический процесс или использоваться в качестве советчика.

## **15.2. Влияние ритмичности работы насосов и печи на мощность агрегатов**

### **15.2.1. Регулирование параметров работы насосов**

На установках широко применяются центробежные насосы, оборудованные на выходе клапанами, с помощью которых ведется регулировка нагрузки. При работе поршневых и плунжерных насосов не допускается полное закрытие запорной арматуры для недопущения аварийного возрастания давления, что достигается воздействием на привод насосов подачи пара и ход поршня (плунжера).

### **15.2.2. Сложности в регулировке параметров работы нагревательных печей**

Для нормальной работы печей необходимо регулировать следующие параметры:

- расход сырья через трубный змеевик (с помощью специальных регуляторов);
- температуру сырья на выходе из змеевика и температуру дымовых газов;
- процесс сгорания топлива в топочном пространстве (путем регулирования количества топлива и воздуха и поддержания нужного их соотношения);
- КПД печи (снижением температуры дымовых газов).

Дымовые газы следует охлаждать лишь до 130–150 °С, не допуская конденсации серосодержащих газов.

На рис. 15.1 приведена принципиальная схема каскадного регулирования заданной температуры сырья в печи путем воздействия на регулятор температуры дымовых газов, выходящих из топочного пространства.

Регулятор температуры сырья 375–400 °С на выходе из змеевика TIRC/1 задает значения температуры дымовых газов (700–750 °С) регулятору TIRC/2, который, в свою очередь, задает расход газа, подаваемого в топку печи регулятору FIRC/2 с меньшей задержкой времени на воздействие. Регулировку

подачи топлива в змеевик печи осуществляет прибор FIRC/1. На рис. 15.2 представлена технологическая схема регулирования двухтопочной двухкаскадной печи.

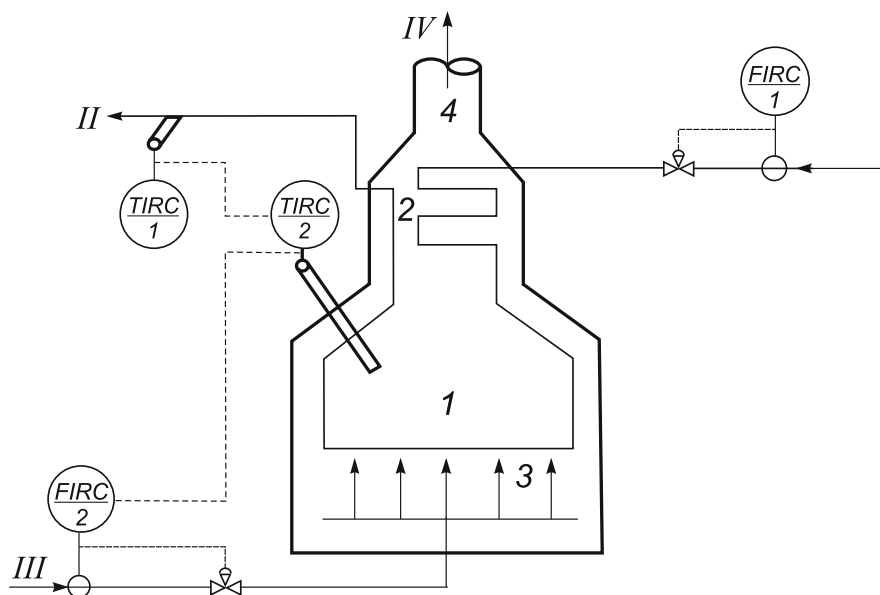


Рис. 15.1. Принципиальная схема каскадного регулирования температуры сырья на выходе из печи с подовыми горелками (форсунками):

- 1 — топочное пространство; 2 — конвенционная секция;  
 3 — форсунки (горелки); 4 — дымовая труба; I — сырьевой поток;  
 II — нагретый сырьевой поток; III — топливо; IV — дымовые газы

Газообразное и жидкое топливо подогреваются, первое — для избежания попадания в печь газового конденсата, второе — с целью снижения вязкости топлива, что улучшает его распыление в печи. Кроме каскадного регулирования расхода потока сырья и температуры его нагрева на выходе из трубного змеевика в печи регулируются и регистрируются следующие

параметры: давление в линии газообразного и жидкого топлива, расход и температура воздуха в подогревателях. Периодически проводится анализ состава дымовых газов, анализируются избыток воздуха в отходящих газах, несгоревшие углеводороды, кислород и оксид углерода.

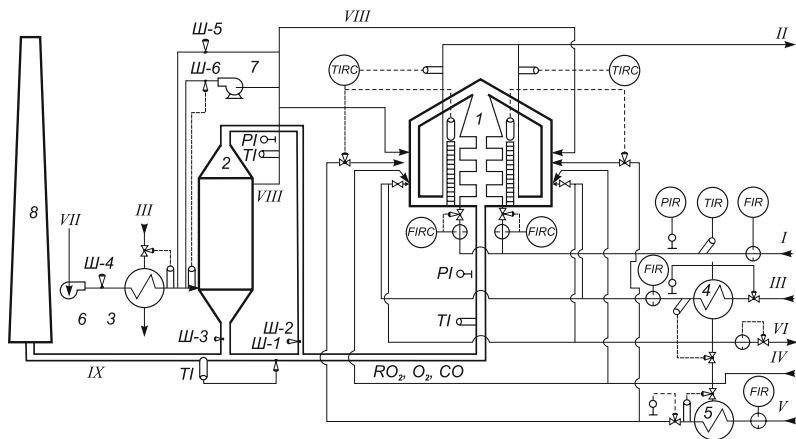


Рис. 15.2. Технологическая схема регулирования двухтопочной двухкаскадной печи:

1 — печь; 2 — воздухоподогреватель; 3, 4, 5 — паровые подогреватели воздуха, топлива и газа соответственно; 6 — основная воздуходувка; 7 — вспомогательная воздуходувка для рецикла воздуха; 8 — дымовая труба;

I — исходный поток сырья; II — подогретое сырье; III — жидкое топливо; IV — водяной пар на распыл топлива в горелках (форсунках) и в подогревателе 4, 5; V — топливный газ; VI — рециркулирующая линия жидкого топлива; VII — воздух; VIII — подогретый воздух; III-1 — шибер дымовых газов; III-2 и III-3 — шиберы, отключающие воздухонагреватель; III-4 — шибер, регулирующий поток воздуха на выходе из газодувки 6; III-5 — шибер на байпасной линии; III-6 — шибер, регулирующий поток воздуха на выходе из вспомогательной воздуходувки

### 15.3. Влияние режима работы ректификационных колонн на качество фракций

Выход и фракционный состав продуктов непостоянен и зависит от качества сырья, количества орошения колонны и числа тарелок или высоты и количества насадочных пакетов. Фракционный состав продуктов практически равен равновесному составу, соответствующему данной температуре и давлению той зоны, из которой выходят пары дистиллята или соответствующей жидкости. В промышленности применяются способы каскадного регулирования:

- температуры верха колонны;
- расхода реагентов и температуры нижней части колонны с паровым рибойлером и с подачей испаряющего агента;
- расхода и температуры дистиллята с подводом тепла в отпарную колонну и бокового дистиллята при подаче отпаривающего агента.

Схемы каскадного регулирования температуры верха колонны и регулирования работы нижней части колонны приведены на рис. 15.3 и 15.4 [15].

При каскадном регулировании температуры верха колонны (рис. 15.3) пары с верха колонны поступают в конденсатор воздушного охлаждения, затем газопарожидкостная смесь проходит в водяной доохладитель, после которого смесь поступает в емкость-сепаратор, где от углеводородного конденсата (дистиллята) отделяется неконденсирующийся газ, который отводится по трубе.

При регулировании работы нижней части колонны с паровым рибойлером (рис. 15.4) выводимый из низа колонны продукт по трубопроводу самотеком перетекает в кипятильник с паровым пространством, где легкие фракции продукта испаряются за счет подогрева теплоносителя и возвращаются в колонну. Освобожденная от легких фракций жидкость в кипятильнике перетекает через внутреннюю перегородку, подается насосом через регулятор температуры и объема в емкость.

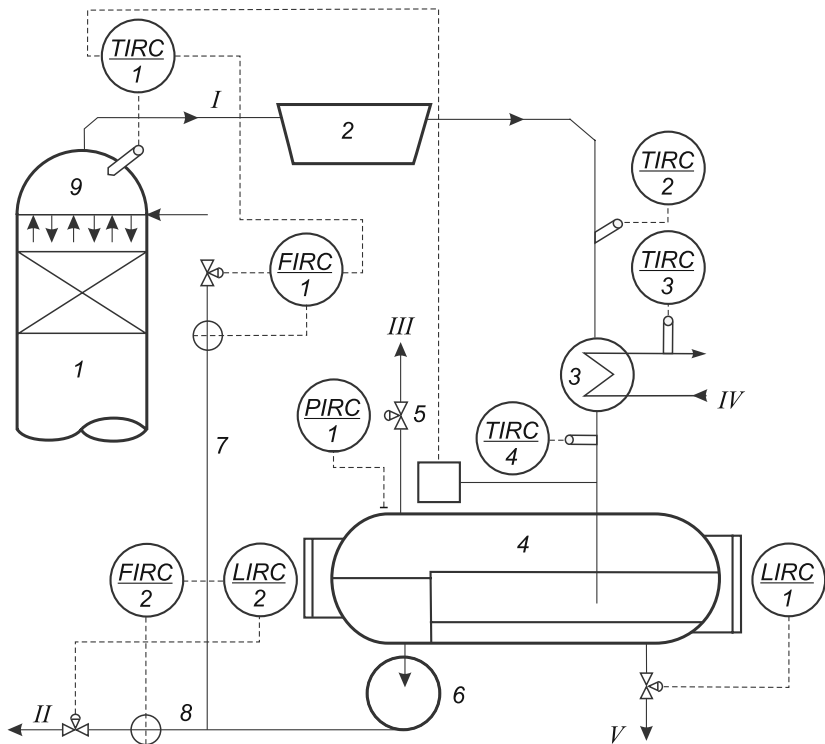


Рис. 15.3. Схема каскадного регулирования температуры верха колонны: 1 — верх колонны; 2 — конденсатор воздушного охлаждения; 3 — водяной доохладитель; 4 — емкость-сепаратор; 5 — линия отвода газа; 6 — насос; 7 — линия подачи орошения; 8 — линия откачки балансового количества дистиллята; 9 — коллектор-распределитель орошения; I — пары дистиллята; II — дистиллят; III — газ; IV — охлаждающая вода; V — вода (технологический конденсат); TIRC/1 — регулятор температуры верха; TIRC/2, 3, 4 — показатели температуры; LIRC/1 — межфазовый регулятор уровня «дистиллят — вода»; PIRC/1 — регулятор давления; FIRC/1, 2 — регуляторы расхода орошения и откачки дистиллята

Для отгона паров в нижней части колонны в низ атмосферной и вакуумной колонн в качестве испаряющего агента вводят перегретый водяной пар (400–450 °С), который, понижая парциальное давление паров, обеспечивает испарение легкой фракции из остатка.

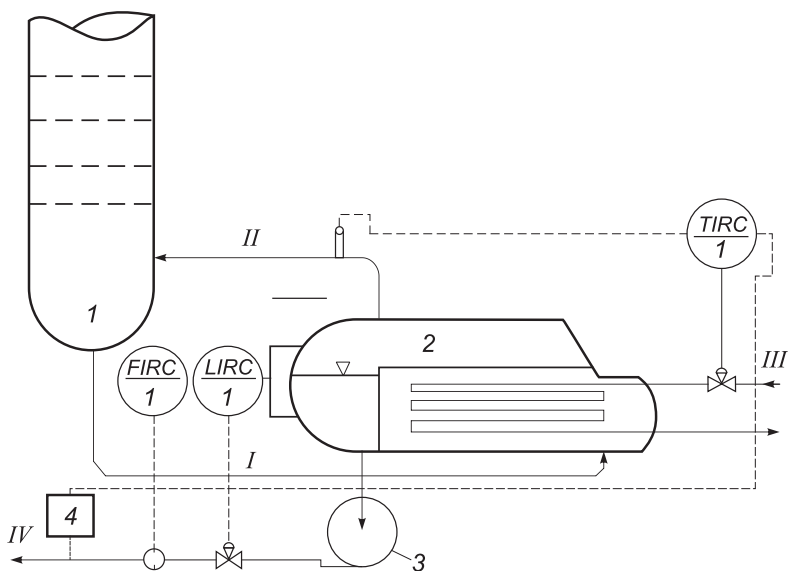


Рис. 15.4. Схема регулирования работы нижней части колонны с паровым рибойлером: 1 — ректификационная колонна; 2 — кипятильник (рибойлер); 3 — насос; 4 — поточный анализатор температуры начала кипения; I — нижний продукт (в кипятильник); II — пары (в колонну); III — теплоноситель; IV — нижний продукт (из кипятильника)

#### 15.4. Особенность регулирования работы колонн с боковым отводом продуктов

Более сложным является регулирование работы колонны с боковым отводом целевых продуктов и бокового дистиллята. Регулирование качества отводных боковых погонов осуществляется по двум схемам:

1) подводом тепла в низ отпарной колонны по схеме, приведенной на рис. 15.5, и подачей орошения под отборную тарелку;

2) подачей пара в низ отпарной колонны с регулированием вывода жидкого потока из основной колонны в отпарную (рис. 15.6).

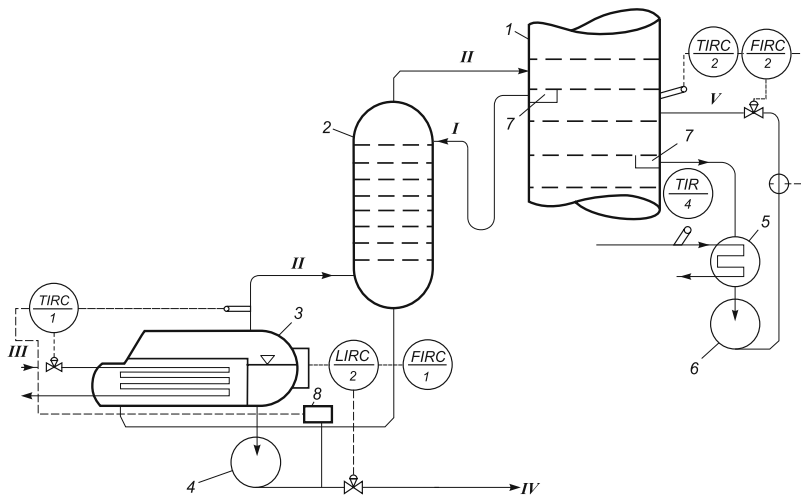


Рис. 15.5. Регулирование качества бокового дистиллята с подводом тепла в отпарную колонну: 1 — основная колонна; 2 — отпарная колонна; 3 — ребойлер; 4 — насос; 5 — холодильник; 6 — насос циркуляционного орошения; 7 — отборная тарелка; 8 — поточный анализатор температуры; I — флегма в отпарную колонну; II — пары; III — теплоноситель; IV — боковой продукт; V — циркуляционное орошение; FIRC, LIRC — регуляторы расхода и уровня; TIRC — регулятор температуры; TIR — измеритель температуры

По первой схеме под тарелку отбора жидкости подается циркуляционное орошение, при этом качество жидкого продукта контролируется по температуре паров, поднимающихся под тарелкой отбора. Температура паров регулируется расходом циркуляционного орошения. Температура начала кипения бокового продукта и его температура вспышки регулируются подводом тепла в низ отпарной колонны из испарителя-кипятильника.

По второй схеме конец кипения бокового продукта регулируется температурой паров, поднимающихся выше тарелки отбора жидкости в отпарную колонну, при этом температура паров регулируется отбором самой жидкости, поступающей в отпарную колонну. Начало кипения боковой фракции чаще

всего регулируется подачей в низ отпарной секции отпаривающего агента, например водяного пара.

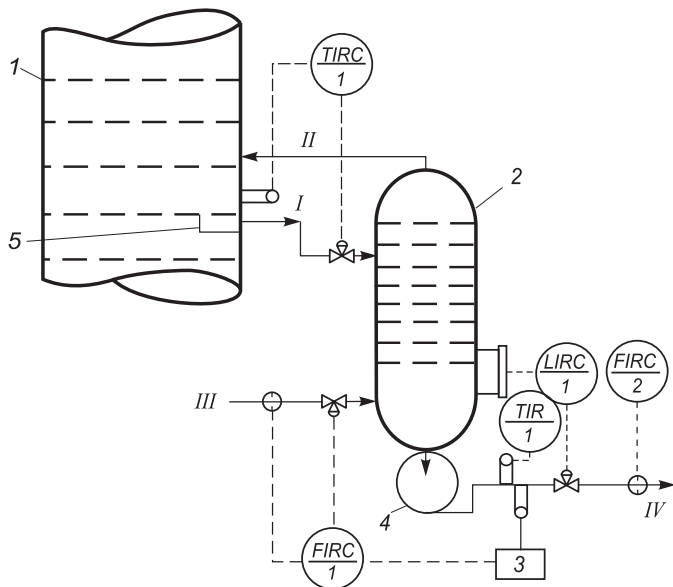


Рис. 15.6. Регулирование качества бокового дистиллята при подаче отпаривающего агента: 1 — основная колонна; 2 — отпарная колонна; 3 — анализатор качества; 4 — насос; 5 — отборная тарелка; I — флегма; II — пары; III — отпаривающий агент; IV — боковой продукт; FIRC, LIRC — регуляторы расхода и уровня; TIRC — регулятор температуры; TIR — измеритель температуры

Следует отметить, что на ряде промышленных установок при максимальной нагрузке на аппаратуру режим работы не регулируется, а только фиксируется и контролируется. В частности это относится к созданию вакуума в вакуумной колонне. Для эффективной работы вакуумной колонны при перегонке мазута желательно создание глубокого вакуума, что определяется многими факторами. При большом их количестве сложно регулировать вакуум в колоннах. Поэтому на выходе из печи температура поддерживается не выше 400 °С, чтобы снизить термическое разложение мазута.

Таким образом, схема регулирования того или иного узла определяется условиями работы аппарата, протекающими физическими процессами и требованием к качеству получаемого продукта. Применение автоматического регулирования процесса разгонки нефти и нефтяных фракций позволяет обеспечить не только высокое качество получаемых продуктов и их выхода, но и создает нормальные условия для безопасной работы обслуживающего персонала и соблюдения установленных санитарно-экологических нормативов на рабочих местах.

---

---

## Часть II

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СНИЖЕНИЯ ВЛИЯНИЯ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

## Глава 16

### Влияние нефтегазового комплекса на окружающую среду

#### 16.1. Состояние атмосферы на территории нефтегазовых комплексов

Объем добычи нефти в 2007 г., включая газовый конденсат, увеличился по сравнению с 2006 г. на 2,2 % и составил 490,9 млн т, что не могло не сказаться на состоянии окружающей среды [17]. В настоящее время уделяется больше внимания снижению выбросов в атмосферу на нефтегазовых комплексах, что привело к понижению выбросов в атмосферу загрязняющих веществ на нефтедобывающих предприятиях на 8,4 % в 2007 г. и составило 3710,9 тыс. т. Однако, несмотря на ряд крупных мероприятий по снижению выбросов в атмосферу, на территории нефтеносных регионов продолжают гореть факелы, в крупных хранилищах не уделяется должного внимания улавливанию легких фракций нефтепродуктов и т. д. Все это, конечно, сказывается на чистоте атмосферного воздуха городов и поселков нефтедобывающих регионов.

Особенно большое влияние на состояние окружающей среды оказывают аварийные выбросы на агрегатах и аппаратах

при эксплуатации заводов, разрывы нефтепроводов и разливы нефти и нефтепродуктов при авариях во время их транспортировки, а также при бурении и эксплуатации скважин.

По данным на 1999 г., в РФ было извлечено из недр всего 34,2 млрд м<sup>3</sup> попутного нефтяного газа, из них использовано 28,2 млрд м<sup>3</sup> (82,5 %), сожжено на факелах около 6 млрд м<sup>3</sup> (17,5 %). Между тем, в других нефтедобывающих странах использование попутных газов достигает 95–98 %. Например, в США из ПНГ получают этилен и пропилен (сырье для производства полиэтилена и полипропилена). В России эти материалы получают при перегонке бензина, что дает в 2–3 раза меньше продукции, чем в США.

Одной из причин неудовлетворительной переработки ПНГ является то, что «Методические рекомендации по проектированию разработки нефтяных и газонефтяных месторождений», утвержденные приказом Министерства природных ресурсов России от 21.03.2007 № 61, не содержат требований по использованию ПНГ и переработка его не является обязательной для пользователей недр.

На 1 января 2008 г. объемы добываемого ПНГ и возможность его использования были рассмотрены в 105 проектных документах на разработку, в которых ужесточены лицензионные требования в части утилизации ПНГ. Однако пока переработка ПНГ затруднена, в том числе и из-за отсутствия нормативно-правовой базы. В связи с этим необходимо скорейшее утверждение «Правил разработки нефтяных, нефтегазовых, газонефтяных и нефтегазоконденсатных месторождений», а также регламента по составлению проектной документации на разработку месторождений, в которых должны быть отражены обязательства недропользователей по утилизации ПНГ.

## **16.2. Экологические проблемы транспортировки нефти**

Запасы нефти расположены неравномерно. Основные месторождения находятся в Африке, на Ближнем и Среднем Востоке, в Западной Сибири, а главными потребителями являются США, Великобритания, Германия, Япония, Франция, Швеция.

Поставка основного объема нефти от месторождений до мест использования осуществляется по трубопроводам и далее морским транспортом [5; 15]. Значительное загрязнение земель и местных водоемов происходит по причине аварийных разрывов нефтепроводов. По различным статическим данным, на российских магистральных газопроводах интенсивность аварий в среднем составляет от 0,2 до 0,35 аварии в год на 1000 км. Для промысловых трубопроводов этот показатель значительно выше [60]. Основные российские магистральные трубопроводы построены 30–40 лет назад при освоении северных месторождений, и многие из них выработали свой нормативный ресурс.

Причинами выхода из строя трубопроводов являются: наружная коррозия (29 %), строительные дефекты (23 %), повреждения при эксплуатации (16 %), дефекты труб (14 %), прочие причины (18 %), в том числе стихийные бедствия. Из приведенных данных видно, что из-за коррозии и строительных дефектов 52 % нефтепроводов находятся в аварийном состоянии и требуют срочной замены.

Будет продолжаться рост разливов нефти на материковых месторождениях и из-за сложных климатических условий добычи и переработки сырья (большинство месторождений нефти и газа находятся в северных районах страны), а также из-за увеличения глубины скважин, протяженности нефтепроводов и т. д. В связи со «старением» месторождений увеличивается обводненность нефти, в ней повышается содержание различных компонентов, увеличиваются давление нагнетания воды в пласты и объемы ее закачки [17; 46].

При технологической очистке нефтепроводов образуются масляные эмульсии, которые после некачественной очистки попадают в природные водоемы. На многих объектах нефтедобычи не проводятся в необходимых объемах работы по устранению указанных недостатков для предотвращения аварийных ситуаций. Только на отдельных предприятиях нефтедобычи и переработки нефти применяются антикоррозионное покрытие внутренних поверхностей трубопроводов, закачка ингибиторов коррозии в трубопроводы, дефектоскопия оборудования и трубопроводов. Одним из эффективных методов

снижения разрывов нефтепроводов является применение коррозионностойких труб, однако замена ими стальных труб пока ведется медленно. Так, ОАО АНК «Башнефть» проложено только 8,3 тыс. км трубопроводов в коррозионностойком исполнении, что составляет 37 % их общей протяженности [17]. На других предприятиях замена труб ведется намного медленнее.

Не на всех предприятиях создаются в необходимом количестве специализированные подразделения по ремонту и обновлению средств сбора и локализации разливов нефти для ликвидации аварий и их последствий, а также для эффективного контроля за состоянием нефтепроводов. Только на нефтедобывающих предприятиях Тюменской области было разработано и испытано покрытие на основе искусственной резорциноформальдегидной смолы СФ-282, карбамидо-формальдегидного концентрата КФК-85, отвердителя жидкого карбамидоформальдегидного концентрата (ОЖ) и гексаметилентетрамина (ГМТА). С помощью разработанного метода хрупких тензочувствительных покрытий предложено определить действительное распределение напряжений и деформаций в трубопроводе, что позволит устанавливать зоны наибольших концентраций напряжений, получать данные для оценки прочности ресурса нефтегазовых аппаратов в агрессивных средах, тем самым будут предотвращаться аварии различного рода.

За счет проведения комплекса мероприятий число порывов на внутривнепромышленных трубопроводах в 2007 г. уменьшилось на 5,3 %, доля порывов по причине коррозии труб оставалась высокой и составила 86 % (в 2006 г. — 85 %) [Там же]. В связи с тем что разрывы нефтепроводов и загрязнение территорий нефтью продолжаются, необходимо принимать меры не только по повышению стойкости нефтепроводов и иных средств транспортировки нефти и нефтепродуктов, но и по быстрому восстановлению загрязненных территорий.

Не менее крупным загрязнителем водоемов нефтепродуктами являются сточные воды очистных сооружений предприятий. Содержание нефтепродуктов в них колеблется от 25 до 155 мг/л при ПДК, равной 0,05 мг/л [23; 29; 65]. Общий объем таких стоков существенно превышает суммарный

объем аварийных сбросов с судов и технологических сбросов с очистных сооружений. Только внедрение новых технологий и конструкций аппаратов для глубокой очистки сточных вод позволит значительно снизить количество нефтепродуктов, поступающих в природные водоемы.

Значительное влияние на окружающую среду оказывают транспортные перевозки нефти и нефтепродуктов. Эксплуатация грязных железнодорожных и автомобильных цистерн, топливозаправщиков, переливы при их заполнении, аварии, образование эмульсий при предремонтной очистке также ведут к существенному загрязнению окружающей среды. Кроме того, транспорт представляет экологическую опасность не только при перевозке нефти, но и в процессе эксплуатации в связи с применением нефтепродуктов.

### **16.3. Влияние нефтяного загрязнения на гидросферу**

При добыче нефти и эксплуатации нефтегазового комплекса в результате аварий, а также вследствие несовершенства технологий добычи и переработки нефти в окружающую среду, особенно в водоемы, попадает значительное количество нефти и загрязненных сточных и пластовых вод. Увеличивается также в значительной степени загрязнение Мирового океана в связи с прогрессирующей добычей нефти на континентальном шельфе, на котором уже в настоящее время добывается около трети мирового объема нефти [17; 46].

По континентальному шельфу проложено около 30 тыс. км трубопроводов, значительное их количество пролегает по территории России и соседних стран. Согласно прогнозу число морских буровых скважин к 2015 г. достигнет 14–15 тыс., что существенно повысит вероятность аварийных разливов нефти, вызванных столкновениями судов с морскими скважинами, резервуарами и нефтепроводами, опрокидыванием буровых вышек и платформ, переливами при заполнении танкеров и резервуаров, особенно аварийным фонтанированием нефти.

Особую озабоченность вызывают у населения планеты экологические катастрофы, связанные с попаданием нефти в моря при авариях морских судов. Так, по данным исследовательской группы Международной морской организации, только за период с 1974 по 1980 г. в моря вылилась 2731 тыс. т нефти [46]. Высокую опасность представляют аварии на морских скважинах (примером может служить авария на скважине в Мексиканском заливе).

Нефть постоянно контактирует в недрах с пластовыми водами, закачиваемыми для поддержания пластового давления. Кроме того, большое количество воды требуется для бурения и освоения скважин, гидровзрывов пластов, промывки призабойных зон продуктивных пластов, трубопроводов и внутрискважинного оборудования, глушения скважин, гидротранспорта высоковязкой нефти. На территории месторождений образуется значительное количество загрязненных ливневых вод и стоков от замывки оборудования при его ремонте и эксплуатации. Во всех этих операциях вода смешивается с нефтью с помощью насосов либо за счет турбулентности потоков в трубопроводах и оборудовании, образуя устойчивые эмульсии, содержащие до 4–5 г/л нефти и до 300 г/л различных минеральных примесей. В общем объеме сточных вод на долю пластовых вод приходится 85–88 %, пресных — 10–12 %, на долю ливневых — 2–3 % [Там же].

Наряду с нефтью и минеральными примесями сточные воды содержат продукты коррозии, глинистые частицы, взвешенные вещества органического и минерального происхождения, сероводород, углекислый газ, сульфатвосстанавливающие и железистые бактерии. Все это накапливается на территории месторождений в громадных объемах и требует промышленного освоения.

Нефтезагрязняющие вещества значительно различаются фракционным составом и содержат приблизительно: масла — 75 %, смолы — 13, асфальтенов — 5, карбенов (карбоидов) — 5, оксикислот — 2 % [Там же]. Все компоненты, особенно тяжелые масла, обладают поверхностной активностью. Содержание ПАВ в НЗВ составляет несколько десятков процентов, что приводит

к более высокой степени диспергирования нефтяных загрязнений воды и увеличивает устойчивость эмульсий. Эмульгирование нефтепродуктов существенно изменяет их свойства. Значительное увеличение межфазовой поверхности, избыточная межфазовая энергия дисперсных частиц, неравновесное состояние поверхностей раздела фаз приводят к интенсификации химических процессов в нефтяной фазе. Эмульгирование НЗВ влияет на их растворимость за счет следующих факторов:

- изменения термодинамических характеристик образующихся поверхностей раздела фаз;
- адсорбции на этих поверхностях природных ПАВ и эмульгаторов нефти, нерастворимых в растворителях нефти и нефтепродуктов, применяемых при анализе сточных вод.

Все это уменьшает в несколько раз данные о загрязнении водоемов нефтью, получаемые стандартными методами, по сравнению с реальным их загрязнением. Токсикантами нефтесодержащих водоемов являются не только нефтепродукты и нефтеостатки, но и СПАВ (синтетические поверхностно-активные вещества), оксиды металлов, щелочные соли, тетраэтилсвинец, растворители, в том числе синтетические вещества, которые ранее в водоем не попадали.

По результатам исследования нефтяного загрязнения гидросферы определены направления технических и технологических мероприятий, позволяющих снизить негативное воздействие указанных загрязняющих веществ на окружающую среду, а также снизить поступление нефтепродуктов в водоемы путем изменения промышленной технологии добычи и переработки нефти.

#### **16.4. Состояние с образованием и накоплением нефтяных отходов**

Мировой и отечественный опыт разработки месторождений углеводородного сырья свидетельствует о том, что разливы нефти являются неизбежным следствием применения современных технологий. В настоящее время от 1,0 до 16,5 %

нефти и продуктов ее переработки теряется при добыче, подготовке к переработке, переработке и транспортировке [17; 46]. В атмосферу выбрасывается 65 % загрязнений, в воду попадает 20 %, в почву — 15 %. Примерно половина нефтяных органических соединений из воздуха оседает в районах добычи и воздействует на природную среду через почву и воду. Покрытые нефтью территории занимают более 2 % площади горных отводов месторождений. Площадь загрязненных нефтью и нефтепродуктами участков почв и водных поверхностей достигает нескольких квадратных километров. Загрязнение территорий нефтью, минерализованными водами и химическими реагентами по масштабам воздействия на биогеоценозы занимает ведущее место среди техногенных факторов, сопутствующих нефтедобыче: на его долю приходится 42,3 % всех нарушенных земель [17].

Аварийные выбросы нефти и минерализованных пластовых вод специалисты оценивают как главную экологическую опасность при обустройстве месторождений углеводородного сырья. В последние годы нефтешламы — отходы III класса опасности — не принимаются на захоронение из-за переполнения полигонов промышленными отходами. Нефтеперерабатывающие заводы, нефтебазы, локомотивные и вагонные депо железнодорожной отрасли вынуждены накапливать нефтешламы в специальных бетонированных хранилищах — амбарах.

Строительство новых хранилищ и накопление нефтешлама носит стихийный характер, переработка отходов ведется неудовлетворительно, что приводит к накоплению их в громадных количествах (сотни миллионов тонн и более). В европейских странах 40 % отходов превращают биологической обработкой в органические удобрения, 10 % сжигают на мусоросжигательных заводах, 40 % отходов захоранивают в странах третьего мира, а оставшиеся 10 % сбрасывают в моря [36; 46; 52].

Для эффективного обезвреживания отходов необходимы технологии, наносящие минимальный экологический ущерб окружающей среде, требующие низких капитальных затрат и позволяющие получать прибыль.

## 16.5. Состояние с переработкой и накоплением нефтешламов в России

### 16.5.1. Источники образования углеродсодержащих отходов

Основные источники углеродсодержащих отходов в России, их примерная норма образования, состав и калорийность приведены в табл. 16.1 [36; 49; 57].

Таблица 16.1

#### Источники углеродсодержащих отходов

Источник	Состав отходов	Количество отходов, млн т/год	Калорийность, кал/мол
Твердые бытовые отходы	Органические вещества 60–70 % (углерода 30–35 %), зольность 30–40 %, влажность 40–50 %	В России — 130,0 В Москве и Московской области — 6,0	2500
Осадки биологических очистных сооружений	Сухое вещество: активного ила — 44–76 % С — 5–8 % Н — 1–3 % S — 3–10 % М — 12–40 %	На железнодорожных предприятиях — 0,1 По России в целом — 0,5	До 2000 при влажности 60 %
Нефтешламы из отстойников НПЗ, с железнодорожных предприятий, нефтебаз	Нефтепродукты — 20–30 % Вода — 20–30 % Механические примеси — 40–50 %	В России в целом — 3,0 На НПЗ — 1,4 На нефтебазах — 0,3	2500–3500
Загрязнения нефтепродуктами грунта, территорий железнодорожных предприятий, нефтебаз, НПЗ	Нефтепродукты — 0,1–5 г / кг Влажность — 50 % от общей массы	На железных дорогах — 330 На нефтебазах — 80 На НПЗ — 100	0,4–20,0

За год в стране образуется около 510 млн т загрязненного нефтепродуктами грунта. Норма образования твердых бытовых отходов — 130 млн т. Объем осадков биологических очистных

сооружений равен 0,8 млн т / год. Норма образования нефтешламов — 3 млн т/год [9; 17]. Хранение и утилизация вышеперечисленных отходов является наиболее острой проблемой не только в нашей стране, но и во всех странах мира.

Из обследованных в 2007 г. почв наибольшее загрязнение нефтепродуктами показали почвы Заларинского района (близ поселка Тыреть Иркутской области), что является результатом аварии на 654-м километре магистрального нефтепровода Красноярск — Иркутск (1993). Средняя концентрация нефтепродуктов в почве на участке площадью примерно 1,5 км<sup>2</sup> составила 2590 мг/кг (65 Ф (фоновых значений); Ф = 40 мг/кг), максимальная — 21 200 мг/кг (530 Ф). Средняя концентрация нефтепродуктов в почве по сравнению с 2003 г. уменьшилась в 2,3 раза, по сравнению с 1995 г.— в 5 раз. В 2007 г. загрязнение почв нефтепродуктами отмечено также в городах Кемерово (6 и 9 Ф; Ф = 48 мг/кг), Кстово (7 и 56 Ф; Ф = 110 мг/кг), Нижний Новгород (Нижегородский и Советский районы — 22 и 190 Ф; Ф = 33 мг/кг).

#### **16.5.2. Отходы нефтепродуктов, образующиеся при нефтепереработке**

При эксплуатации НПЗ на 1 т разгоняемой нефти расходуется до 85 т воды (в зависимости от применяемой технологии и конструкции аппаратов). В результате использования и очистки этой воды образуется значительное количество нефтешлама (1,5–5,0 тыс. т на 1 млн т перерабатываемой нефти), представляющего собой смесь механических примесей органического и минерального происхождения, нефтепродуктов и воды [46; 56]. Применяемые в настоящее время технологии утилизации нефтяных шламов направлены на выделение из них и дальнейшее использование нефти и нефтепродуктов. После их выделения остаются твердая масса и вода, насыщенная химическими реагентами и углеводородами. Она практически не утилизируется, хотя по токсичности наиболее опасна для окружающей среды. Токсичность нефтешламов сохраняется в естественных условиях десятилетиями, несмотря на многократное разбавление атмосферными осадками и талыми водами [57].

## **16.6. Нефтеcодержащие отходы промышленных предприятий**

К основным источникам загрязнения окружающей среды на предприятиях относятся участки по изготовлению продукции, эксплуатации, техническому обслуживанию и ремонту оборудования и агрегатов, а также хранилища нефти и нефтепродуктов. Существенную долю НЗВ, попадающих в Мировой океан, составляют остатки отработанных горюче-смазочных материалов энергетических установок, станочного парка, транспортных и сельскохозяйственных машин, механизмов, металлоизделий и др.

К источникам загрязнения предприятий следует отнести также условно чистые воды, которые образуются на ТЭЦ, ТЭС, в котельных, системах охлаждения котлов, агрегатов, продукции. Условно чистые воды, как правило, сбрасываются в водоемы без очистки, хотя концентрация нефтепродуктов в них в десятки и сотни раз превышает ПДК [29; 65].

В атмосферу с продуктами сгорания топлива двигателей и энергетических установок, с нефтью и нефтепродуктами, испаряющимися при «дыхании» емкостей и резервуаров, поступает около 10 % нефтяных углеводородов, образующих аэрозоли. Усредненные значения НЗВ от разных источников загрязнения составляют: нефтехимическое производство — 5,0 %; транспорт — 25,0; промывные балластные воды — 22,0; атмосферные воды — 3,0; бытовые стоки — 5,0; льяльные воды — 7,0; промышленность — 8,0; аэрозоли — 10,0; аварии судов, скважин, нефть из недр — 15,0 %.

## **16.7. Мониторинг окружающей среды**

На предприятиях нефтегазового комплекса осуществляется и постоянно совершенствуется экологический мониторинг [17]. Проводится контроль источников выбросов, сбросов, полигонов отходов, качества компонентов природной среды в соответствии с графиками, согласованными с контролирующими

органами. С целью формирования достоверной базы данных экологического мониторинга в институте «СургутНИПИ-нефть» используются геоинформационные технологии в сочетании с дистанционными методами зондирования земли, что позволяет проводить комплексный анализ выполнения природоохранных мероприятий в ОАО «Сургутнефтегаз». Для повышения эффективности производственного экологического контроля на объектах ОАО «ЛУКОЙЛ» введен в действие стандарт «Система производственного экологического контроля. Правила проектирования». Проектирование и внедрение систем пунктов экологического контроля (ПЭК), соответствующих требованиям данного стандарта, позволит создать единую вертикально интегрированную систему производственного экологического контроля компании.

ООО «РН-Юганскнефтегаз» (ОАО «НК «Роснефть»») в 2007 г. были разработаны и согласованы в Департаменте охраны окружающей среды и экологической безопасности по Ханты-Мансийскому автономному округу проекты по исследованию исходной (фоновой) загрязненности компонентов природной среды и системы экологического мониторинга.

---

---

## Глава 17

# Снижение влияния нефтегазового комплекса на атмосферу

### 17.1. Выполнение мероприятий по снижению выбросов в атмосферу попутных газов

В последние годы в регионах нефтегазового комплекса уделяется большое внимание улучшению состояния атмосферы, особенно более полному использованию попутного газа, прекращению горения факелов, сокращению выбросов легких фракций нефтепродуктов из хранилищ и агрегатов и т. д. [17]. Так, в ОАО «Сургутнефтегаз» в течение девяти лет реализуется программа по строительству газотурбинных и газопоршневых электростанций, что позволит повысить уровень использования попутного газа (в 2007 г. — 94,26 %). На снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в 2007 г. было выделено 15,4 млн р. [Там же].

Применение установок улавливания легких фракций в ОАО «АНК «Башнефть»» позволило предотвратить выбросы в атмосферу 29,8 тыс. т загрязняющих веществ. В ОАО «АНК «Башнефть»» реализуется план мероприятий на 2006–2012 гг. по увеличению коэффициента использования попутного газа до 95 %. Выполнение дочерними обществами ОАО «НК «Роснефть»» природоохранных мероприятий позволило при росте объемов добычи нефти снизить объем выбросов вредных веществ в атмосферу в целом по компании по сравнению с 2006 г. на 34 %.

Внедрение на объектах ОАО «Татнефть» технологии улавливания легких фракций позволило в четыре раза сократить выбросы углеводородов в атмосферу. В настоящее время функционируют 42 установки по улавливанию газа: на резервуарных парках ОАО «Татнефть» за 2007 г. уловлено 62 тыс. т углеводородов. Для снижения выбросов сероводорода в эксплуатации находятся две установки утилизации кислых газов. Все это позволило снизить выбросы в атмосферу в зоне деятельности ОАО «Татнефть», в 2007 г. превышений ПДК не выявлено.

ОАО «Варьеганнефть» (ОАО «НК «РуссНефть»») разработана долгосрочная программа утилизации и сдачи попутного нефтяного газа на 2006–2010 гг., согласно которой использование попутного газа на предприятии в 2007 г. должно было составить не менее 95 %; фактически вышли на уровень 96,4 %.

В ОАО «НГК «Славнефть»» в рамках комплексной программы утилизации попутного нефтяного газа на период 2007–2010 гг. был запланирован ряд мероприятий по повышению уровня использования попутного газа: строительство газопроводов, установки переработки газа, газопоршневых электростанций, мультифазных насосных.

ОАО «ЛУКОЙЛ» разработало программу утилизации попутного нефтяного газа на 2008–2010 гг. с общим бюджетом 20 млрд р. для достижения 95 %-й утилизации попутного газа. Также в течение 2007 г. реализован проект «Утилизация и сбыт попутного нефтяного газа Верхнекамья Пермской области», осуществлен монтаж установок очистки газа от сероводорода и грануляции серы в ООО «Нарьянмарнефтегаз».

В ОАО «Газпром-нефть» осуществлен выход на проектную мощность газопоршневых электростанций с использованием технологий утилизации попутного нефтяного газа, завершены монтажные работы и испытания газопровода на Вынгапуровском месторождении для транспортировки попутного газа на компрессорную станцию. Проведение этих мероприятий в значительной мере снижает загрязнение атмосферы. Но на состояние атмосферы на территории предприятий оказывают

также значительное влияние выбросы агрегатов переработки и хранилищ нефти и нефтепродуктов.

Внедрение приведенных ниже приспособлений и оборудования позволит не только снизить загрязнение атмосферы, но и сэкономить значительное количество ценных продуктов.

## **17.2. Снижение потерь легких фракций и газовых конденсатов при их хранении**

При хранении и переработке легких фракций происходит значительное их испарение, а также утечка через уплотнительные узлы запорной аппаратуры, вентиляционные системы резервуаров, с переливами, сточными водами. При наполнении и опорожнении емкостей происходит вытеснение нефтепродуктов воздухом, насыщенным углеводородами. Испарение из резервуаров со стационарными крышами составляет до 0,27 %, а при наливе в цистерны — еще 0,2 % от перерабатываемых нефтепродуктов [15].

Основные потери происходят при выделении паров нефтепродуктов в процессе «больших» и «малых дыханий» резервуаров, при недостаточном уплотнении измерительных затворов и через зазоры плавающих крыш, особенно в жаркое время года и в дневное время. Важное значение имеет и степень заполнения резервуара. «Большое дыхание» происходит при выдавливании продукта паром, особенно при увеличенном цикле выкачки и закачки продукта. Эти потери определяют по специальной монограмме и номограмме. Кроме того, чем больше время хранения нефтепродукта, тем выше потери.

Сокращение потерь и защита окружающей среды возможны только при использовании современных методов снижения испарений, а также при хранении нефтепродуктов и нефти способами, исключающими выделение летучих продуктов, применение резервуаров с открытой плавающей крышей (рис. 17.1) или понтоном.

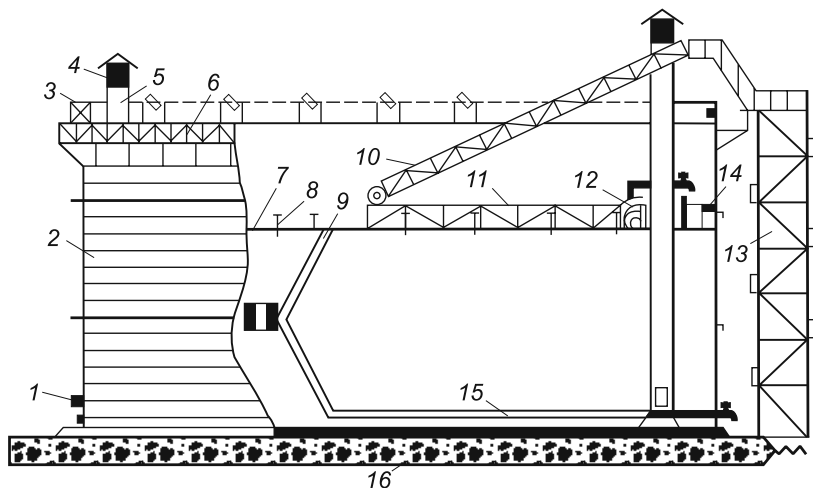


Рис. 17.1. Резервуар с плавающей крышей: 1 — приемно-раздаточный патрубков; 2 — стенка резервуара; 3 — трубопровод раствора пены; 4 — огнепреградитель; 5 — трубчатая направляющая; 6 — сухопровод орошения; 7 — плавающая крыша; 8 — опорные стойки крыши; 9 — водоприемник атмосферных осадков; 10 — лестница на катках; 11 — опорная ферма; 12 — газоотводящая труба; 13 — шахтная лестница; 14 — уплотняющий запор; 15 — дренажная система; 16 — фундамент

Возможно также снижение потерь нефтепродуктов путем улавливания их паров эжектором. Пары и нефтепродукты отсасываются струйным эжектором из газового пространства резервуаров и смешиваются в камере с нелетучими нефтепродуктами. В качестве абсорбентов используются керосин, дизельные фракции и др. Абсорбент используют до тех пор, пока он сохраняет эффективность поглощения (определяется по составу выделяемого воздуха). Отработанный абсорбент регенерируют десорбцией и используют повторно.

Эффективно также хранение нефтепродуктов под слоем газа, для чего создается газовая подушка (см. рис. 17.2).

Эффективное снижение потерь нефтепродуктов достигается также при использовании газоуравнительных

систем, представляющих собой группу резервуаров, газопроводов и газосборников, изготавливаемых из полимерных материалов.

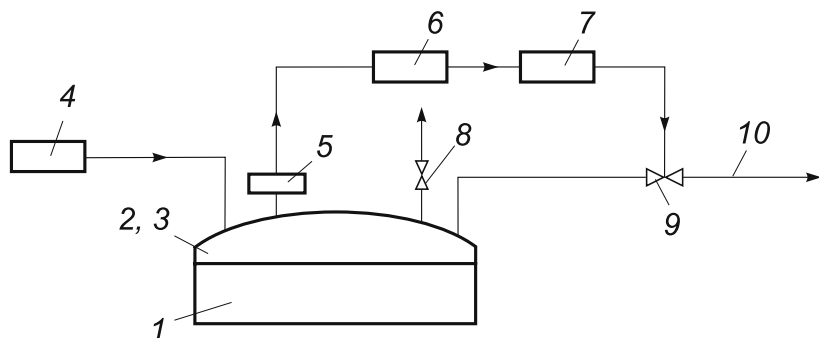


Рис. 17.2. Схема хранения нефтепродуктов под слоем инертного газа:  
 1 — нефтепродукт; 2 — пары продуктов; 3 — газообразный азот;  
 4 — регулятор подачи азота под низким давлением;  
 5, 6 — датчик и регулятор давления;  
 7 — электропневматический преобразователь;  
 8, 9 — предохранительный и регулируемый клапаны;  
 10 — регулируемый выпуск азота в атмосферу

Наиболее целесообразно применение газоуравнительных систем с газгольдером при «малых дыханиях». При «больших дыханиях» необходимо дополнительно оборудовать устройства для конденсации паров нефтепродуктов. Кроме того, следует перед патрубками дыхательных клапанов монтировать устройства, меняющие направление струи воздуха, входящего в резервуар и мало контактирующего с насыщенным паром у поверхности нефтепродукта. Большую роль играют также цвет покрытия резервуаров и нанесенные на поверхность тепло- и лучеотражательные материалы.

### 17.3. Состояние переработки попутного нефтяного газа

По подсчетам Министерства природных ресурсов России, из-за недостаточной степени переработки ПНГ государственный бюджет ежегодно теряет около 13 млрд дол. [17; 34]. Поступающие в окружающую среду продукты сгорания ПНГ также представляют собой потенциальную угрозу нормальному функционированию человеческого организма на физиологическом уровне.

Основным районом добычи ПНГ является Тюменская область. В 1999 г. здесь было извлечено 27,3 млрд м<sup>3</sup> ПНГ, использовано 23,1 млрд м<sup>3</sup> (84,6 %), сожжено 4,2 млрд м<sup>3</sup> (15,3 %). На ГПЗ в 1999 г. переработано 12,3 млрд м<sup>3</sup> (38 %) ПНГ, из них непосредственно в Тюменской области — 10,3 млрд м<sup>3</sup>. На промышленные нужды с учетом технологических потерь израсходовано 4,8 млрд м<sup>3</sup>, еще 11,1 млрд м<sup>3</sup> (32,5 %) использовано без переработки для выработки электроэнергии на ГРЭС. Только в одной Тюменской области за годы эксплуатации нефтяных месторождений было сожжено порядка 225 млрд м<sup>3</sup> ПНГ, при этом более 20 млн т загрязняющих веществ поступило в окружающую среду.

На территориальном производственном предприятии (ТПП) «Лангепаснефтегаз» в 2006 г. добыто и переработано 272 млн 49 тыс. м<sup>3</sup> ПНГ. Попутный газ при подготовке нефти на дожимных насосных станциях (ДНС) поступает с первой степени сепарации в газопровод — на Локосовский газоперерабатывающий завод для дальнейшей переработки [34]. Газ со второй степени (газ низкого давления) сжигается на факелах вследствие трудности перекачки.

Таким образом, потери газа при подготовке нефти на ДНС составляют порядка 5 %. Строительство дожимных компрессорных станций в цехах переработки газа, поступающего после переработки нефтяного газа с места добычи нефти, позволит в значительной степени использовать газ горящих факелов. Технологии решения данной проблемы существуют, однако их применение было незначительным из-за якобы низкой экономической эффективности.

Однако работа дожимной компрессорной станции в ТПП «Лангепаснефтегаз» опровергает это мнение, что подтверждается приведенными ниже данными. Доход от реализации дополнительного ПНГ и уменьшения платежей за выбросы вредных веществ в атмосферу в результате внедрения гидроструйной установки составит 5875 тыс. р. в год, в том числе экономический эффект (чистая прибыль) — 3904 тыс. р. в год, капитальные затраты снизятся до 1630 тыс. р., капитальные вложения окупятся за пять месяцев.

Ниже перечислены возможные способы компримирования газа низкого давления.

1. Применение компрессоров (например винтовых и поршневых). Однако компрессоры обладают рядом недостатков: их надежность резко снижается, если при компримировании происходят выпадение конденсата нефтяного газа и последующее его растворение в смазочном масле. Кроме того, внедрение их требует больших капитальных затрат, особенно при малых объемных расходах.

2. Использование газовых эжекторов, в которых в качестве рабочего агента используется газ высокого давления (газ с первой ступени сепарации). Для их работы электричество не требуется. Такие опытные установки смонтированы в Пермской области («ЛУКойл-Пермь») научно-производственным объединением «Искра». Однако работа таких эжекторов характеризуется снижением выходного давления смеси газов (например, для эжектора НПО «Искра» избыточное давление газа: активного — 5,0–6,0 кгс/см<sup>2</sup>; пассивного — 0,1–3,5; смеси газов — всего 2,5–3,5 кгс/см<sup>2</sup>).

3. Компримирование с помощью жидкоструйных компрессоров (КЖС) — эжекторов, в которых в качестве рабочего агента используется жидкость высокого давления. К их достоинствам относятся: простота конструкции и эксплуатации, отсутствие движущихся частей, технологичность изготовления, способность перекачивать газы при наличии капельной взвеси, жидкостных пробок в газовом потоке, малые капитальные затраты.

Одной из причин недостаточного использования газов горящих факелов является наличие в достаточном количестве

на предприятиях нефтегазового комплекса компрессорного оборудования для перекачки уловленного и очищенного газа.

Ниже приведены данные из проекта реконструкции дожимной компрессорной станции ОАО «Локосовский ГПК», выполненного ОАО «НИПИгазпереработка». Проектом предусматривается перекачка газа объемом 1,2 млрд  $\text{м}^3$  в год.

#### **17.4. Характеристика технологической схемы дожимной компрессорной станции**

Эффективность применения такой станции подтверждена данными проекта дожимной компрессорной станции установки подготовки попутного нефтяного газа (УППНГ) и подачи скомпримированного газа в магистральные трубопроводы Уренгой — Челябинск ОАО «Газпром» и на Сургутскую ГРЭС [34]. В состав дожимной компрессорной станции входят следующие технологические сооружения:

- 1) компрессорная станция;
- 2) блок подготовки топливного газа;
- 3) узел коммерческого учета газа;
- 4) блок получения и склад азота;
- 5) воздушная компрессорная станция из двух компрессоров;
- 6) помещение управления и комплексный тепловой пункт.

Для компримирования газа установлены два рабочих (без резерва) компрессорных агрегата с газовой турбиной — компрессоры модели D06R7S серии DATUM, поставляемые компанией «Dresser-Rand». Компрессоры оснащаются сухими газовыми уплотнениями тандемного типа компании «Dresser-Rand» с промежуточным лабиринтным уплотнением и буферным угольным кольцевым третичным уплотнением между капсулой уплотнения и корпусом подшипника. Газотурбинный привод к компрессору поставляется компанией «Solar Turbines», тип турбины — «Centaur 50 L».

Технологией предусматривается перекачка осушенного отбензиненного газа с температурой от 25 до 40 °С под давлением

2,8–2,9 МПа, поступающего на дожимную компрессорную станцию по трубопроводу Ду500 с УППНГ. На трубопроводе подвода отбензиненного газа к компрессорной станции предусмотрен отбор газа к блоку подготовки топливного газа в количестве 47–120 м<sup>3</sup>/ч по трубопроводу Ду100. Каждый турбокомпрессорный агрегат устанавливается в отдельном здании с системами вентиляции, пожаротушения и контроля загазованности.

Предусмотрены две самостоятельные линии для компримирования газа. Газ поступает в сетчатые сепараторы С-101.1 и С-101.2 объемом 16 м<sup>3</sup> каждый для отделения капельной жидкости. Предусмотрен наружный обогрев нижней части сепараторов горячей водой. Вывод жидких углеводородов из сепараторов осуществляется через позиционный регулятор уровня. Жидкость поступает в подземную емкость Е-3 объемом 12,5 м<sup>3</sup>. Жидкие углеводороды из емкости Е-3 выдавливаются азотом в автоцистерну и вывозятся.

На трубопроводе подачи азота предусмотрен кран № 107, связанный с позиционным регулятором уровня в сепараторах С-101.1, С-101.2, который автоматически закрывается, не допуская переполнения емкости Е-3. После сепараторов С-101.1 и С-101.2 газ поступает к турбокомпрессорным агрегатам ТКА-101.1 и ТКА-101.2. В трубопроводе всасывания за шаровыми кранами № 105.1 и 105.2 устанавливается фильтр, предохраняющий турбокомпрессор от попадания в него посторонних предметов из трубопровода. Расход газа — 3219,3–4222,7 м<sup>3</sup>/ч.

Выходящий из турбокомпрессоров ТКА-101.1 и ТКА-101.2 газ с давлением 7,5 МПа и температурой 125–132 °С поступает в аппараты воздушного охлаждения ВХ101 ВХ101.6. В аппаратах газ охлаждается до температуры 25–40 °С и подается в газопровод ДДКС — Уренгой — Челябинск или через узлы редуцирования и коммерческого учета газа на Сургутскую ГРЭС и на котельные г. Лангепаса. Регулирование температуры газа на выходе из аппаратов воздушного охлаждения (АВО) осуществляется путем изменения угла наклона жалюзи с электроприводом, а в холодное время года — и дистанционным отключением вентиляторов АВО.

Каждый турбоагрегат (турбокомпрессор + газовая турбина) оснащен системой управления, поставляемой изготовителем газовой турбины компанией «Solar Turbines». Эта система обеспечивает управление работой турбоагрегата, осуществляет слежение за его важнейшими параметрами, выполняет отключение соответствующего турбоагрегата в случае повышения рабочих параметров. Данная система связана с главной системой управления станцией.

В качестве топливного газа на турбинах используется подготовленный и осушенный газ, который поступает с УППНГ. Для его подготовки и фильтрации предусматривается блок подготовки топливного газа (Титул 100/110). Расход топливного газа на одну турбину составляет 70–90 м<sup>3</sup>/ч, давление — 1,8–1,9 МПа. Отвод продуктов сгорания осуществляется с левой боковой стороны турбины через дымовую трубу с глушителем. Высота дымовой трубы турбокомпрессорного агрегата — 15 м, диаметр — 1000 мм. Для подготовки топливного газа перед подачей его в газовую турбину на сжигание предусмотрен блок подготовки топливного газа.

Отбензиненный и осушенный газ с УППНГ с давлением 2,8–2,9 МПа и температурой 25–40 °С поступает в вертикальный сетчатый сепаратор С-201 объемом 0,95 м<sup>3</sup> для отделения капель жидкости, которые могут попасть в газ при нарушениях технологического режима на УППНГ. Газ после С-201 направляется в теплообменник Т-201, где нагревается горячей водой, поступающей из котельной. Нагретый газ проходит через фильтры Ф-201.1 и Ф-201.2 (один рабочий, другой резервный), где осуществляется очистка газа от твердых частиц. После фильтра газ через клапан — регулятор давления редуцируется до давления 1,8 МПа, поступает в блок системы газового топлива фирмы «Solar Turbines» для подачи к форсункам газовой турбины. На установке смонтированы узлы учета газа на газопроводе, Сургутской ГРЭС и в котельных г. Лангепаса.

Скомпримированный газ с давлением 7,5 МПа и температурой 25–40 °С подается в газопровод ЛДКС — Уренгой — Челябинск или на Сургутскую ГРЭС и в котельные г. Лангепаса. При этом

предусмотрено редуцирование газа до 3,0–3,5 МПа. Для учета газа, подаваемого в газопровод, на Сургутскую ГРЭС и в котельные г. Лангепаса, предусмотрена система измерения количества газа (СИКГ). Поставка узла учета газа осуществлена ОАО «Нефтеавтоматика» (Уфа). Установка аналогичного узла предусмотрена в месте врезки в газопровод Уренгой — Челябинск.

Для периодической продувки трубопроводов, аппаратов, опрессовки оборудования, выдавливания углеводородного конденсата из емкости Е-3 предназначен склад азота низкого и высокого давления.

Азот на компрессорную установку доставляется в жидком виде в передвижной газификационной установке ГУ-5/20-П (производство ОАО «Сибкриотехника», Омск). Газификатор представляет собой автономный комплекс, состоящий из криогенного резервуара, криогенного насоса, испарителя, коллектора раздачи, электропульта. Рабочее давление в емкостях азота Е-30/1 и Е-30/2 — 1,1–3,3 МПа. От ресиверов азота через регуляторы давления прямого действия осуществляется подача азота с низким давлением (0,5 МПа) и высоким давлением (2,8–2,9 МПа).

Для получения азота смонтирован специальный блок. Для сухих газовых уплотнений компрессоров фирмы «Dresser-Rand» требуется непрерывная подача сухого азота — по 38–46  $\text{нм}^3/\text{ч}$  к каждому. Минимальное давление азота — 0,4 МПа, максимальное — 1,0 МПа, температура — от  $-55$  до  $40$  °С. Для получения азота используется мембранная газоразделительная установка МВа-0,135/99, выпускаемая ОАО «Криогенмаш». Производительность установки — не менее  $135 \text{ нм}^3/\text{ч}$ . Содержание азота — не менее 99 об. %. Содержание кислорода в газе — не более 1,0 об. %. Давление азота на выходе — 1,1–1,2 МПа. Точка росы азота  $-50$  °С. Температура газа на выходе из блока не выше  $40$  °С.

Установка МВа-0,135/99 предназначена для получения азота из атмосферного воздуха с помощью полимерной селективной мембраны. Работа блока осуществляется следующим образом: воздушный компрессор забирает воздух из помещения (или вне его), сжимает до необходимого давления

(1,3 МПа), подает в блок очистки, где из него удаляются капельная влага и механические примеси до концентрации 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Очищенный воздух подогревается до температуры 30–40 °С, поступает на разделение в мембранный блок. Оставшийся над мембраной азот осушается до точки росы (–50 °С), затем подается потребителю. Воздух, проникший под мембрану и обогащенный кислородом до 30–40 %, выбрасывается в атмосферу. Азот с давлением 1,1–1,2 МПа поступает в емкость Е-401 объемом 25 м<sup>3</sup>, далее через регулятор давления с давлением 0,6–0,8 МПа и температурой 5–34 °С подается к сухим газовым уплотнениям компрессоров ТКА-101.1 и ТКА-101.2.

Для обеспечения приборов К и А и шаровых кранов с пневмоприводом воздухом смонтирована блочно-модульная воздушная компрессорная объемной производительностью 3,17–3,15 м<sup>3</sup>/мин и давлением 1,1–1,3 МПа с установкой осушки воздуха до точки росы (–70 °С). Для компримирования воздуха установлена модульная компрессорная станция ВКУ КС-4П, в составе которой имеются: винтовая компрессорная установка ВКУ «Шторм-0500» — КС-301/1, КС-301/2; фильтр предварительной очистки воздуха РЕ; микрофильтр; осушитель воздуха адсорбционный MSD-0150; фильтр АК с активированным углем; супермикрофильтр; электронная система управления.

Эффективные фильтры грубой и тонкой очистки обеспечивают высокое качество воздуха по содержанию механических примесей и маслу. Компрессор полностью автоматизирован. При прекращении потребления воздуха компрессор переключается в режим холостого хода. Если в течение задаваемого интервала времени потребления воздуха нет, то компрессор автоматически останавливается до тех пор, пока снова не понадобится сжатый воздух.

## 17.5. Использование свежей воды при добыче и переработке нефти

На производственные нужды при добыче и переработке нефти в 2007 г. было использовано воды на 0,5 % больше, чем в 2006 г. [17]. В ОАО «Сургутнефтегаз», несмотря на ввод новых месторождений, на протяжении четырех лет удельное водопотребление оставалось на уровне 2 м<sup>3</sup> на 1 т добытой нефти благодаря рациональному водопользованию. В ОАО «НК «РуссНефть»» внедрялись системы оборотного и повторного водоснабжения, использование воды в которых в 2007 г. увеличилось на 9,4 млн м<sup>3</sup> (17,3 %) и составило 63,9 млн м<sup>3</sup>, в результате чего расход свежей воды увеличился до 78,8 % (в 2006 г.— до 77,7 %).

В ОАО «АНК «Башнефть»» в 2007 г. объемы использования пресной воды для закачки в систему поддержания пластового давления (ППД) снизились с 1,57 до 1,52 млн м<sup>3</sup>. В рамках программы «Энергоэффективная экономика» ОАО «Татнефть» за год сэкономлено 3 млн м<sup>3</sup> пресной воды.

Объем сброса загрязненных сточных вод в водные объекты предприятиями нефтегазового комплекса снизился в 2007 г. на 41,8 % по сравнению с 2006 г. (в основном за счет ОАО «Татнефть» и ОАО «ЛУКойл») и составил 1470,7 млн м<sup>3</sup>. С целью предотвращения загрязнения водных объектов нефтью в ОАО «Татнефть» в работоспособном состоянии поддерживались 580 стационарных нефтеулавливающих сооружений, боновых заграждений, биопрудов. В результате проведения мероприятий по защите поверхностных вод содержание хлоридов и нефтепродуктов в основных реках региона деятельности компании не превышало ПДК.

Объем сброса загрязненных (без очистки и недостаточно очищенных) сточных вод в 2007 г. в ОАО «ЛУКойл» сократился на 1 млн м<sup>3</sup> (7 %) по сравнению с 2006 г. В течение года введены в эксплуатацию комплексы очистных сооружений общей мощностью 7,4 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Осуществлены закупка и монтаж биологических очистных сооружений для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод в ООО «Роснефть — Северная нефть» (ОАО «НК «Роснефть»»).

Однако на многих предприятиях нефтегазового комплекса продолжает оставаться высоким расход воды и неудовлетворительно решаются вопросы по очистке сточных бытовых и пластовых вод, что оказывает существенное влияние не только на производительность процессов, но и на качество и ассортимент нефтепродуктов [46].

---

---

## Глава 18

# Технологические процессы и аппараты для грубой очистки нефте содержащих вод

### 18.1. Перспективные методы и аппараты для очистки нефте содержащих вод

Для грубой очистки воды от нефти и взвешенных веществ в зависимости от требуемой степени очистки применяются следующие аппараты [25; 29; 46]:

- 1) на первой стадии очистки — гидроциклоны и отстойники;
- 2) на второй стадии — гидрофильные и гидрофобные фильтры;
- 3) для более качественной очистки воды — коалесцирующие фильтры.

На практике при очистке природных и сточных вод от грубых твердых примесей широко используются механические методы с применением различного рода аппаратов: решеток, песколовок, сит, фильтров. Принципы их действия, особенности конструкций и области применения достаточно полно изложены в литературе [24; 29; 40; 46; 53].

В практике водоочистки нефте содержащих вод широко применяются гидроциклоны различной конструкции. Механизм разделения трехфазной системы в них заключается в следующем: твердые частицы под действием центробежной силы перемещаются к стенкам гидроциклона и по винтовой траектории перемещаются вниз к нижнему выпускному отверстию, через которое выводятся из гидроциклона. Эффективность очистки воды от нефти зависит от конструкции гидроциклона

и изменяется от 84 до 89 %. Оптимальные параметры гидроциклона [46]:

- диаметр цилиндрической части 75 мм;
- диаметр впускного отверстия 15 мм;
- диаметр отверстия осевого патрубка 10 мм;
- диаметр сливного патрубка 20 мм;
- угол конусности 10 °С;
- давление жидкости на входе 0,17 МПа.

Производительность гидроциклона равна примерно 3 м<sup>3</sup>/ч и определяется по формуле

$$Q = 28,5d_0d_b\sqrt{P/\alpha^{0,1}}, \quad (18.1)$$

где  $d_0$  и  $d_b$  — диаметры питающего и сливного патрубков;  $P$  — давление на входе в гидроциклон;  $\alpha$  — угол конусности.

Гидроциклоны по сравнению с гравитационными отстойниками работают с большей гидравлической нагрузкой, однако производительность их невелика. Поэтому наиболее выгодно объединять их в батареи или применять мультициклоны.

## 18.2. Особенности очистки воды от нефти в отстойниках и нефтеловушках

По режиму работы отстойники могут быть статическими и динамическими. На большинстве месторождений нефти применяются отстойники с динамическим режимом работы, наполнение и опорожнение которых происходит одновременно [25; 29; 40; 46]. Отстойники могут быть также вертикальными или горизонтальными. Вертикальный отстойник представляет собой цилиндрический или прямоугольный резервуар с коническим днищем. В вертикальных отстойниках расчетная скорость воды сверху вниз не должна превышать 0,5–0,6 мм/с, высота зоны осаждения изменятся от 4 до 5 м. Эффективность осветления сточных вод на 10–20 % ниже, чем в горизонтальных отстойниках.

Горизонтальный отстойник представляет собой прямоугольный резервуар высотой 1,5–4 м, шириной 3–6 м, длиной до 12 м. В нижней части отстойника размещается подвижный скребок для удаления осадка. Скорость движения воды в отстойнике 10–12 мм/с, а расчетное время пребывания воды не превышает 1–3 ч.

Гидравлическая крупность частиц и время их седиментации в отстойнике приведены в табл. 18.1.

Таблица 18.1

**Зависимость времени седиментации частиц  
от их гидравлической крупности**

Параметр	Радиус частиц, мкм		
	10	1	0,1
Гидравлическая крупность частиц, мм/с	0,36	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Время седиментации на слое толщиной 1 м	46 мин	77 ч	321 сут

Расчет зависимости времени отстаивания частиц от их гидравлической крупности, рабочей высоты проточной части и добавочного сопротивления производится по формуле

$$T = H/v_0 - \acute{\omega}, \quad (18.2)$$

где  $T$  — время отстаивания;  $H$  — рабочая высота проточной части;  $v_0$  — гидравлическая крупность осаждаемых частиц;  $\acute{\omega}$  — добавочное сопротивление осаждаемой частицы при движении воды.

Добавочное сопротивление при  $v_0 = 0,2-0,7$  м/с рассчитывается по формуле

$$\acute{\omega} = K V^x/H^y, \quad (18.3)$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности ( $K = 0,005-1,5$ );  $V$  — скорость потока;  $x, y$  — эмпирические коэффициенты ( $x = 0,75-1,0$ ;  $y = 0,2-0,5$ ).

В промышленности для разделения двухкомпонентных систем (вода и нефть) применяются также тонкослойные трубчатые

и пластинчатые отстойники, в которых достигается высокая степень очистки (80–85 %) за счет создания ламинарного потока.

### 18.3. Фильтры для грубой очистки воды от нефти

Очистку высококонцентрированных водонефтяных эмульсий можно осуществить с помощью жидкостных фильтров. В зависимости от контактной среды, в которую подается эмульсия, фильтры подразделяются на гидрофильные и гидрофобные [46]. **Гидрофильный фильтр** (рис. 18.1) представляет собой емкость, заполненную водой, на поверхности которой находится слой нефти.

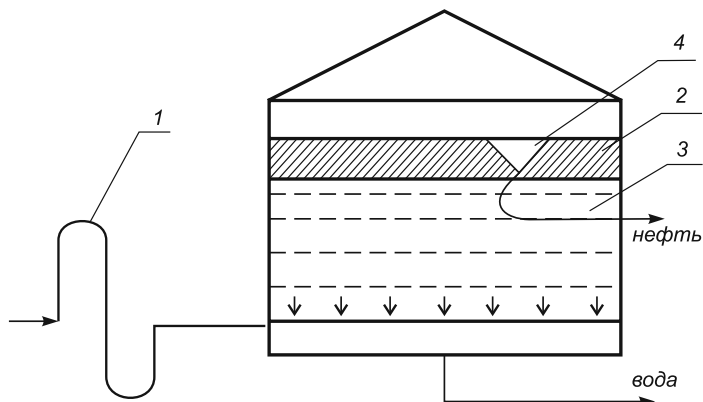


Рис. 18.1. Гидрофильный фильтр: 1 — трубчатый каплеобразователь; 2 — слой нефти; 3 — дренажный слой воды; 4 — система удаления избыточного количества нефти

У дна емкости находится распределительная система, в которую подают смесь продукции скважин и обводненную нефть, собранную в процессе водоподготовки на нефтепромысле. Смесь проходит через каплеобразователь 1, в котором крупные капли нефти дробятся на более мелкие (порядка 1 мм) за счет турбулентного режима при числе Рейнольдса, равном 10 000. Время движения водонефтяной эмульсии в каплеобразователе должно быть не менее 15 мин. Капли нефти, всплывая

на поверхность, захватывают более мелкие капли нефти, флотируя их в слой нефти 2, накопленный на поверхности. Капли воды, эмульгированные в нефти, переходят в слой воды 3. Отделившаяся вода отбирается из нижней части аппарата, а нефть равномерно отбирается с поверхности нефтяного слоя 4.

В процессе работы гидрофильного фильтра рекомендуется поддерживать положение водонефтяной границы раздела фаз на уровне 4,5–5,0 м. Эффект очистки воды зависит от равномерности распределения по объему диспергированной нефти [46].

**Гидрофобный фильтр** (рис. 18.2) представляет собой емкость, заполненную водой, на поверхности которой находится слой нефти 6. Над слоем нефти находится распределительная система 2, в которую подают водонефтяную эмульсию с высокой концентрацией нефти. Уровень жидкости в аппарате задается водоотводящим устройством. Избыток нефти отводится с помощью патрубка 3.

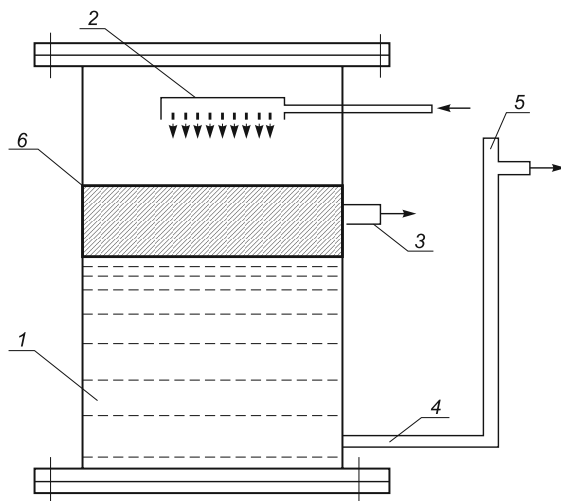


Рис. 18.2. Схема гидрофобного фильтра: 1 — зона отстаивания; 2 — водораспределитель; 3 — патрубок отвода избыточной нефти; 4 — трубопровод; 5 — водоотлив; 6 — слой нефти

Механизм работы гидрофобного фильтра основан на молекулярно-поверхностных эффектах, проявляющихся на границе

раздела фаз. Капля воды, содержащая эмульгированную нефть, из распределительной системы падает на поверхностный слой нефти и под действием силы тяжести проходит углеводородный слой за время  $t_{пр}$ . Дойдя до границы раздела «нефть — вода», капля останавливается и сохраняет свои размеры, пока не произойдет ее коалесценция с водой за период времени  $t_{в-в}$ . Внутри капли воды находятся диспергированные глобулы нефти, которые за счет молекулярных сил диффундируют на поверхность капли за время  $t_{диф}$ . Подойдя к поверхности капли, глобулы нефти останавливаются на период  $t_{н-н}$ , пока не произойдет их коалесценция со слоем нефти.

Для повышения эффективности очистки воды в гидрофобном фильтре необходимо соблюдение следующего неравенства:  $t_{диф} + t_{н-н} \leq t_{пр} + t_{в-в}$ . Однако на указанных фильтрах вода не очищается до требований санитарных норм. В связи с этим на основании опытных данных была разработана математическая модель, адекватно описывающая процесс очистки нефтесодержащих сточных вод гидрофобным фильтром [46]. На основе этой модели разработан жидкостный двухступенчатый гидрофобный фильтр, конструкция которого приведена рис. 18.3.

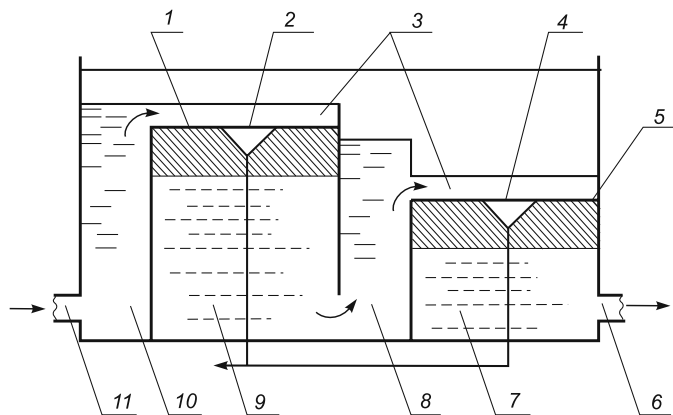


Рис. 18.3. Схема двухступенчатой гидрофобной установки:  
 1 — фильтрующий слой первой ступени; 2, 4 — нефтесборные воронки;  
 3 — решетки; 5 — фильтрующий слой второй ступени; 6, 11 — патрубки;  
 7 — камера очистки второй ступени; 8 — переливная камера;  
 9 — камера очистки первой ступени; 10 — приемная камера

Прямоугольный стальной корпус фильтра разделен на четыре камеры. Очищаемая вода через патрубок 11 поступает в приемную камеру 10, откуда через водослив попадает на решетку 3 и, равномерно распределяясь, стекает в камеру очистки первой ступени 9. В качестве фильтрующего слоя в этой камере используется нефть (1). Пройдя первую ступень, очищаемая вода через переливную камеру 8 и распределительную решетку поступает в камеру очистки второй ступени 7, фильтрующим слоем в которой является керосин. Очищенная жидкость отводится из установки через патрубок 6. Для сбора и удаления излишков нефти в обеих камерах имеются нефтесборные воронки 2 и 4.

Сотрудники БашНИПИнефти предложили переоборудовать гидрофобные фильтры, в результате чего производительность аппаратов увеличилась на 20 % [46]. Особенность конструкции предлагаемого аппарата заключается в наличии поперечных перегородок, установленных таким образом, чтобы их верхние и нижние края образовывали ступени, понижающиеся по ходу движения жидкости внутри отстойника. После заполнения аппарата нефтяная часть потока движется от входа в отстойник до выхода из него, переливаясь через верхние края перегородок, водная часть — через нижние края перегородок. Каждая перегородка нижним краем ограничивает движение нефтяной эмульсии в горизонтальном направлении и заставляет нефть переходить в следующий отсек только путем перелива через верхний край перегородки. Схема такого аппарата приведена на рис. 18.4.

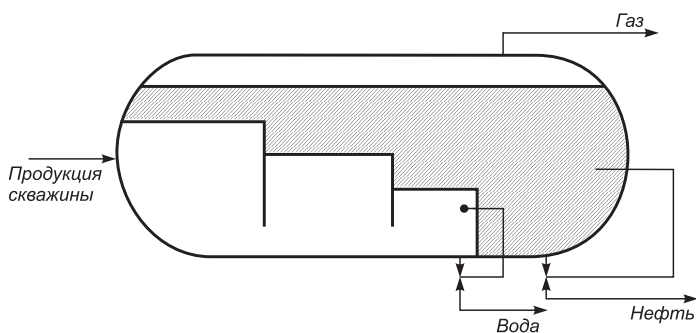


Рис. 18.4. Схема гидрофобного фильтра, предложенная сотрудниками БашНИПИнефти

Каждый отсек, образуемый перегородками, работает как отдельный отстойник. При этом улучшается гидродинамика внутри аппарата, более полно используется его полезный объем, исключается турбулизация потоков, ускоряются слияние глобул нефтесодержащей воды и отделение ее от нефти. Отделение газа от нефти и воды происходит по всему объему аппарата.

Для очистки воды от нефти применяется также гидрофобный фильтр с полочным блоком, работающий в напорном режиме\*. Схема его приведена на рис. 18.5.

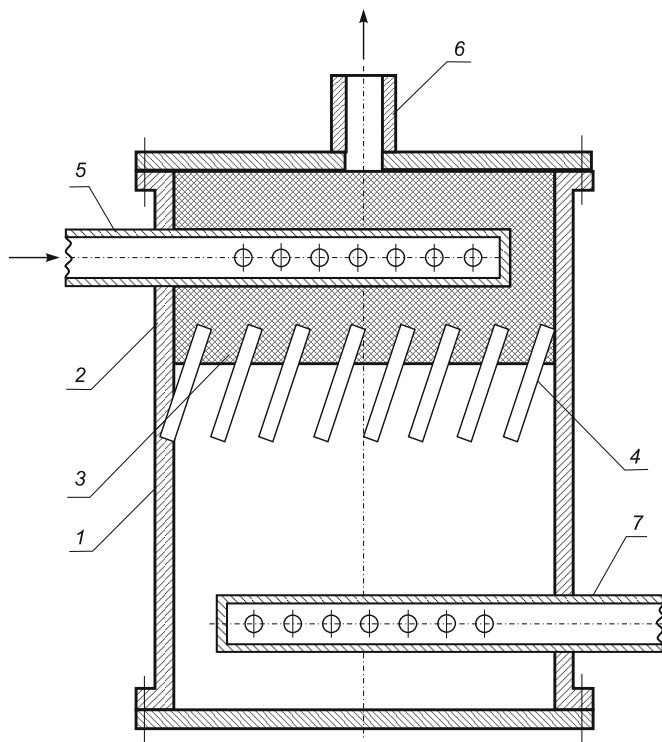


Рис. 18.5. Гидрофобный фильтр с полочным блоком: 1 — камера; 2 — углеводородная контактная масса; 3 — граница раздела углеводородной жидкости и воды; 4 — гидрофильно-гидрофобные пластины; 5 — распределительная система; 6 — патрубок для отвода избыточных нефтепродуктов; 7 — водоотводящая система

\* Авторское свидетельство № 1535570, МКИ С02F 1/40 (Бюллетень изобретений. 1990. № 2).

Фильтр включает камеру 1, в которой размещен слой контактной массы из нефти 2. На границе раздела 3 «нефть — вода» установлены параллельные наклонные пластины 4, верхняя поверхность которых гидрофильная (эмалированная железная пластина), а нижняя — гидрофобная (гидрофобизация достигается метилированием нижней поверхности эмалированных железных пластин парами триметилхлорсилана при 150–180 °С в течение 12 ч). Для равномерного распределения исходной нефтесодержащей воды применяется распределитель 5, для отвода уловленной нефти — патрубок 6, а для отвода очищенной воды — патрубок 7.

Очистка воды в гидрофобном фильтре с винтообразным разделением фаз (см. рис. 18.6) осуществляется следующим образом [46]. Исходная вода подается в перфорированные трубы 10, равномерно распределяясь, попадает в слой контактной массы 3, в пространство между поверхностями 9. Двигаясь, капли воды опускаются вниз и, пройдя границу раздела «нефть — вода» 11, совмещаются с потоком воды, и далее потоки воды доходят до трубы 4, через которую очищенная вода отводится из устройства. Глобулы нефти, находящиеся в очищенной воде, движутся к центральной перфорированной трубе 10 и, попав в нее через отверстия 12, движутся вверх, в слой контактной массы 3. Имеющиеся в очищаемой воде механические примеси движутся от центра устройства и через зазоры между поверхностями 9 и корпусом 1 опускаются в конусное днище 5 и отводятся через патрубок 6.

Повышение степени очистки и скорости фильтрации в фильтре достигается за счет увеличения продолжительности пребывания капель воды, содержащих глобулы нефти, в винтовом слое. Так как перегородки в этом слое гидрофобные, потоки воды двигаются в слое нефти, не растекаясь по их поверхностям. Наличие на границе раздела наклонных гидрофобных поверхностей сокращает время пребывания капель воды, так как они коалесцируют с водяной пленкой, находящейся на поверхностях, и быстро переходят границу раздела.

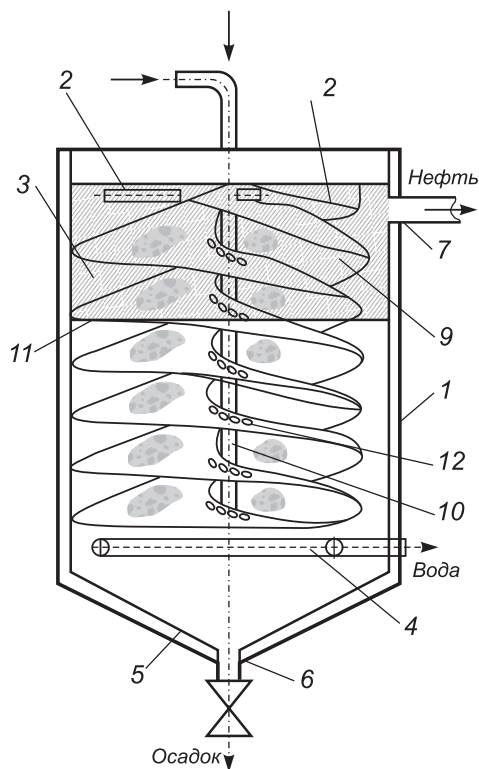


Рис. 18.6. Гидрофобный фильтр с винтообразным разделением фаз:

- 1 — корпус; 2 — распределительная система; 3 — нефть;
- 4 — сборная система; 5 — конусное днище; 6 — отвод осадка;
- 7 — отвод нефти; 8 — радиальные пластины;
- 9 — винтовая поверхность; 10 — перфорированная труба;
- 11 — граница раздела «нефть — вода»; 12 — отверстия

В процессе эксплуатации установки граница раздела «нефть — вода» опускается в область гидрофильных поверхностей перегородок. При этом существенно уменьшается вторичное эмульгирование. Двигаясь под слоем контактной массы вниз, потоки воды в пространстве между коническими поверхностями интенсивно очищаются от оставшихся глобул нефти и механических примесей за счет эффекта тонкослойного отстаивания, а также за счет применения гидрофильных

поверхностей перегородок, что препятствует налипанию и накоплению глобул нефти и способствует их скольжению вдоль поверхностей при всплывании в слое воды.

С целью выявления влияния на качество очистки воды от нефти и установления зависимости времени коалесценции капель воды от напряженности электрического поля проведены исследования на лабораторной установке [46]. Результаты исследования влияния напряженности электрического поля на эффективность очистки воды гидрофобным фильтром в диапазоне высокой скорости фильтрации (6–14 м/ч) показали, что при высоких скоростях фильтрации применение электрического поля существенно улучшает качество фильтрата.

Наименьшее время коалесценции (2–3 с) наблюдалось в диапазоне значений напряженности электрического поля 500–600 В/м. Положительные результаты, полученные при исследовании, позволили разработать новую конструкцию фильтра, схема которого приведена на рис. 18.7 [Там же].

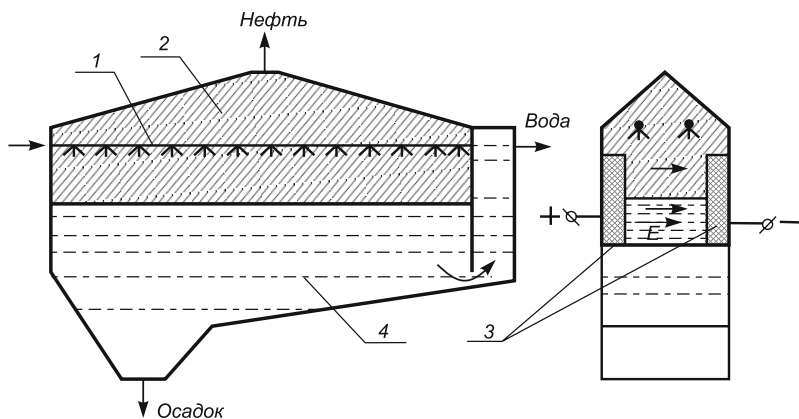


Рис. 18.7. Гидрофобный фильтр с продольным электрическим полем: 1 — распределительная система; 2 — нефть; 3 — электроды; 4 — вода

Увеличение скорости фильтрования достигается также при помещении в слое нефти и в воде сетчатого электрода

параллельно границе раздела «нефть — вода» по всей площади поперечного сечения\*. Относительно границы раздела фаз создается электрическое поле с силовыми линиями, перпендикулярными границе раздела. В отсутствие капель воды на границе раздела фаз силовые линии направлены параллельно друг другу, без искажений, образуя на границе раздела фаз электрические заряды, противоположные по знаку.

Сгущение силовых линий напряженности электрического поля в капле воды приводит к ее растяжению. Сила тяжести, действующая на каплю, деформирует ее в вертикальной плоскости. Действия этих сил приводят к разрушению нефтяной пленки, препятствующей коалесценции капли со слоем воды.

Проведены исследования с использованием лабораторной установки с целью выявления зависимости времени коалесценции капель воды от напряженности электрического поля. Результаты показали, что наименьшее время коалесценции наблюдается при напряженности электрического поля 400–800 В/м. Исследованием также показано, что скорость фильтрации при тех же значениях напряженности электрического поля и концентрации нефти в воде 1000 мг/л увеличивается до остаточной концентрации нефти  $25 \pm 1$  мг/л. На основании этих данных сконструирован гидрофобный фильтр с поперечным электрическим полем, схема которого приведена на рис. 18.8 [46].

Гидрофобный фильтр с полочными блоками производительностью 3000 м<sup>3</sup>/сут, изготовленный на базе стандартной цилиндрической емкости, был внедрен в НГДУ «Уфанефть» [Там же]. В аппарате, схема которого приведена на рис. 18.9, очистка производилась комбинацией двух методов.

В первой секции очистка воды осуществлялась путем фильтрации в гидрофобном слое с полочными блоками, во второй секции — путем тонкослойного отстаивания. Остаточное содержание нефти не превышало 40 мг/л, несмотря на резкие колебания содержания нефти в исходной воде.

\* Авторское свидетельство № 1502050 МКИ СО2F 1/46 (Бюллетень изобретений. 1981. № 31).



## 18.4. Особенности конструкций коалесцирующих фильтров

Под коалесценцией понимают слияние частиц дисперсной фазы, например нефтепродуктов, с полной ликвидацией межфазной поверхности, первоначально разделяющей частицы. Любой из рассмотренных ранее фильтров при соответствующих технологических параметрах и конструктивных изменениях может работать в режиме коалесценции [46]. В этом случае назначение фильтрующего слоя принципиально изменяется. В обычных фильтрах он выполняет функцию удерживающей среды, в коалесцирующих фильтрах служит для укрупнения мелких эмульгированных капель нефтепродуктов. Конструктивно коалесцирующие фильтры практически всегда объединяются с отстойниками, либо в отстойники встраиваются коалесцирующие элементы (насадки). В связи с тем что в результате коалесценции образуются капли нефтепродуктов значительно больших размеров (до 5–7 мм) и их выделение из потока не представляет трудностей, отстойник является хотя и необходимым, но вспомогательным устройством [46; 53]. Особенности коалесцирующих фильтров являются:

- стабильность процесса при значительных колебаниях концентрации нефти и расхода сточных вод;
- длительный цикл фильтрации;
- простота конструкции и эксплуатации;
- высокая скорость фильтрации и надежность.

В таких фильтрах эмульсия разделяется на две фазы, одна из которых представляет собой нефтепродукты. Их утилизация существенно повысит экономичность производства.

В институте ТатНИИнефтемаш разработано устройство для очистки нефтесодержащих сточных вод, в котором коалесцирующий фильтр совмещен с распределителем потока. Схема фильтра представлена на рис. 18.10.

Сточная вода подается сверху и, пройдя коалесцирующий фильтр, дополнительно поступает в контактную нефтяную среду, уровень которой поддерживается постоянным. Нисходящее направление фильтрации в подобных конструкциях

было принято для создания под загрузкой дополнительного жидкостного фильтра [53].

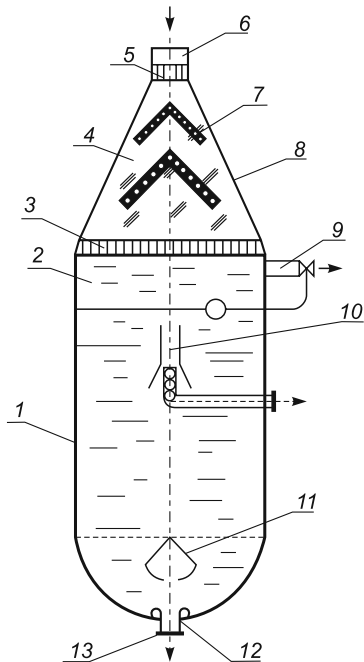


Рис. 18.10. Устройство для очистки нефтесодержащих сточных вод:  
1 — корпус; 2 — слой контактной массы из нефти; 3, 5 — сетка;  
4 — коалесцирующий фильтр; 6 — трубопровод для подачи исходной воды; 7 — перфорированные перегородки; 8 — распределитель потока;  
9 — патрубок отвода нефти; 10 — приспособление для отвода очищенной воды; 11 — колпак; 12 — кольцо; 13 — патрубок

Недостатком коалесцирующих фильтров с направлением фильтрования сверху вниз является то, что в воде практически всегда содержится определенное количество газов, которые выделяются в виде микропузырьков в гидрофобной загрузке фильтров. Объединяясь между собой, они частично закупоривают поровое пространство загрузки, что является значительным недостатком. Кроме того, вытесняясь из фильтра, они образуют под ним газовую полость определенной высоты. Фильтруемая вода в виде крупных капель или струй, пройдя газовое пространство, с ускорением поступает в слой

нефтепродуктов, где формируются капли воды размером в несколько сантиметров. Ниже границы раздела «нефть — вода» образуется слой глобул воды, покрытых пленкой нефти. Этот слой имеет плотную шарообразную упаковку и достаточно устойчив. С течением времени он увеличивается в объеме и, увлекаясь потоком, выносится с очищаемой водой [53].

Этот недостаток коалесцирующих фильтров ликвидируется при изменении направления фильтрования. В восходящем потоке проще решаются вопросы отведения газов и удаления выделенных нефтепродуктов, что подтверждается в конструкции напорного отстойника с фильтром, представленной на рис. 18.11.

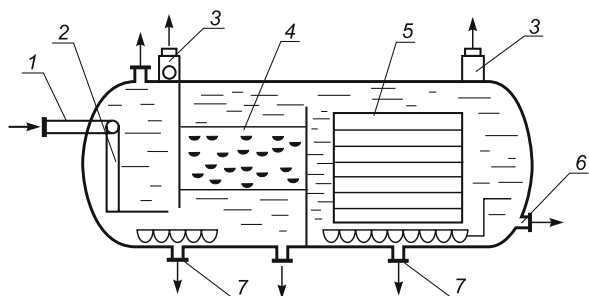


Рис. 18.11. Напорный отстойник с коалесцирующим фильтром и полочным блоком: 1 — входной штуцер; 2 — распределительное устройство; 3 — штуцер для отвода нефти; 4 — коалесцирующий фильтр; 5 — полки из гофрированного стеклошифера; 6 — штуцер для отвода очищенной воды; 7 — штуцер для отвода осадка

Сточная вода подается в полость предварительного отстоя и далее, пройдя коалесцирующий фильтр, поступает в тонкослойный отстойник. Такая технологическая схема наиболее оправданна [46].

В институте БашНИПИнефть разработан коалесцирующий фильтр-отстойник, схема которого приведена на рис. 18.12. При колебании концентрации нефтепродуктов от 10 до 14 000 мг/л в такой конструкции фильтра обеспечивается устойчивый эффект очистки нефтепромысловых сточных вод с остаточной концентрацией нефти в очищенной воде 10–30 мг/л. При этом за весь период испытаний не возникает необходимости в регенерации

фильтрующей загрузки. Высокий эффект очистки достигается при сравнительно низких скоростях фильтрования, которые с учетом приведенных параметров были не более 5 м/ч [46].

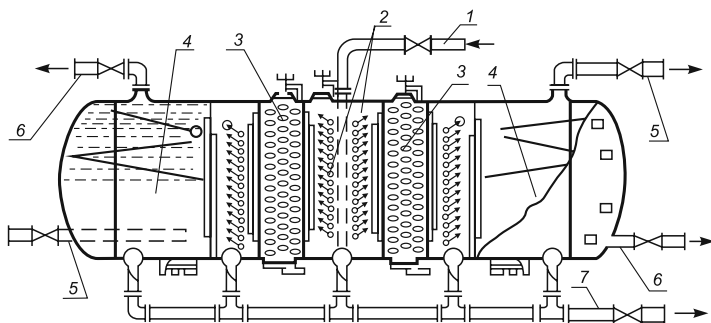


Рис. 18.12. Коалесцирующий фильтр-отстойник: 1 — подача сточной воды; 2 — камера предварительного отстоя; 3 — коалесцирующий фильтр; 4 — отстойная зона; 5 — отвод нефти; 6 — отвод очищенной воды; 7 — отвод осадка

В рассмотренных выше и многих других коалесцирующих фильтрах в качестве фильтрующей среды используются гранулированные или зернистые материалы, необходимым качеством которых является высокая гидрофобность. Это достигается либо применением полимерных материалов на основе углеводородных соединений, обладающих хорошо выраженными гидрофобными свойствами (полиэтилен, полипропилен, полистирол, фторопласт и др.), либо использованием природных или искусственных материалов (песок, керамзит, ионообменные смолы и др.) после их обработки специальными составами по определенной технологии [53].

Для повышения эффективности разделения эмульсий в некоторых конструкциях коалесцирующих фильтров применяют волокнистые материалы. Предложено большое количество волокнистых гидрофобных и гидрофобизированных материалов, а также различных композиций на их основе (полиолефиновые волокна, нейлон, сипрон, стекловолокно и др.).

Проведенные исследования и опубликованные данные подтверждают высокую эффективность гидрофобных волокнистых материалов при выделении нефтепродуктов из воды.

Причем однозначно установлено, что эффективность разделения эмульсий зависит от толщины волокон и плотности их упаковки, т. е. размеров порового пространства. Чем тоньше волокна и меньше размеры образующихся пор, тем выше эффект разделения эмульсий.

Эффективность разделения эмульсий и воды повышается также при сочетании коалесцирующего фильтра с флотатором, гидроциклоном, центробежным сепаратором (конструкция такого устройства приведена на рис. 18.13).

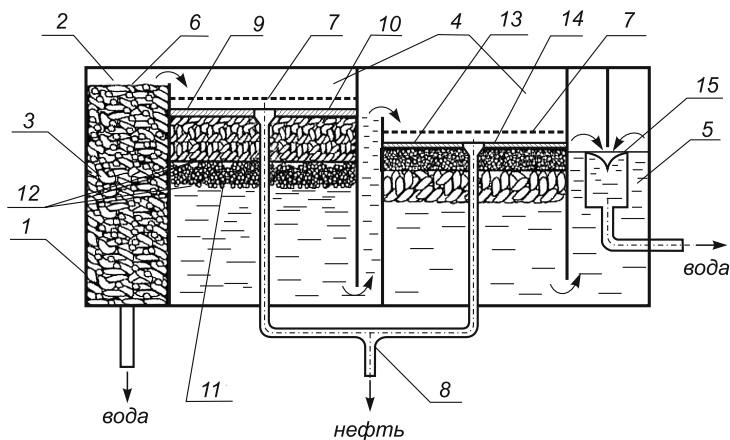


Рис. 18.13. Двухкамерный гидрофобный фильтр с коалесцирующим элементом: 1 — корпус; 2 — камера ввода исходной воды; 3 — коалесцирующая загрузка; 4 — каскад фильтрации; 5 — камера отвода очищенной воды; 6 — регулируемый водослив; 7 — распределитель сточной воды; 8 — трубопровод отвода уловленного нефтепродукта; 9 — слой нефтепродуктов; 10 — полиэтиленовые гранулы; 11 — слой стеклянных шариков; 12 — поддерживающие сетки; 13 — слой керосина; 14 — полиэтиленовые гранулы; 15 — водослив

После предварительного отстоя исходная сточная вода подается в камеру ввода 2 гидрофобного фильтра, где в слое коалесцирующей загрузки 3 происходит предварительное укрупнение нефтяной фазы. Далее сточная вода через перфорированный распределитель 7 поступает на первый каскад фильтрации, где, распадаясь на капли, падает вниз через

нефтяной слой. При падении водяных капель эмульгированная нефть и гидрофобные твердые частицы контактируют с нефтяной средой и переходят в ее состав. Высота фильтрующего слоя нефтепродуктов 25–30 см. Находящиеся в фильтрующем слое полиэтиленовые гранулы 10 повышают степень очистки, а также стабилизируют фильтрующий слой. Расположенные в нижней части фильтрующего слоя стеклянные шарики 11 препятствуют его разрушению и выносу с проходящей сточной водой. Избыток уловленного нефтепродукта отводится по трубе 8, а сточная вода, предварительно очищенная в первом каскаде, через водослив 15 подается на доочистку на второй каскад фильтрации, где в качестве фильтрующего слоя 13 высотой 1–10 см использован керосин, а для его стабилизации — полиэтиленовые гранулы 14. Очищенная сточная вода отводится через регулируемый водослив 15.

При очистке нефтесодержащих сточных вод наиболее рациональны коалесцирующие фильтры с зернистой или гранулированной загрузкой, отличающиеся более высокой скоростью фильтрования, меньшими потерями напора, длительным межрегенерационным периодом, удобством и простотой регенерации. Они наименее чувствительны к колебанию состава и концентрации эмульсии и обеспечивают высокую эффективность при изменении технологических параметров фильтра в широком диапазоне.

В основе процессов коалесценции эмульгированных нефтепродуктов на фильтрующем материале лежат явления адгезии и смачивания, которые в определенной мере влияют и на процессы обычного фильтрования. В коалесцирующих фильтрах они носят определяющий характер. При установившемся режиме работы коалесцирующих фильтров на поверхности фильтрующего материала образуется слой дисперсной фазы, и дальнейшая коалесценция капель нефтепродуктов протекает при их взаимодействии с этим слоем.

Считается, что время коалесценции капель определяется в основном временем утончения пленки дисперсной среды между каплей и поверхностью раздела фаз. Интервал времени между соприкосновением капли с поверхностью и ее окончательным исчезновением определяет время коалесценции.

Элементарный акт процесса коалесценции в общем случае можно представить в виде следующей схемы: приближение капли к поверхности, приводящее к деформации как самой капли, так и поверхности; затухание колебаний капли на поверхности; утончение пленки дисперсной среды между каплей и поверхностью; разрыв пленки и перенос содержимого капли (частично или полностью) в дисперсную фазу.

Скорость коалесценции капель определяется процессом утончения и разрыва пленки между каплей и поверхностью раздела фаз [53]. Эффективность работы коалесцирующего фильтра определяется суммарным эффектом молекулярно-поверхностных и гидродинамических сил, зависящих от физико-химических свойств эмульсии и фильтрующего материала, его геометрической формы, размеров и скорости фильтрования эмульсии.

Разделение эмульсий зависит от толщины волокон и плотности их упаковки, то есть от размеров порового пространства: чем тоньше волокна и меньше размеры образующихся пор, тем выше эффект разделения эмульсий. Волокнистые материалы целесообразно применять в процессах выделения из воды чистых маловязких нефтепродуктов с минимальным содержанием механических примесей. В связи с тем что нефтесодержащие сточные воды имеют, как правило, значительное количество механических примесей и при коалесценции наблюдается частичное расслоение нефтепродуктов по вязкости, происходит быстрое загрязнение загрузки и резко возрастает сопротивление фильтра. Регенерация волокнистой загрузки весьма затруднительна, а в ряде случаев без ее извлечения из установки практически невозможна. Поэтому для очистки нефтесодержащих сточных вод такие материалы большого распространения не получили [Там же].

---

## Глава 19

# Прогрессивные технологии извлечения нефти из воды

### 19.1. Методы извлечения нефти из воды

Одним из распространенных методов извлечения нефти из водоемов является сорбция. Сорбция — поглощение вещества из жидкостей и газов твердым телом, газом или жидкостью. Это один из наиболее эффективных методов глубокой очистки природных и сточных вод от растворенных органических веществ.

Применяются следующие виды сорбции: абсорбция (физическая и химическая), адсорбция, хемосорбция [29; 40; 65].

Абсорбция применяется для очистки природных и промышленных газов и сточных вод от различных загрязняющих веществ, а также для извлечения различных ценных продуктов. Метод химической абсорбции (хемосорбция) основан на поглощении газов и паров твердыми или жидкими поглотителями с образованием химических соединений.

Второй распространенный метод для выделения загрязняющих газообразных веществ из промышленных выбросов — адсорбция. Это диффузный процесс, в котором повышенная концентрация газообразного вещества образуется на границе раздела фаз в результате связывания этого вещества на поверхности твердого или жидкого соединения.

Адсорбция может быть также физической и химической. Физическая адсорбция — это процесс, когда между молекулами адсорбированного вещества и адсорбентом не происходит никаких химических реакций. В отличие от него при

хемосорбции происходит химическое взаимодействие адсорбента и адсорбата. При физической адсорбции адсорбированное вещество можно полностью удалить при обратном процессе (десорбции), например, понизив давление или повысив температуру.

Адсорбент возможно применять повторно (в циклическом процессе), а отделенное вещество — подвергать дальнейшей обработке или применять непосредственно по назначению. Физическая адсорбция применяется чаще всего там, где в процессе производства теряются с выбросами ценные продукты. В качестве адсорбентов применяются активированный уголь, силикагель, глинозем, бентонит, оксид алюминия и др.

В связи с тем что этот процесс протекает в тонком слое адсорбента, для снижения расхода ценных продуктов при изготовлении адсорбентов они наносятся тонким слоем на поверхность инертного менее дефицитного вещества (оксида кремния, глинозема).

Преимущество сорбционных процессов:

- возможность сорбции многокомпонентных систем;
- высокая эффективность сорбционных процессов;
- возможность извлечения сорбата при низкой концентрации;
- эффективность утилизации ценных растворенных веществ, извлеченных сорбентом;
- возможность использования очищенных вод и газов в промышленных системах.

## **19.2. Состав и свойства сорбентов для связывания нефти и нефтепродуктов**

### **19.2.1. Общая характеристика применяемых сорбентов**

Адсорбционные процессы в последние годы широко применяются в нефтехимической промышленности, особенно при извлечении нефти из почвы и воды. Для достижения значительного адсорбционного эффекта необходимо иметь адсорбенты, обладающие не только большой адсорбционной и селективной способностью по отношению к отдельному компоненту,

но и способностью к быстрому восстановлению их адсорбционных свойств, то есть к регенерации [39; 46].

В промышленной практике широкое применение получили углеродные, минеральные и синтетические адсорбенты. К первым относятся активные угли, торф, растительные отходы; к минеральным — силикагели, алюмогели, цеолиты; к синтетическим — синтезированные полимерные сорбенты. Адсорбционные свойства и способность к регенерации адсорбентов определяются в основном химическим состоянием их поверхности и степенью пористости.

Адсорбенты классифицируют по наличию микропор, мезопор и макропор. Их размеры и удельная поверхность приведены в табл. 19.1 [46; 61].

Таблица 19.1

#### Характеристика адсорбентов по размерам пор и удельной поверхности

Вид пор адсорбентов	Размер пор, нм	Размер удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	Особые свойства поверхности
Микропоры	< 1,5–1,6	800–1000	Мелкая разновидность
Мезопоры	1,6–100	100–200	Послойное заполнение
Макропоры	100–200	0,2–0,5	Транспортные каналы

В зависимости от химической природы и пористости в системе «адсорбент — адсорбат» возникают различные адсорбционные силы. Например, активные угли имеют неоднородную пористую структуру и однородную энергетическую структуру, выраженную действием дисперсионных сил. В то же время цеолиты имеют строго упорядоченную структуру, однако их энергетическая структура неоднородна, поэтому помимо дисперсионного взаимодействия существенный вклад в адсорбцию вносит и электростатическое взаимодействие.

Чем выше энергия при адсорбции вещества на данном адсорбенте, тем большее количество энергии необходимо затратить на обратный процесс — десорбцию.

### 19.2.2. Углеродные адсорбенты

Из углеродных сорбентов наибольшее применение находят активированные угли, обладающие относительно высокой поверхностью и пористостью. Адсорбционные свойства активных углей оцениваются количеством модельного вещества, адсорбируемого единицей массы угля при определенных условиях (до полного насыщения в сравнении с эталонным образцом либо раствором), а также временем защитного действия единицы объема угля до полного его насыщения.

По форме и размеру частиц активные угли могут быть порошкообразными (с размером частиц менее 0,1 мм), дробленными (частицы неправильной формы размером 0,5–5,0 мм) и гранулированными (до 5 мм). Размер и форма частиц сорбентов определяют область их применения. Процесс сорбции с применением активных углей проводят как в газовой, так и в жидкой фазе.

Порошкообразные угольные сорбенты наиболее эффективно применять на конечной стадии очистки воды. Такие сорбенты активно поглощают из воды фенолы, пестициды, нефтепродукты, соединения тяжелых металлов и веществ, обуславливающие неприятный привкус и запах воды. Каждый конкретный случай применения активных углей в процессе водоочистки требует определенного качества и техники их использования с учетом природы, а также количества загрязняющих веществ.

Торф как сорбент имеет преимущественно объемный и специфический характер сорбции вследствие наличия большого количества функциональных групп  $-COOH$  и  $-OH$  [2; 46]. Азотсодержащие группировки придают торфу свойства амфотерности. Исследование ионообменных разновидностей ионов торфа различной породы показало его высокую селективность объемного действия, проявляющуюся в зависимости объемной емкости торфа от природы иона и в значительном различии концентрационных констант обмена  $Me-H$ , что создает предпосылки к использованию торфа для разделения и улавливания ионов. Для торфа характерна не только ионообменная, но физическая адсорбция.

Применение гранулированного (зернистого) сорбента на основе торфа для очистки нефтяных эмульсий показало положительные результаты — степень очистки составила 97–98 %. Такие сорбенты пригодны для связывания и сорбции нефтепродуктов на поверхности территорий водоемов и акваторий. Модифицированные цеолитами торфяные фильтрующие материалы обладают высокой поглотительной способностью (до 12 частей нефти на 1 часть собственного веса), являются гидрофобными и нефтефильными, экологически чистыми материалами, легко утилизируются путем сжигания или переработки в топливные брикеты.

Эффективно применение гидрофильных буроугольных нефтяных адсорбентов, а также сорбентов на основе рисовой и гречневой шелухи для улавливания нефти не только с поверхности воды, но и с земли. Достоинством адсорбентов на основе шелухи является возможность использования их с применением различных способов нанесения на поверхность фильтрования через слой сорбента. Причем, применение их в сочетании с другими материалами (асбестом, песком и др.) позволяет проводить чисто механическое фильтрование и собирать остаточное количество нефти и нефтепродуктов, очищая воду до требуемых нормативов.

### 19.2.3. Минеральные адсорбенты

Силикагели и алюмогели — силикатные минеральные адсорбенты — находят широкое применение благодаря возможностям регулирования их пористости в зависимости от условий получения. Кроме того, они обладают преимуществом перед активными углями — негорючестью. Природные силикагели — гидрофильные адсорбенты с высокой адсорбционной емкостью. Алюмогели (активный оксид алюминия), как и силикагели, являются гидрофильными адсорбентами с сильно развитой пористой структурой.

Цеолиты (молекулярные сита) — алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов и отличающиеся строго регулируемой структурой пор. Цеолиты могут быть природными и синтетическими [46; 55; 61].

Уникальные свойства природных цеолитов (клиноптилолит, морденит, эрионит, шабозит) — высокая селективность поглощения и ионообменная способность молекулярно-ситового разделения смесей.

В качестве модификаторов могут быть применены водорастворимые органические полимеры с гуанидиновыми группировками — полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГ), полиэтиленимин (ПЭИ), а также гидрофобизированный ПГМГ, которые по сорбционным свойствам и коэффициенту распределения находятся наравне с активированным углем. Промышленные адсорбенты значительно различаются как по химической природе, так и по пористости. По размерам поры у адсорбентов могут быть узкими (от 20 до 50 Å) и широкими (от 20 Å до нескольких тысяч). В связи с этим их активность различна и разнообразны области применения. Кроме того, на область применения адсорбентов оказывают влияние затраты на их изготовление, а также наличие сырья. Запасы природных цеолитов практически неограниченны. Их практическое применение может быть значительно расширено и более эффективно после химического модифицирования.

Несмотря на высокие адсорбционные свойства минеральных сорбентов они не нашли широкого применения в очистке воды и почв от нефти и нефтепродуктов. Известно применение для очистки загрязненных стоков бентонитовых глин. Для достижения ПДК по этим показателям расход глины составляет 15–20 г/л. К разряду такого природного сырья могут быть отнесены углеродсодержащие шунгитовые породы Карелии, которые сочетают в себе свойства минеральных и синтетических сорбентов. Проведенные испытания по применению шунгитовых пород на участке очистки оборотных вод мойки автотранспорта показали положительные результаты по сравнению с активным углем. В отличие от угля шунгит, насыщенный в сорбционном цикле нефтепродуктами, полностью восстанавливает поглотительные свойства после паровой активации в процессе терморегенерации при температуре 500–600 °С в течение 10 мин, кроме того, происходит увеличение его селективности поглотительных свойств.

Разработанная Горным институтом Кольского научного центра РАН технология получения сорбента версола — модифицирование вермикулита термообработкой в присутствии органических веществ — подтвердила, что по нефтеемкости и механической прочности версол превосходит активированные угли, а по катионообменной емкости соответствует обменной емкости природных сорбентов.

В качестве сорбента может быть использован резиновый порошок, полученный из отходов производства, который обладает гидрофобными свойствами и хорошо поглощает нефть.

Высокой сорбционной способностью к нефти и нефтепродуктам обладает также гидроксид кальция, синтезированный из фосфогипса и кремнегеля, с высокой разветвленной поверхностью. Один грамм такого сорбента может поглотить до 0,4 г нефти, степень очистки воды с его помощью достигает 99,0–99,5 %. Регенерация такого сорбента путем прокаливания позволяет использовать его до 80–100 раз.

#### **19.2.4. Полимерные сорбенты**

В последние годы для очистки сточных вод и водоемов от нефти и нефтепродуктов применяются полимерные пенонаполненные сорбенты. Разработан новый полимерный адсорбент, представляющий собой высокоэластичный гелеобразный материал, способный ограниченно набухать в нефти, нефтепродуктах и других гидрофобных органических веществах [46]. Он работает всем своим объемом. Сорбционная емкость — 5–15 кг углеводородов на 1 кг сухого адсорбента. Плотность адсорбента меньше плотности воды, поэтому он не тонет и всегда находится на границе раздела фаз. Существенно и то, что вода не проникает внутрь адсорбента.

Поглощенные углеводородные субстраты легко удаляются из адсорбента, например, экстракцией легкокипящими растворителями. После отгонки последних выделенная нефть может быть использована как товарный продукт. Материал адсорбента выдерживает до 50 циклов использования без разрушения. Извлекается до 250 т нефти на 1 т сорбента.

### 19.3. Процессы и адсорбенты, применяемые для извлечения нефти из водоемов

В настоящее время разработано и применяется несколько видов аналогичных сорбентов: вспененный полиуретан (ВПУ), торфяные брикеты, графитовый сорбент, активированный алюмосиликат (ААА). Разработан также универсальный сорбент — синтапэкс,— близкий по своим свойствам к ватину и синтепону, но значительно дешевле. От синтапэкса легко отжимается 70–80 % впитавшегося продукта, что позволяет утилизировать часть разлитой нефти, а кроме того, многократно использовать сорбент [39; 46].

В компании «Катализ» (г. Ангарск) разработана технология синтеза и освоено промышленное производство адсорбента-катализатора, обладающего высокой удельной поверхностью с радиусом пор 500 Å и каталитической активностью, а также высокой механической прочностью. Применение такого адсорбента позволяет на стадии фильтрования не только повысить эффективность задержания взвешенных веществ, но и проводить каталитическое окисление органических и аммонийных соединений, что приводит к значительному повышению качества очищаемой воды. В табл. 19.2 приведены сравнительные характеристики различных органических и неорганических сорбентов.

Таблица 19.2

#### Характеристика органических сорбентов

Сорбент	Нефте-поглощение, г/г	Водо-поглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
Карбамидформальдегидная смола порошковая	39,6	—	60
Поролон	14,5	1,3	75
Синтепон	46,3	42,5	94
Ватин	24–27	0,5	87
Лавсан:			
образец А	14,05	13,9	82
образец Б	7,27	7,08	66

Окончание табл. 19.2

Сорбент	Нефте- поглощение, г/г	Водо- поглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
<i>Неорганические сорбенты промышленного происхождения</i>			
Стекловолокно простеганное	5,42	1,72	60
<i>Растительные отходы</i>			
Солома пшеничная (сечка)	4,10	4,3	36
Камышовая сечка	8,20–2,66	4,68	18–30
Древесные опилки	1,72	4,31	10–20
Отходы ватного производства	8,3	0,26	60
Шелуха гречки	3,0–3,5	2,20	44
Торф	17,71	24,28	74
<i>Специальные сорбенты</i>			
«Лесоруб» (обработанная торфяная пыль)	9,1	2,5	66
«Пит Сорб» (фирма «Клон Инк», Германия)	6,19	0,71	0
Синтапэкс	24,45	0,20	83

Применение указанных сорбентов позволит не только извлечь нефть и нефтепродукты из водоемов, но и эффективно переработать извлеченные вещества в ценные продукты.

#### **19.4. Особенности процесса регенерации адсорбентов**

Одним из важнейших вопросов при очистке воды от нефти и нефтепродуктов является не только качество очистки, но и срок службы адсорбентов в связи с высокой их стоимостью. Продление срока применения адсорбентов в значительной степени зависит от процесса их регенерации, основной стадией которого является десорбция. Доля затрат на восстановление адсорбентов иногда достигает 50–70 % общей их стоимости [39; 46].

При регенерации адсорбентов производится реактивация, сущность которой заключается в восстановлении их адсорбционной и каталитической способности. Реактивация

адсорбентов осуществляется несколькими методами — экстракционным, термическим и химическим [39; 46].

Экстракционный метод заключается в промывке адсорбента различными растворителями: сероуглеродом, перхлорэтиленом, трихлорэтиленом, толуолом. Термическую реактивацию проводят перегретым паром при температуре 300–600 °С в инертной или окислительной (в озоне) атмосфере в движущемся потоке или в стационарном слое, предварительно очистив адсорбент от примесей железа обработкой его соляной кислотой и водой. Химическую реактивацию проводят растворами различных минеральных кислот и щелочей при температуре 30–100 °С.

Разработан также метод реактивации адсорбентов (особенно отработанных) карбонизацией с добавкой древесины в реакторе при нагревании до 740 °С со скоростью 10–100 °С в час при остаточном давлении 0,001–0,1 МПа\*.

---

\* Патент РФ № 2108362 МКИ С10В 53/02 (Бюллетень изобретений. 1998. № 10).

---

---

## Глава 20

# Методы переработки нефтяных эмульсий

### 20.1. Стабилизация нефтяных эмульсий

Эмульсия — это гетерогенная система, состоящая из двух несмешиваемых или малосмешиваемых жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул) диаметром свыше 0,1 мкм. Эмульсии с диаметром глобул от 0,1 до 20 мкм считаются мелкодисперсными, 20–50 мкм — среднедисперсными, более 50 мкм — грубодисперсными. По расположению глобул различают эмульсии: гидрофильные — нефть в воде; гидрофобные — вода в нефти [11; 15].

Нефти обладают разной склонностью к образованию эмульсий, поступают на НПЗ с различным их содержанием и обрабатываются на специальных установках. По склонности к образованию эмульсии нефть подразделяется на три группы, основные показатели которых приведены в табл. 20.1.

Таблица 20.1

#### Характеристики эмульсий вода — нефть

Группа эмульсий	Эмульсионность, %	Плотность нефти, кг/м <sup>3</sup>	Содержание асфальтенов, %
Высокоэмульсионные	80–100	867–967	2,3–6,9
Промежуточные	40	826–869	0,6–1,0
Низкоэмульсионные	1,3–8,9	807–810	≤ 0,3

Для разбавленных эмульсий, содержание дисперсной фазы в которых менее 3 %, кинетическая устойчивость ( $K_y$ ) выражается зависимостью

$$K_y = \frac{1}{v}, \quad (21.1)$$

где  $v$  — скорость оседания частиц воды.

Скорость оседания капли воды радиусом  $r$  под действием силы тяжести может быть вычислена по уравнению Стокса

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho_v - \rho_n)}{\eta} \cdot g, \quad (21.2)$$

где  $\rho_v$  и  $\rho_n$  — соответственно плотность воды и нефти;  $\eta$  — вязкость жидкой среды;  $g$  — ускорение свободного падения.

Очевидно, что если размеры капель и разность плотностей воды и нефти незначительны (тяжелая нефть), а вязкость нефти высокая, то скорость оседания капель весьма низкая, и эмульсия практически не расслаивается даже в течение длительного времени. Поэтому для ускорения процесса разрушения эмульсии наряду с отстоем необходимо подвергать ее другим мерам воздействия, направленным на укрупнение капель воды, увеличение разности плотностей, снижение вязкости нефти. Напротив, при большом размере капель, значительной разности плотностей и низкой вязкости нефти расслоение эмульсии идет очень быстро.

## 20.2. Природные стабилизаторы эмульсии вода — нефть

Образованию стойкой эмульсии способствуют понижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз и создание вокруг частиц дисперсной фазы прочного слоя, что достигается применением природных эмульгаторов [15; 46]: асфальтенов (А), смол (С) и высокоплавких парафинов (П). Эмульгаторы условно могут быть разделены на три группы:

1) смолистоасфальтеновые —  $(C + A) / \Pi \geq 0$ ;

2) парафиновые —  $(C + A) / \Pi \leq 0$ ;

3) смешанные —  $(C + A) / \Pi \approx 1,0(0,8 - 1,2)$ .

На рис. 20.1 представлена сложная структура водонефтяной эмульсии.

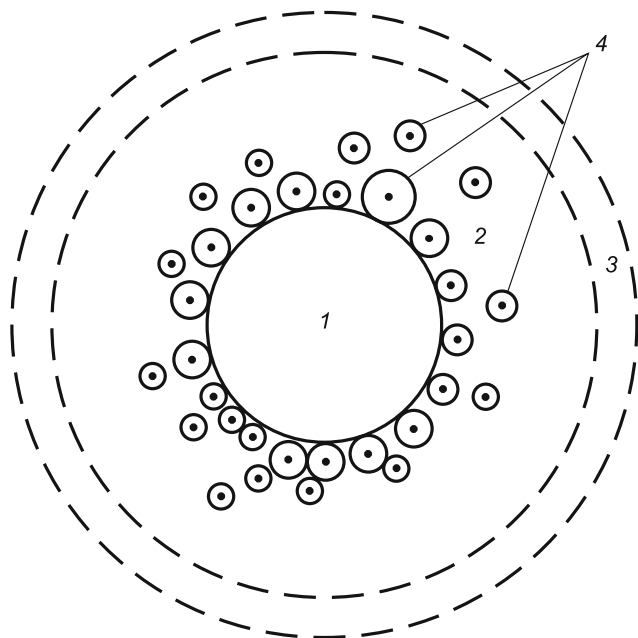


Рис. 20.1. Структура водонефтяной эмульсии: 1 — глобула воды; 2 — бронирующий слой; 3 — дисперсионная среда; 4 — сложные структурные единицы — ассоциаты асфальтенов, твердых парафинов, механические примеси, окруженные сольватными оболочками

При введении в эмульсии определенного типа вещества (деэмульгатора), способствующего образованию эмульсии противоположного типа, расслоение эмульсии облегчается. Наиболее широко в настоящее время используются специально синтезированные деэмульгаторы (асфальтены, асфальтены с наличием механических примесей, парафины, парафины с наличием механических примесей). Зависимость удельного расхода деэмульгаторов при разрушении эмульсий, стабилизированных природными стабилизаторами, показана на рис. 20.2.

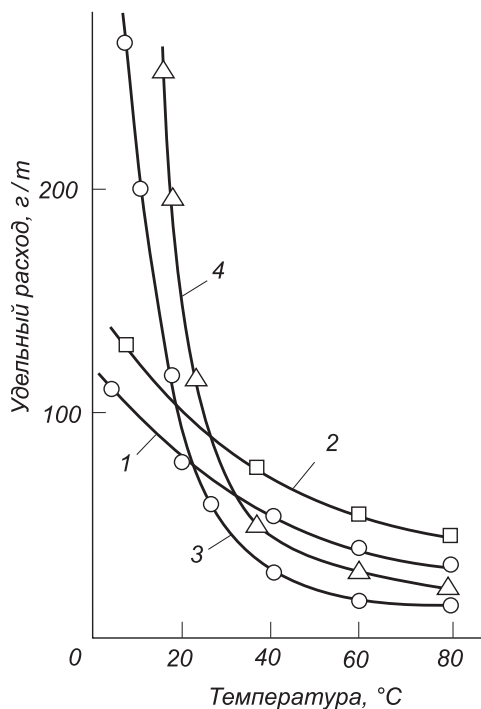


Рис. 20.2. Зависимость удельного расхода деэмульгатора от температуры деэмульсации при разрушении промышленных водонефтяных эмульсий, стабилизированных природными стабилизаторами:  
 1 — асфальтены; 2 — асфальтены с наличием механических примесей;  
 3 — парафины; 4 — парафины с наличием механических примесей

Прочность сольватного (стабилизационного или бронирующего) слоя, в котором сконцентрированы природные эмульгаторы, зависит также от рН среды. Оболочки с преобладанием асфальтенов имеют максимальную прочность в кислой среде и минимальную — в щелочной. Кроме того, имеет значение и соотношение количества смол и асфальтенов в сольватном слое: эмульгирующие свойства асфальтенов лучше в кислой среде, а смол — в щелочной. Как правило, наименьшая прочность наблюдается при рН выделяемой воды, равном 7–8, то есть при нейтральной или слабощелочной реакции.

### 20.3. Факторы, способствующие разрушению водонефтяных эмульсий

На стабильность эмульсий оказывают влияние дисперсность частиц и свойства нефти (плотность, вязкость и т. д.). Устойчивость эмульсии также зависит от количества и состава применяемого реагента (эмульгаторов), рН водной фазы, среднего диаметра глобул воды, времени «жизни» эмульсии и температуры [15; 46].

**Методы разрушения эмульсий.** Для разрушения эмульсий их подвергают различным воздействиям, направленным на укрупнение капель воды, увеличение разности плотностей (движущая сила расслоения), снижение вязкости нефти. Основными методами воздействия являются [15; 46]:

- 1) подогрев эмульсии (термообработка);
- 2) введение в эмульсию деэмульгаторов (химическая обработка);
- 3) применение электрического поля (электрообработка).

На практике обычно сочетают термохимический и электрический способы. Установлено, что даже нагревание до температуры 30–60 °С весьма эффективно снижает вязкость нефти, значительно увеличивает разность плотности воды и нефти, уменьшает прочность защитной пленки, окружающей капельки воды, в результате повышения ее растворимости в нефти и ослабления физических межмолекулярных взаимодействий. Для легких нефтей рекомендуется подогрев до 100–120 °С, для тяжелых — до 120–140 °С. Давление поддерживается в интервале 0,6–1,8 МПа.

Наряду с термообработкой используется и введение деэмульгаторов. Наиболее широко применяются ПАВ — коллоиды, не образующие ионов в воде. Это такие органические вещества, как оксиэтилированные жидкие органические кислоты (ОЖК), алкилфенолы (ОП-10, ОП-30), органические спирты (неонол, оксанол).

Нефтерастворимые ПАВ образуют в нефти истинные, или коллоидные растворы (дипроксамин 157, оксафоры 1107 и 43, прохинон 2258), на 10–15 % переходящие в воду. Более

эффективно разрушаются эмульсии совместным воздействием термохимического и электрического (напряженность поля от 1 до 5 кВ/см) методов. Перед переработкой нефть необходимо подвергать обезвоживанию и обессоливанию.

## 20.4. Методы переработки нефтяных эмульсий

Нефтесодержащие воды представляют собой дисперсную систему, в которой дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой — нефть, нефтепродукты, взвешенные вещества. Особенности такой системы являются наличие большой поверхности раздела фаз, а также высокая устойчивость. Последнее объясняется тем, что до 70 % глобул нефти имеют размер до 10 мкм и скорость выталкивания из воды порядка микрометра в секунду, то есть они практически неподвижны [15]. Глобулы нефти размером порядка 100 мкм легко удаляются из воды седиментацией. Удаление же этим методом глобул нефти размером 10 мкм практически невозможно. В связи с этим для удаления таких глобул из воды перспективным может быть метод флотации.

Флотационная очистка воды от нефти заключается в захвате глобул нефти пузырьками газа и передаче их на поверхность воды в пенный слой. Эти процессы протекают самопроизвольно в соответствии с законами физики. При молекулярном прилипанию глобулы нефти к пузырьку газа происходит уменьшение свободной энергии поверхностных слоев. Молекулярное прилипание определяется поверхностными эффектами, проявляющимися на трехфазной границе раздела. Однако при флотации необходимо учитывать молекулярные, гидродинамические, электростатические и гравитационные силы.

Закрепление частицы нефти на поверхности пузырька может происходить за счет равнодействующей всех сил ( $R$ ), действующих на частицу, направленной к поверхности пузырька [15; 46]:

$$R = F_v + F_e + F_h + F_g < 0, \quad (21.3)$$

где  $F_v$  — молекулярные силы;  $F_e$  — электростатические силы;  $F_h$  — гидродинамические силы;  $F_g$  — гравитационные силы.

Вероятность закрепления мелких (до 10 мкм) частиц нефти на поверхности пузырька зависит от вероятности их прилипания и сохранения на пузырьке, поскольку возможен отрыв частиц либо под действием силы тяжести, либо под влиянием сил инерции.

Для крупных частиц возможна лишь одна форма закрепления — формирование трехфазного периметра смачивания (контактного), приводящее к образованию краевого угла смачивания. Для малых частиц наряду с контактной возможна бесконтактная флотация, которая применима только для гидрофильных мелких частиц. Для флотации крупных гидрофильных частиц необходимы реагенты, гидрофобизирующие их поверхность.

Для повышения эффективности флотационных процессов применяется два рода воздействий: добавка в дисперсную систему электролита или ПАВ либо создание на поверхности пузырька заряда, противоположного заряду частицы, что приведет к взаимодействию двойных слоев и появлению сил притяжения. Это возможно сделать и применением ионогенных ПАВ. В ряде случаев для повышения эффективности очистки воды от нефти необходимо применять коагулянты, флокулянты.

## **20.5. Конструкции флотаторов для очистки нефтесодержащих вод**

### **20.5.1. Технологические схемы напорной флотации**

На практике применяются два типа флотационной очистки воды от нефти и нефтепродуктов — напорная и электрохимическая [46; 53]. Для очистки воды напорной флотацией в зависимости от ее состава и реагентов используются четыре схемы: прямолинейная (с насыщением воздухом всего потока или части очищаемой воды); прямоточная (с насыщением воздухом раствора реагента); циркуляционная (с насыщением воздухом части потока очищаемой воды). Первые две схемы применяются

при отсутствии в очищаемой воде склонных к дроблению примесей, циркуляционная схема — в случае частых перерывов в процессе флотации.

Для эффективной очистки нефтепромысловых вод применяется напорно-кавитационный флотатор, схема которого приведена на рис. 20.3.

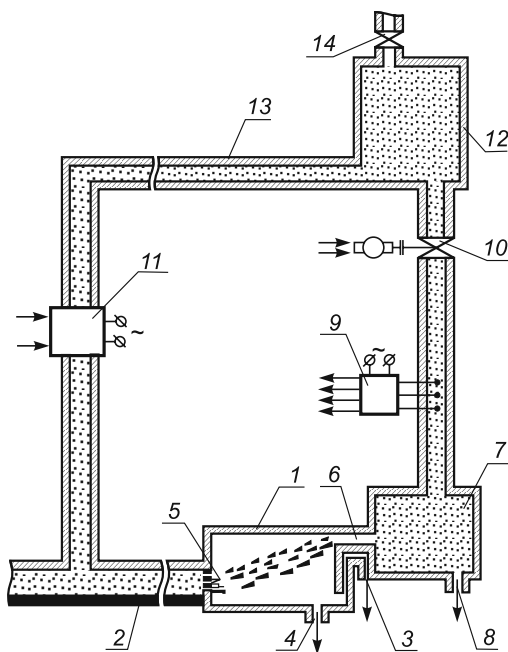


Рис. 20.3. Напорно-кавитационный флотатор: 1 — флотационная камера; 2 — патрубок подвода воды; 3 — патрубок отвода воды; 4 — патрубок отвода осадка; 5 — диспергатор газа; 6 — пеноприемник; 7 — пеноотстойник; 8 — патрубок отвода шлама; 9 — реле; 10 — вентиль; 11 — компрессор; 12 — газосепаратор; 13 — отвод сепарированного газа; 14 — клапан сброса избыточного газа

Устройство работает следующим образом. Очищаемая вода с примесями, а также растворенные газы поступают через диспергатор 5 во флотационную камеру 1. В диспергаторе происходит насыщение воды высокодиспергированными пузырьками газа, включающими загрязнения, за счет падения давления насыщения (на 0,05–0,1 МПа) растворенных в воде газов при

резком возрастании скорости потока в трубах диспергатора. Образованные пузырьки флотируют загрязнения, всплывают и попадают через пеноприемник 6 в пеносборник 7, в котором происходит разделение на газ (в верхней части), воду, нефть и взвешенные частицы (в нижней части).

Газ, вытесняя воду из верхней части пеносборника, размыкает контакты в реле 9, что приводит к открытию вентиля 10 и заполнению трубки 13 и газосепаратора 12, в котором происходят разделение и накопление (в верхней части) легких газов. После размыкания контактов реле 9 включается компрессор 11 и происходит возврат отработанного газа ( $\text{CO}_2$ ) для повторного использования. При повышении давления в пеносборнике выше заданных параметров открывается клапан 14 и избыточный газ сбрасывается в атмосферу.

Напорная флотация эффективна, освоена в промышленности выпуск модульных установок с многоступенчатой очисткой в сочетании с фильтрами и адсорбентами.

### **20.5.2. Особенности электрохимической флотации**

Электрохимическая флотация (ЭФ) — один из наиболее интенсивных процессов разделения веществ при очистке воды. Сущность ЭФ состоит в образовании при электролизе воды высокодисперсных пузырьков газа (от 15 до 200 мкм), которыми гидрофобные частицы извлекаются из раствора или загрязненной воды без применения реагентов. Преимущества ЭФ перед напорной флотацией:

- высокая дисперсность газовых пузырьков, сопоставимая с дисперсностью извлекаемых загрязнителей, что позволяет не только регулировать скорость процесса путем изменения насыщения жидкости пузырьками газа и одновременно извлекать примеси различного фазово-дисперсного состава, но и обеспечивать высокую скорость и экономичность процесса, упростить конструкцию аппарата;

- повышенная эффективность очистки за счет образования окислителей в приэлектродной области, возможность получать химически чистые продукты (водород, атомарный кислород и т. д.);

- возможность раздельной обработки воды кислородом и водородом, чем обеспечивается экологичность процессов.

Электрохимические флотаторы выполняют однокамерными, двухкамерными и многокамерными с различной системой подключения электродов. Простейшая конструкция линейного электрохимического флотатора приведена на рис. 20.4.

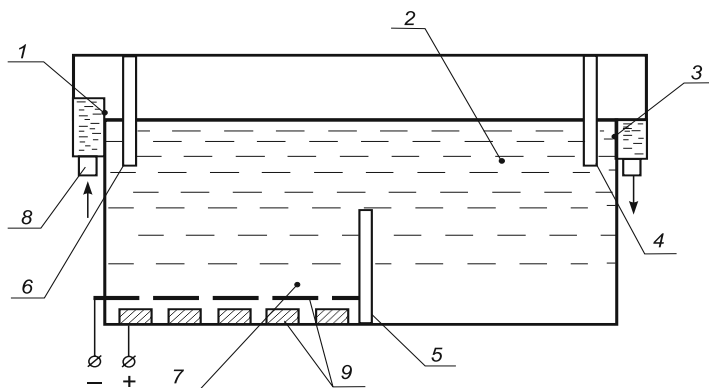


Рис. 20.4. Линейный электрохимический флотатор: 1, 3 — перегородки; 2 — флотоотстойник; 4–6 — полупогруженные перегородки; 7 — флотационная камера; 8 — камера ввода потока; 9 — электродный блок

Технология очистки нефтепромысловых вод на таком флотаторе заключается в подаче воды, предварительно очищенной от механических примесей в отстойнике, в камеру ввода потока 8. Далее вода через перегородку 1 поступает во флотоотстойник 2, отделенный направляющей перегородкой 6. Через перегородку 3 вода выводится из флотоотстойника. Полупогруженные перегородки 4–6 служат для равномерного распределения потока на входе и выходе из флотоотстойника. Расположенные в ней электродные блоки, изготавливаемые из нержавеющей стали (катод) и титановых пластин (анод), питаются от независимых источников. Оптимальное отношение ширины электродного блока к ширине ячейки равно 0,5–0,7. При плотности тока 150–200 А/м<sup>2</sup> степень очистки воды от нефти достигает 98–99 % [46].

---

---

## Глава 21

# Глубокая очистка сточных вод от нефти и механических примесей

### 21.1. Методы глубокой очистки сточных вод

Для очистки нефтесодержащих вод разработаны и применяются в промышленности следующие методы [29; 40; 46]:

- 1) физико-химические, сочетающие механическую и флотофлокуляционную очистку с глубокой доочисткой сточных вод;
- 2) электрохимические (электрофлотация, электрокоагуляция и электролиз);
- 3) биохимические (основаны на способности микроорганизмов использовать разнообразные вещества, содержащиеся в сточных водах, в качестве источника питания в процессе их жизнедеятельности).

### 21.2. Физико-химические методы очистки нефтесодержащих вод

Совместно применяются механическая и флотофлокуляционная очистка с последующей глубокой очисткой путем применения реагентной фильтрационной очистки, термоседиментационного и реагентно-термоседиментационного обессоливания и адсорбционной доочистки [40; 46]. На стадии механической очистки происходит усреднение стоков, отделение грубодисперсных частиц нефти и твердых примесей (песка, глины). На второй стадии путем применения флокуляционной импеллерной флотации производится отделение мелкодисперсной эмульгированной нефти и органических примесей. Для повышения пенообразования применяются катионные флокулянты [28].

Глубокая доочистка от нефтепродуктов после флотационной очистки проводится на кварцевых и адсорбционных фильтрах с дополнительной обработкой воды перед фильтрами коагулирующими и флокулирующими реагентами, в качестве которых возможно применять как отечественный флокулянт флоктон-200, так и близкий к нему по свойствам импортный серии Nalco-4757. Оптимальная доза флокулянта — 1–3 мл в зависимости от заряда макромолекул. После такой очистки содержание нефтепродуктов в стоках снижается до 1–3 мг/л [46].

В НИИводгео разработаны комбинированные установки для очистки нефтесодержащих вод производительностью до 100 м<sup>3</sup>/ч. Трехступенчатая установка состоит из отстойника-коагулятора, фильтра-флотатора, открытого фильтра с активированным углем. На этой установке достигается очистка от нефтепродуктов: на первой стадии — с 200 до 3–5 мг/л, взвешенных веществ — со 150 до 7 мг/л; на второй стадии — соответственно до 0,05 и 0,2–0,5 мг/л; на третьей — до 0,05 и 1,0 мг/л. Общее время обработки на такой установке стоков, движущихся самотеком, составляет 2,5 ч.

Еще более качественная очистка нефтесодержащих вод достигается на установках, на которых вода последовательно очищается в четырехкамерной флотационной машине и сорбционном фильтре, содержащем двухслойную перегородку из пенополиуретана и ткани на основе полиакриламида\*. Степень очистки стоков, содержащих нефть и/или нефтепродукты, повышается при одновременном увеличении количества вырабатываемых нефтепродуктов и возвратной воды. Кроме того, снижается себестоимость продукции и улучшается экологическая обстановка. Сточные воды пропускаются через песколовки, нефтеловушки, отстойники дополнительного отстоя и флотационные установки, где улавливаются часть песка и 95 % нефти. Затем стоки возвращаются в основной технологический процесс для электрообессоливания и обезвоживания в электродегидрататорах, атмосферной и/или атмосферно-вакуумной перегонки. Шлам поступает на переработку.

---

\* Патент РФ № 2150432 МКИ C02F1 100 (Бюллетень изобретений. 2000. № 16).

Его подогревают с помощью паровых нагревателей. Одновременно с прямым впрыском части пара осуществляется принудительная циркуляция шлама (с использованием насоса), обеспечивающая его гомогенность. Подготовленный шлам подается насосом в декантер, где производится его механическое центробежное разделение на фазы различной плотности — нефтяную, водную и твердую,— удаляемые отдельно. Нефтяная фаза после отстоя возвращается в сырьевой резервуар для последующей переработки.

### 21.3. Очистка нефтесодержащих вод электрохимическим методом

Как указывалось ранее, основными методами электрообработки при очистке нефтесодержащих сточных вод являются электрофлотация, электрокоагуляция и электролиз [46]. Для определения их эффективности при очистке стоков, содержащих нефть, были проведены исследования сточных вод различного состава. Результаты электрообработки сточных вод с различным содержанием нефти и взвешенных веществ статической и динамической флотацией в электрофлотаторе при плотности тока  $200 \text{ А/м}^2$  в течение 20 мин приведены в табл. 21.1.

Таблица 21.1

#### Содержание нефти при электрообработке нефтепромысловых вод, мг/л

Метод обработки	Статическая флотация		Динамическая флотация	
	Исходное	Остаточное	Исходное	Остаточное
Электрофлотация	167,0	5,4	187,0	9,6
Электролиз + электрофлотация		4,3		8,5
Электрокоагуляция + электрофлотация		2,8		6,7

Из приведенных данных видно, что наилучшие результаты очистки вод получаются при совмещении электрокоагуляции и электрофлотации. Промышленные испытания по обработке нефтесодержащей воды Кушкульского месторождения (Башкортостан), включающей бытовые стоки, неионогенные ПАВ, нефть в количестве 111,0 мг/л и взвешенные вещества (585 мг/л), методом электрофлотации при плотности тока 400–600 А/м<sup>2</sup> показали высокую эффективность очистки, что подтверждается данными, приведенными в табл. 21.2.

Таблица 21.2

**Остаточное содержание загрязнений в процессе очистки, мг/л**

Время флотации, мин	Остаточное содержание	
	нефти	взвешенных веществ
0	111,2	585,0
2	9,5	173,0
5	3,1	57,0
10	1,4	36,0
15	1,7	29,0

На качество очистки оказывают влияние примеси двухвалентного железа, что подтверждается данными табл. 21.3, полученными при электрофлотационной обработке нефтепромысловой высокоминерализованной воды НСП «Красково» (Московская область), содержащей в большом количестве ионы двухвалентного железа. При обработке воды ионы двухвалентного железа окисляются, переходя в трехвалентное состояние, коагулируют нефть, улучшая очистку воды от нефти и взвешенных веществ [28; 46].

Влияние коагулянтов на степень очистки пластовых вод подтверждается данными, полученными при обработке вод в нефтегазодобывающем управлении «Уфанефть» (Башкортостан) в электрокоагуляционном аппарате с добавкой в очищаемую воду 30 мг/л коагулянта и плотности тока 320 А/м<sup>2</sup> (табл. 21.4).

Таблица 21.3

**Остаточное содержание загрязнений  
в процессе электрофлотации, мг/л**

Время флотации, мин	Остаточное содержание			
	нефти	взвешенных веществ	двухвалентного железа	трехвалентного железа
0	264,0	192,0	38,0	0
5	21,3	30,0	Следы	27,0
10	11,3	Следы		31,0

Таблица 21.4

**Содержание загрязнений при очистке воды  
в электрокоагуляционном аппарате, мг/л**

Время очистки, мин	Условия обработки	Содержание				
		нефтепродуктов		взвешенных веществ		
		до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	
120	Без коагулянта	30	10	—	—	
60			15	66	54	
30			10	22	0,5	
120	С коагулянтом		Следы	—	—	—
60				—	—	—
30				66	Следы	Следы

Разработан ряд способов очистки смесей углеводородов различного состава. Характеристика применяемых сред, условий процессов, качество разделения и номера патентов приведены в табл. 21.5.

Высокая эффективность очистки сточных вод от углеводородов (фенола и нефтепродуктов), находящихся в растворенном состоянии, достигается путем обработки стоков импульсными высоковольтными разрядами с удельной энергией 7–15 кДж/л с одновременной подачей в межэлектродное пространство диспергированного воздуха через полый заземленный электрод реактора.

**Эффективность различных способов разделения  
загрязненных сточных вод**

Характер примеси в сточных водах	Содержание примеси, мг/л		Условия процесса	Патент
	до обработки	после обработки		
Масла и жиры	1,5–2,0	0,002	Плотность тока 120 А/м <sup>2</sup> ; рН = 6–7	№ 2093476 МКИ СО2F (БИ*. 1997. № 29)
Нефть и взвешенные частицы	Нефти 0,15–0,2; взвешенных частиц 0,3–0,9	Нефти 0,05–0,10; взвешенных частиц 0,2–0,11	Давление 2–70 кПа; излучение 8·10 <sup>-7</sup> –5·10 <sup>-5</sup>	№ 2140880 МКИ СО2F 1/40 (БИ. 1999. № 31)
Нефть	2000	0,05	Инфракрасный спектр 0,1–10 кВт/м <sup>3</sup> ; озон	№ 2146655 МКИ СО2F (БИ. 2000. № 88)
	200	0,1–0,3	Давление 10–50 кПа; сорбент ПА	№ 2120411 МКИ СО2F (БИ. 1998. № 29)

После обработки сточные воды подвергают флотации, биологической очистке и сорбции на угольно-песчаных фильтрах, а для усиления эффекта очистки в реактор добавляют реагент-коагулянт\*. Результаты очистки загрязненных нефтепродуктами сточных вод комбинированными методами приведены в табл. 21.6 [46].

Таблица 21.6

**Результаты очистки нефтесодержащих вод  
с использованием комбинированных технологий**

Метод обработки стоков	Содержание примесей, мг/л			
	фенола		нефтепродуктов	
	исходное	остаточное	исходное	остаточное
Флотация + сорбция Дуговой разряд (10 кДж / л) Дуговой разряд + флотация + сорбция	9,0	1,2	25,0	1,5
		0,6		0,3
		0,01		Следы

\* Бюллетень изобретений.

\*\* Патент РФ № 2099290 МКИ СО2F 1/48 (Бюллетень изобретений. 1997. № 35).

## 21.4. Повторное использование нефтепромысловых вод в оборотном цикле

Нефтепромысловая вода используется в системе оборотного водоснабжения нефтедобывающих предприятий путем закачки в нагнетательные скважины. Технология подготовки воды должна включать ее очистку от нефти, взвешенных веществ, ионов железа физико-химическими методами, стабилизационную обработку, обеззараживание, регулирование нефтеотмывающих и нефтewытесняющих свойств воды.

Технологическая схема подготовки нефтепромысловых вод для использования в системе поддержания пластового давления (ППД), основанная на последних достижениях в области водоочистки, представлена на рис. 21.1 [46].

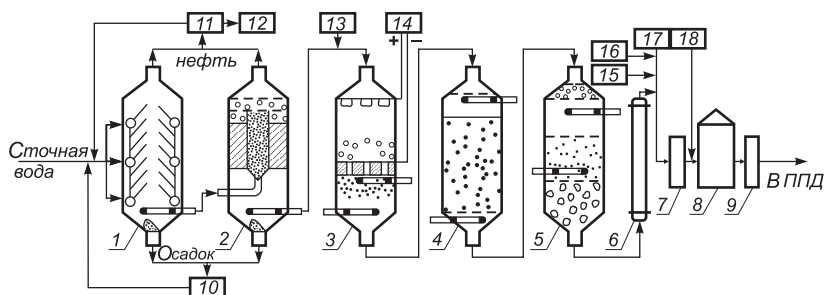


Рис. 21.1. Технологическая схема подготовки нефтепромысловых вод к использованию в системе заводнения нефтяных коллекторов:

- 1 — отстойник; 2 — коалесцирующе-гидрофобный фильтр;
- 3 — камера дугевого разряда; 4 — зернистый фильтр;
- 5 — коалесцирующий фильтр; 6 — ультрафиолетовые излучатели;
- 7 — смеситель; 8 — резервуар чистой воды; 9 — компрессорная насосная станция; 10 — иловая площадка; 11 — гидрофобный фильтр;
- 12 — накопитель нефти; 13 — компрессор; 14 — генератор импульсного напряжения; 15 — ингибитор отложения минеральных солей; 16 — ингибитор коррозии;
- 17 — многофункциональный реагент; 18 — бактерицидный реагент

Нефтепромысловая вода, являющаяся смесью пластовой, промливневой, подтоварной, сточной и дренажной вод, поступает в высоконагружаемый отстойник с полочными блоками.

В отстойнике происходит отделение взвешенных веществ, сплывающих по направляющим к боковой поверхности аппарата, и нефти, всплывающей в виде отдельных капель по направляющим к оси аппарата. Осветленная вода отводится сборной системой, расположенной в нижней части отстойника. Далее предварительно очищенная вода, содержащая высокодисперсные твердые и жидкие частицы, подается в коалесцирующую насадку коалесцирующе-гидрофобного фильтра 2. Частицы нефти осаждаются на гидрофобной насадке, образуя пленку, которая под действием гидравлических сил потока перетекает в верхнюю часть аппарата, откуда отводится на дальнейшую обработку.

Концентрация эмульгированной нефти на выходе коалесцирующе-гидрофобного фильтра не превышает 50 мг/л при любой исходной концентрации. Важным свойством этого аппарата является его барьерная функция, так как в нем отделяется основная масса пленочной и эмульгированной нефти.

## **21.5. Очистка высококонцентрированных нефтесодержащих вод**

Одним из источников загрязнений морских и речных вод являются суда, в энергетических установках которых происходит утечка горюче-смазочных материалов. Льяльные воды содержат нефтепродукты (до 20 г/л), механические примеси и ПАВ, величина ХПК (химическое поглощение кислорода) достигает 8 г/л. Нефтепродукты в льяльных водах содержатся в основном в виде пленок (95–98 %), некоторое их количество (50–150 мг/л) — в эмульгированном состоянии, в виде агрегатов, состоящих из нефтепродуктов и механических примесей, а также в растворенном виде.

Разработана конструкция станции по сбору и очистке подсланевых вод с судов, земснарядов и плавучих механизмов\*. Она обеспечивает качество очистки, удовлетворяющее требованиям на сброс сточных вод в водоемы рыбохозяйственного назначения. Оборудование устанавливается на барже, которая

---

\* Патент РФ № 2091132 МКИ ВО1D 36/04 (Бюллетень изобретений. 1997. № 27).

перемещается теплоходом. Электроэнергия для станции вырабатывается дизель-генератором, предусмотрена также возможность питания от береговых источников. Технологическая схема станции приведена на рис. 21.2.

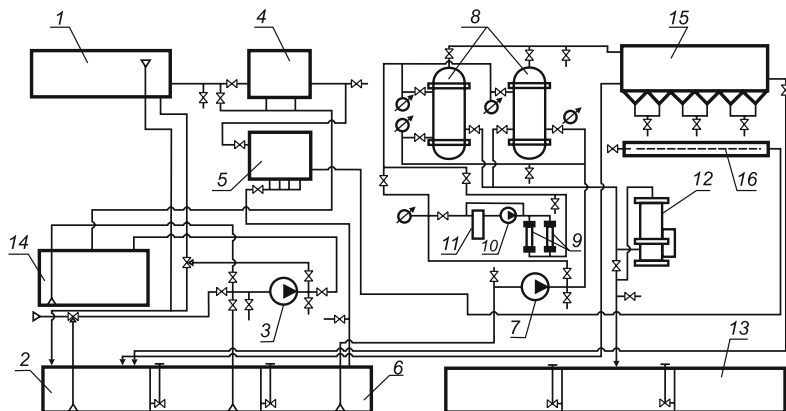


Рис. 21.2. Технологическая схема судовой установки для очистки нефтесодержащих вод: 1 — накопитель; 2 — отстойник; 3 — насос; 4 — гидрофобный фильтр; 5 — электрофлотатор; 6 — отстойник-накопитель; 7 — насос; 8 — фильтр; 9 — электрокоагулятор; 10 — насос-дегазатор; 11 — бак с раствором соли; 12 — электрохимический фильтр; 13 — резервуар с чистой водой; 14 — накопитель нефтепродуктов; 15 — шламоуплотнитель; 16 — иловая площадка

На оборудовании таких установок достигается высокая степень очистки загрязненных нефтью сточных вод. Особенно эффективно применение электрохимического фильтра тонкой очистки, схема которого приведена на рис. 21.3 [46].

Фильтр разделен тонкой пористой перегородкой на две секции. Нижняя секция заполнена алюминиевыми гранулами или стружкой, верхняя — активированным углем. Вода подводится в нижнюю секцию, проходя через слой алюминия, далее поступает в верхнюю секцию. Алюминий и графит создают электрохимическую пару, за счет разности потенциалов которой вырабатывается электрический ток, растворяющий алюминий. В результате образуется коагулянт (оксид алюминия), укрупняющий и улавливающий остаточные нефтепродукты. Кроме того, доочистка воды от нефтепродуктов происходит в слое активированного угля путем сорбции хлопьев коагулянта, уловивших нефтепродукты.

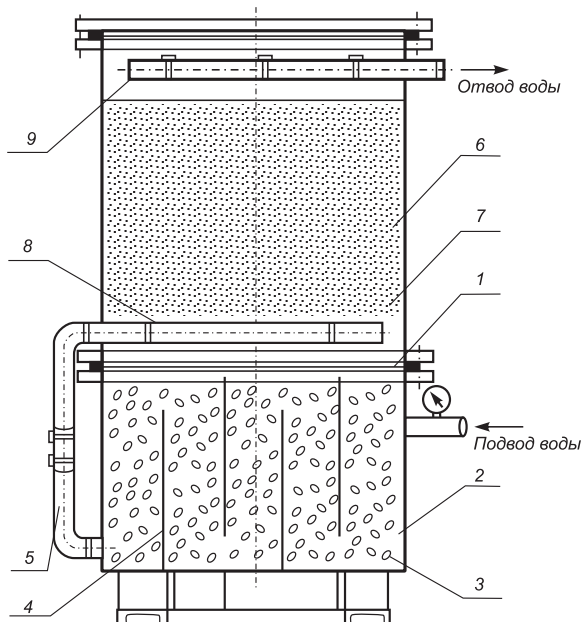


Рис. 21.3. Электрохимический фильтр: 1 — пористая диафрагма; 2 — камера коагуляции; 3 — гранулированный алюминий; 4 — перегородки; 5 — трубопровод; 6 — камера сорбции; 7 — активированный уголь; 8 — распределительная система; 9 — сборная система

Качество очистки загрязненной воды характеризуют данные табл. 21.7.

Таблица 21.7

**Содержание нефтепродуктов в сточных водах  
в зависимости от используемого оборудования, мг/л**

Место отбора проб	Концентрация нефтепродуктов
Отстойник	121,6
Гидрофобный фильтр	10,6
Электрофлотатор	8,4
Контактный фильтр	2,0
Электрохимический фильтр	0,05

## 21.6. Очистка атмосферных сточных вод

Состав и количество поверхностных сточных вод на месторождениях нефти зависят от целого ряда факторов: географического расположения местности, интенсивности и продолжительности выпадения атмосферных осадков по сезонам года, вида поверхностного покрова, санитарного состояния бассейна водосбора, преимущественного направления ветров, наличия поблизости промышленных зон, автомагистралей и транспортной нагрузки [29; 46].

Институтом «МосводоканалНИИпроект» разработан комплекс сооружений по сбору и обезвреживанию атмосферных осадков, поливомоечных стоков и осадка [46]. Очищенная вода может быть использована для полива территорий и зеленых насаждений, подпитки оборотных систем, в котельных, для технических нужд станций очистки. Кроме того, она может сбрасываться в водные объекты, так как количество в ней остаточных загрязнений соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к водоемам рыбохозяйственного водопользования.

В состав технологической схемы очистки поверхностных сточных вод входят регулирующая емкость, фильтры с зернистыми загрузками, резервуар воды для повторного использования, площадка для осадка и нефтесепараторная колонна. Данные по очистке поверхностных сточных вод автомоек приведены в табл. 21.8.

В процессе обработки воды происходит накопление в сборной емкости осадка влажностью 98 %, содержащего крупный и мелкий песок, глинистые частицы, нефтепродукты. Для обезвоживания такого осадка в технологической схеме предусмотрена площадка с устройством отвода надосадочной воды. После гравитационного уплотнения в естественных условиях влажность снижается до 40 %, такой осадок вывозится автотранспортом, а надосадочная вода, содержащая нефтепродукты, подвергается обработке. Всплывшая нефть вывозится на специальные приемные пункты. Воды обрабатываются по схеме очистки поверхностных сточных вод и могут быть повторно использованы в системе технического водоснабжения или сброшены в водоем [46].

## Эффективность очистки сточных вод автомоек

Процесс	Компоненты сточных вод	Концентрация загрязнений, мг/л	
		на входе	на выходе
Отстаивание	Взвешенные вещества	2000	100
	Нефтепродукты	70	30
	ХПК	150	90
	БПК (биологическое потребление кислорода)	30	25
Фильтрация и сорбция	Взвешенные вещества	100	3
	Нефтепродукты	30	0,05
	ХПК	90	15
	БПК	25	3

Технологическая схема очистки атмосферных вод, схожих с ними по составу оборотных вод автомоек и хозяйственных сточных вод приведена на рис. 21.4.

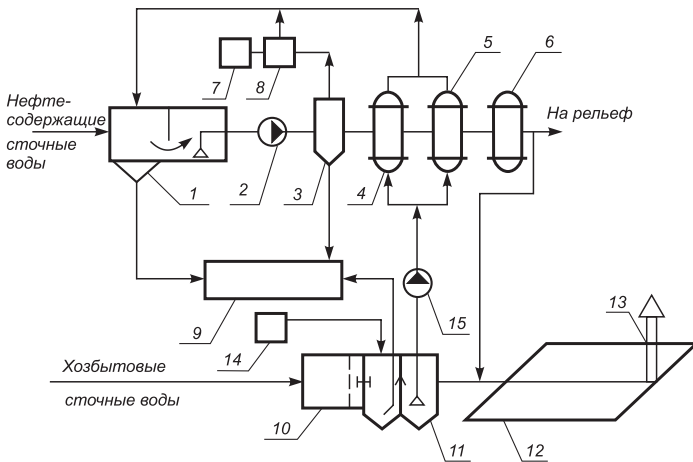


Рис. 21.4. Технологическая схема комплексной очистки нефтесодержащих и хозяйственных вод локальных объектов:

- 1 — усреднитель; 2 — насос; 3 — трехпродуктовый гидроциклон;  
 4 — фильтр с полимерной загрузкой; 5 — электрохимический фильтр;  
 6 — сорбционный фильтр; 7 — гидрофобный фильтр; 8 — накопитель нефтепродуктов; 9 — иловая площадка; 10 — септик-перегниватель;  
 11 — отстойник; 12 — фильтрующие траншеи; 13 — система вентиляции;  
 14 — система подачи обеззараживающего реагента;  
 15 — промывной насос

Предложенный способ очистки\* заключается в следующем. На территории производственных объектов, например автозаправочных станций, образуется два типа вод — ливневые нефтесодержащие и хозяйственные сточные. Ливневые и талые воды (нефтесодержащие) по системе ливневой канализации поступают в накопитель-усреднитель 1, в котором происходят предварительное осаждение взвешенных веществ и накопление в поверхностном слое нефтепродуктов. Насосом 2 воды прокачиваются через напорный трехпродуктовый гидроциклон 3, фильтр с полимерной загрузкой 4, электрохимический фильтр 5 и сорбционный фильтр 6. В гидроциклоне 3 происходят обезвоживание на гидрофобном фильтре 7, накопление нефтепродуктов в емкости 8. Осадок из гидроциклона 3 отводят для обезвоживания на иловые площадки 9. В фильтре 4, загруженном пенополиуретаном, происходит извлечение остаточных эмульгированных нефтепродуктов. Далее вода подается в электрохимический фильтр 5 через три слоя гранулированных разнородных материалов, разделенных сетками. Верхний слой представляет собой смесь гранул алюминия и железа в соотношении (30 : 70)–(70 : 30) %, средний слой — минеральный зернистый фильтрующий материал (например кварцевый песок, карбонаты, горелые породы), нижний слой — углеродсодержащий электропроводный материал (например активированный уголь марки ДАК, БАМ СКД, АГ-2, АГ-3, F300, F400, продукты переработки тяжелых нефтяных остатков в виде электропроводных микросфер).

При пропуске воды сверху вниз в теле электрохимического фильтра образуется электрохимический источник тока, одним из электродов которого является металл, другим — углеродсодержащий материал. Под действием тока электрохимического источника растворяется металлический алюминиево-железный электрод. В воду вводятся ионы металлов, которые при пропуске в средний слой диэлектрического зернистого фильтрующего минерала гидролизуются, образуя коагулянт. За счет контактной коагуляции происходит

---

\* Патент РФ № 2156740 МКИ С02F 1/40 (Бюллетень изобретений. 2000. № 27).

извлечение из воды остаточных загрязнителей (нефтепродуктов и взвешенных веществ).

Далее вода фильтруется в нижнем слое. Углеродсодержащий положительный электрод, обладая сорбционными свойствами, частично извлекает из воды растворенные компоненты нефтепродуктов. Соотношение высот трех слоев сверху вниз равно 1 : 7...10 : 10...2. Окончательная очистка воды происходит в сорбционном фильтре 6 до ПДК нефтепродуктов 0,05 мг/л.

Хозбытовые сточные воды очищаются последовательно в септике-перегнивателе 10 (в течение десяти суток), отстойнике 11, в который подается обеззараживающий реагент посредством системы 14. Далее вода поступает на утилизацию в перфорированные трубы фильтрующих траншей 12, в которых происходит ее биологическая очистка. Стоки в фильтрующие траншеи подаются в пульсирующем режиме с помощью сифона. Воздух поступает через вентиляционную систему 13. Перегородки в септике-перегнивателе и отстойнике предотвращают попадание тяжелых и легких загрязняющих веществ в фильтрующие траншеи. С целью уменьшения количества сооружений промывка фильтров 4 и 5 осуществляется насосом 15 очищенной хозяйственной водой из отстойника. Осадок из отстойника подают на иловые площадки.

Очищенная вода может использоваться на потребности производства (например, для подпитки оборотной системы автомойки), а также отводиться в водоем.

---

## Глава 22

# Восстановление плодородия почв, загрязненных нефтепродуктами

### 22.1. Методы нейтрализации нефти в почве

Производственная деятельность предприятий по добыче и переработке нефти неизбежно оказывает техногенное воздействие на экосистему, вызывая истощение компонентов природной среды, поэтому вопросы восстановления плодородия почв и рационального природопользования имеют важнейшее значение. При попадании в землю нефти в пористой ее части протекает одновременно множество физико-химических и биологических процессов, снижающих плодородие почв [1; 33; 41].

При механическом воздействии на почву загрязненный грунт интенсивно перемешивается и происходит частичная очистка частиц грунта от поверхностных загрязнений. Гидродинамическое воздействие на почву сопровождается суффозией, выщелачиванием, адсорбцией, диффузией и частичным выносом загрязнений из порового пространства грунтов. Для восстановления плодородия почв, загрязненных нефтепродуктами, применяются, в зависимости от степени их загрязнения, химические, физико-химические, биологические и термические методы [4; 13; 33; 47].

### 22.2. Химические методы обезвреживания нефтепродуктов

Разработаны технологии обработки грунтов, загрязненных реагентами (известь, сульфат натрия, оксиды железа, органический углерод). Эффективность очистки зависит от реакционной

способности реагента и экотоксиканта. Водный реагентный раствор смешивают с грунтом и перемешивают, в результате получается гидрофобный порошок. Преимущество технологии — в разрушении нефтепродуктов и хлорированной органики, фиксации тяжелых металлов [4; 33].

Фирмой «Meissner Grundbau» разработана технология химической обработки нефтесодержащих отходов, предусматривающая одновременно с обезвреживанием нефтепродуктов рекультивацию земель. Получаемый при обработке гидрофобный продукт используется в качестве строительного материала для создания дорожных покрытий [43].

Технология химического обезвреживания применима для грунтов с разным химико-минеральным составом и проницаемостью. Такая технология чаще всего применяется также для осаждения тяжелых металлов (Cr, Pb, Hg, Ca) и радионуклидов в грунтах путем введения реакционно способной смеси (100 ррт сероводорода в азоте) в реактор, заполненный загрязненным грунтом. После химической обработки содержание тяжелых металлов в породе увеличивается до значений более 90 %.

Общий недостаток реагентных технологий — зависимость степени обезвреживания от эффективности перемешивания и чистоты реагента [23; 36]. Образующийся продукт не обладает абсолютными гидрофобными свойствами, и при попадании в поровое пространство воды аборигенная микрофлора постепенно разлагает органические вещества, входящие в состав порошка, что приводит к вторичному загрязнению окружающей природной среды.

В технологиях химического окисления экотоксикантов в почве используются следующие окислители: кислород, воздух, озон, перекись водорода и перманганат калия [36; 43]. Эта технология наиболее часто применяется для очистки грунтов от хлорированных углеводородов (трихлорэтилен, трихлорамин, полихлорэтилен) в диапазоне концентраций от 0,2 мг/г до 12 г/кг.

Эффективность очистки почвы с исходным содержанием трихлорэтилена 250 мг/кг достигает 74—79 % при обработке 3,6 и 7,3 %-ми растворами перекиси водорода и выше 98 % — при применении 1,5; 3,0 и 6,0 %-х растворов перманганата калия. Вышеописанные технологии химической иммобилизации

(связывания) используют, кроме того, для связывания тяжелых металлов, полициклических и ароматических углеводородов, хлорорганики.

Недостатком метода является неустойчивость образующихся композитов к грунтовой и атмосферной воде. При иммобилизации происходит утрачивание нефтепродуктов как источника энергии.

### **22.3. Технологии биологического обезвреживания почв**

Технологии биологического обезвреживания органических экотоксикантов основаны на активации аборигенной микрофлоры или внесении в грунт определенных культур микроорганизмов, создании оптимальной среды для развития микроорганизмов [1; 4; 33; 41].

Простейшими способами активации микрофлоры являются механические (рыхление, вспашка, дискование). Необходимое условие для размножения микроорганизмов — создание оптимального температурного диапазона. Для ускорения миграции микроорганизмов в последние годы используют электрокинетическую активацию биodeградации. Ультразвук также способствует ускорению биodeградации экотоксикантов.

Другим широко распространенным способом биоактивации является аэрация, или продувка грунта воздухом. Эффективность биоразложения летучих углеводородов, дизельного топлива и других подобных загрязнителей составляет от 45 до 94 %. Необходимое условие для биodeградации нефтяных загрязнений — внесение минеральных удобрений. Идеальной для биоразложения является среда с нейтральной кислотностью. Для нейтрализации щелочных грунтов вносят гипс, для нейтрализации кислых грунтов — известь [23].

Одним из методов, обеспечивающих диспергирование нефтяных загрязнений и улучшающих контакт с микроорганизмами, является внесение в почвы ПАВ. Моющие вещества вымывают из грунтов нефтепродукты вместе с водой. Сочетание

применения ПАВ с внесением минеральных удобрений ускоряет биодеструкцию.

Внесение культур микроорганизмов используется только при аварийных загрязнениях или при отсутствии развитого естественного биоценоза. Однако иногда происходит вырождение микроорганизмов до достижения требуемого уровня очистки. Кроме того, их применение может нарушать естественные биоценозы.

Для очистки используют сообщества бактерий *Bakterium*, *Actinomyces*, *Arthrobacter*, *Thiobacterium*, *Desulfotomaculum*, *Pseudomonas*, *Hydiomonas*, *Bacillus* и др., а также низшие формы грибов [1; 4; 33].

Ароматические соединения с концентрацией до 1 % в грунтах за 120–200 суток разлагают различные виды дрожжей: *Candida*, *Candida* sp. (поглощает керосин), *Candida lipolytica* (сырую нефть). Нефть на поверхности почвы уничтожают *Actinomyces elegans* и *Geotrichum marium*.

Использование *Actinobacter* sp. оказывает 80 %-й эффект очистки от ароматических соединений по истечении пяти недель. Дегградацию ароматических углеводов осуществляют *Tyrobacterium* и *Pseudomonas alcaligenes*, которые разлагают также галогенуглеводороды. Для биоочистки почв и грунтов от хлорфенолов используют штаммы *Rhodococcus erutropolis*, s. *Rochei*. Концентрация хлорфенолов не должна превышать 200 мг/кг.

Фенолы в почве разлагаются до 70 % *Pseudomonas auieofacms*, *P. Fluorescens*, *Pseudomonas* sp., а также различными штаммами *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Arctobacterium* при температуре от –30 до 40 °С. Для разложения в почве мазута, дизельного топлива, керосина, бензина, фенолов и формальдегидов широко используются препараты «Naggies», «Hydrobac», снижающие концентрацию экотоксиканта на 60 % за пять дней. Биопены фирмы «Biodetox» очищают слой почвы или грунта на 30–40 см в глубину, разлагая нефтепродукты. Такие биопены очень долго хранятся.

В России для очистки почв от нефтепродуктов используют бактериальные препараты «Деворойл» (РАН), «Биоприн (Олеоворин)» (ВНИИСинтезбелок), «Руден» (НИИгенетики), «Путидойл» (ЗапСибНИГНИ), «Сойлекс» («Полиинформ», Санкт-Петербург).

Препараты эффективно окисляют нефтепродукты, ароматические углеводороды в температурном диапазоне 15–45 °С при значительных начальных концентрациях загрязнений в грунтах. Бактериальный препарат «Сойлекс» обладает более широким спектром применения: рН = 45–85, температура 10–42 °С. Через 20 дней грунт, содержащий до 1 % нефти, очищается на 90 %.

Технологии биопоглощения основаны на способности бобовых культур, кормовых трав и злаков поглощать нефть и способствовать ее биодegradации [33; 41]. Такими свойствами обладают сорго, кормовой горох, люцерна, донник, ячмень и овес. Для биологической рекультивации используют также сложные травосмеси, включающие семена различных видов растений: например, рыхлокустовых корневищных из расчета 30–50 г на 1 м<sup>2</sup> (овсяница тростниковая — 40 %; овсяница красная — 10 %; фестолюлюм изумрудный — 30 %; кострец безостый — 10 %; райграс пастбищный — 10 %). Однако эти процессы протекают достаточно медленно, кроме того, при гниении биомассы возникает вторичное загрязнение окружающей среды из-за выделения аммиака, сероводорода и углекислого газа, вызывающего парниковый эффект.

#### **22.4. Технологии очистки почв от нефти электрохимическими методами**

Технологии, основанные на электрохимических методах, используются для обезвреживания почв от хлорированных углеводородов, фенолов и нефтепродуктов. При пропускании электрического тока через грунты одновременно протекают электролиз воды в поровом пространстве, электрофлотация, электрокоагуляция и электрохимическое окисление. Эффективность окисления фенола — 70–92 %. Однако при этом образуется до 40 % продуктов неполного окисления фенола, правда, менее токсичных, чем фенол. Эффективность обеззараживания — 95–99 % [36; 52].

Фирмы «Montana», «Dupon» и «General Electric» совместно с департаментами энергии и защиты окружающей среды США

провели крупномасштабные испытания технологии IASAGNA. Ряды электродов размещались в почве параллельно очищаемой зоне. Расход электроэнергии и стоимость обезвреживания зависят от начальной концентрации экотоксиканта, электропроводности грунта, водонасыщенности, количества и размеров электродов и конечной концентрации и обычно составляют соответственно 32–160 кВт·ч/т и 86–260 долл./м<sup>2</sup> почвы. Японская фирма «Обаяси» разработала электрохимическую технологию очистки грунта территории демонтированных химических предприятий для введения земли в оборот. Технология обеспечивает высокую степень очистки от токсичных органических веществ до 25 наименований. Для очистки участка площадью 15 м<sup>2</sup> требуется обработка постоянным током напряжением 50 В с общим расходом электроэнергии 5 кВт. Для удаления 90 % кадмия, цианидов, свинца, хрома, ртути и мышьяка требуется три месяца [33; 52].

Технологии электрокинетической обработки применяются для очистки глинистых и суглинистых грунтов при полной или неполной водонасыщенности. В переносе загрязнений в почвах и грунтах под действием постоянного электрического поля основную роль играют процессы электроосмоса и электрофореза. Электрокинетические технологии применяют для очистки почв и грунтов от тяжелых металлов, цианидов, хлорорганики, нефти и нефтепродуктов. Преимуществом электрокинетической технологии является высокая степень контроля и управление процессом очистки благодаря тому, что загрязнения перемещаются вдоль силовых линий электрического поля, распределение которых определяется расположением электродов, со скоростью, зависящей от напряженности поля. Исходные концентрации экотоксикантов могут быть снижены с 10–50 до 1–10 мг/кг.

Параметры электрокинетического процесса: напряжение на электродах 4–200 В; напряженность поля 20–200 В/м; плотность тока 0,5–5,0 А/м<sup>2</sup>; расстояние между электродами 2–10 м; глубина их заложения 2–50 м. Максимальный объем грунта, реально очищенный электрокинетической технологией на одном месте, — 5505 м<sup>2</sup>. Эффективность очистки 80–99 %. Однако добиться высокой очистки без применения химических реагентов или растворов ПАВ невозможно.

Для очистки грунтов от хлорорганики применяется метод сверхвысокочастотного нагрева. СВЧ-оборудование позволяет быстро разогревать грунт, и при этом происходит быстрое окисление органических молекул вплоть до оплавления пород.

Импульсная ультрафиолетовая очистка эффективна для очистки грунтов, загрязненных трихлорэтиленом, тетрахлоридом, хлороформом и другими низкомолекулярными хлорированными углеводородами. При обработке загрязненного грунта неоновыми лампами происходит фотоокисление хлорорганики до  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , и при этом возможно образование формилхлорида  $\text{HCOCl}$ . Поэтому эффективность такого метода удовлетворительна только для невысоких содержаний хлорированных углеводородов в почве.

Энергия лазеров используется только для расплавления грунта, содержащего экотоксиканты, и капсулирования загрязнения.

Вышеперечисленные технологии используются редко, с их помощью обезвреживают небольшое количество загрязненного грунта, к тому же реализация электромагнитных методов крайне дорога.

Многообещающий метод сверхкритической экстракции углекислым газом позволяет извлекать из грунта и почв любые органические соединения. Процесс экстракции проводят при давлении 350–400 кг/см<sup>2</sup> и температуре 35,5 °С. Эффективность метода может достигать 100 % при тщательном перемешивании загрязненного грунта в реакторе. Сверхкритическая экстракция — это универсальный, экологически безопасный процесс обезвреживания экотоксикантов из всех существующих [36; 52]. Однако технология очистки на основе сверхкритической экстракции имеет низкую производительность (не более 100–200 кг/ч) и высокие капитальные затраты (500–700 долл. США на 1 кг отходов в час).

В настоящее время распространено простое механическое удаление загрязненных грунтов с помощью различных машин с последующим вывозом их для захоронения или обезвреживания. Механическое перемешивание с вибросепарацией используется в путевых машинных станциях Российских железных

дорог для очистки щебеночного балласта — верхней части железнодорожного пути — от мелкой фракции и пыли, содержащей соли тяжелых металлов. Щебень при грохочении не очищается от пленочных нефтепродуктов. Степень очистки балласта от мелкой фракции и пыли не превышает 50 %.

Для очистки грунта и щебня от тяжелых металлов и нефтепродуктов механическое перемешивание совмещают с промывкой водой. Фирма «Rail-Pro» (Nijversum, Голландия) производит очистку щебеночного балласта железнодорожных путей от нефтепродуктов и тяжелых металлов после глубокого капитального ремонта железнодорожного полотна промывкой водой. На заводе очищают до 95 % балласта из Голландии и до 60 % балласта из Дании; 12 % очищенного балласта с размером фракций 64–32 мм возвращается в технологический процесс для восстановления балластной призмы, 70 % с размером фракций 32–4 и 4–0,5 мм продают строительным организациям. Фракция размером менее 0,5 мм, аккумулирующая практически все загрязнения (нефтепродукты и соли тяжелых металлов), отправляется на полигон для захоронения.

Технология механической промывки грунтов водой разработана фирмой «Lurgiag» (г. Франкфурт-на-Майне, Германия). Вначале грунт измельчают в дробильной установке до размеров кусков менее 100 мм и вместе с тонкой фракцией подают в промывной барабан. В промывном барабане за счет трения и ударов частиц друг о друга нефтепродукты и соли тяжелых металлов переходят в жидкость. После рассева промытого материала грубодисперсную фракцию повторно промывают в барабане. Тонкую фракцию грунта (10–30 %) обезживают в гидроциклоне. Промывные воды очищают во флотаторе и используют вновь. Производительность установки — 1 т грунта в час.

Подобные промывные технологии внедрены и в России. Нефтеперерабатывающее предприятие «Шэрыкз» (г. Салават, Башкортостан) разработало технологию промывки загрязненных грунтов [33]. Песчаные загрязненные нефтью почвы промывают растворами ПАВ, в качестве которых применяют ОП-10 или оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК). Соотношение «грунт : раствор 0,02 % ОП-10»

равно 1 : 16, степень очистки — 99,2 %. При очистке дерново-карбонатных почв от нефтепродуктов раствором ОП-10 с концентрацией 0,02 % при соотношении «грунт : раствор», равном 1 : 30, степень извлечения составляет 93,5 %. После очистки грунт или почва возвращаются для рекультивации.

Для очистки несвязанных грунтов (песок, щебень) от нефтепродуктов и фенолов Научно-исследовательский центр «Экология» Министерства путей сообщения России (Новосибирск) создал мобильную установку, основанную на ротационном принципе перемешивания загрязненного грунта и раствора ПАВ в воде.

## **22.5. Применение для очистки почв от нефти мелиорантов комплексного действия**

Для повышения плодородия загрязненных нефтью и нефтепродуктами почв применяются также торфяные мелиоранты комплексного действия\*. Нефть и нефтепродукты, попав в почву, не только ухудшают ее водный режим и физические свойства, но оказывают также токсическое действие на рост растений, изменяют почвенный поглощающий комплекс, резко снижают содержание подвижных соединений азота и фосфора. В результате нарушается экологическое состояние и изменяется структура биоценозов.

Разработанный в СибНИИ мелиорант на основе активированного торфа характеризуется высокой эффективностью восстановления продуктивности нефтезагрязненных почв благодаря комплексному действию: высокой сорбционной емкости по отношению к нефти и достаточно высокой скорости деструкции нефтяных углеводородов. Использование торфяного мелиоранта в технологии рекультивации земель обеспечивает высокую степень очистки нефтезагрязненной почвы (до 70–90 %) в зависимости от исходного уровня загрязнения за один весенне-летний период и снижает срок реабилитации нефтезагрязненной почвы до трех месяцев при однократном внесении мелиоранта.

По сравнению с аналогами технология очистки почв с использованием торфяного мелиоранта экономически выгоднее,

---

\* Патент РФ № 213759 (зарегистрирован 20.09.1999).

так как не требует осуществления операции выделения токсикантов из почвы, выращивания и нанесения на носитель нефтеусваивающих культур микроорганизмов, а также дополнительной операции по внесению в нефтезагрязненную почву минеральных удобрений. Преимуществом является также возможность организации производства мелиоранта непосредственно на месте аварии. Использование отходов (тонкодисперсного торфа) для получения мелиоранта делает его высоко rentабельным и конкурентоспособным.

Получены данные по сорбционной способности различных типов торфа к нефти, количестве углеводородокисляющей микрофлоры и ее активности в различных видах торфа. Отработаны условия активации углеводородокисляющей микрофлоры отходов торфа и методика определения степени биодegradации нефтяных углеводородов под воздействием углеводородокисляющих микробных сообществ торфа. Проведены исследования по составу торфяного мелиоранта и проверена его эффективность в производственном опыте. Разработаны временный технологический регламент по производству торфяного мелиоранта и технические условия.

Описанный метод отличается простотой и эффективностью подходов, не требует сложной энергозатратной и материалоемкой технологии. В качестве базового оборудования в основном может использоваться набор стандартных сельскохозяйственных машин и механизмов, не требующих значительных переделок. Предполагаются следующие варианты организации производства установок различной производительности:

- стационарное производство вблизи очищаемых территорий;
- передвижная модульная установка для производства торфяного мелиоранта на базе местного торфяного сырья;
- производство и упаковка торфяного мелиоранта с целью его хранения и перевозки на дальние расстояния.

В настоящее время стоимость комплексной рекультивации 1 га нефтезагрязненных земель составляет в среднем 250 тыс. р. Использование торфяного мелиоранта в технологии рекультивации позволит снизить стоимость этих работ до 100–150 тыс. р./га.

---

---

## Глава 23

# Основные направления работ по переработке нефтеотходов

### 23.1. Утилизация отходов на предприятиях нефтяного комплекса

На нефтедобывающих предприятиях в 2007 г. образовалось на 32 % больше токсичных отходов, чем в 2006 г., что связано с ростом производственных показателей и вводом в эксплуатацию новых объектов. В 2007 г. предприятиями нефтедобывающей отрасли выполнен ряд работ, направленных на утилизацию накопленных и безопасное хранение вновь образующихся отходов [17].

ОАО «АНК «Башнефть»» осуществляет программу строительства сети полигонов по утилизации нефтешламов на всех основных узлах подготовки нефти с вводом объектов в эксплуатацию к 2019 г. Помимо этого в 2007 г. приобретена и внедрена в эксплуатацию мобильная система очистки резервуаров «МегаМАКС», которая позволяет производить очистку резервуаров с образованием меньшего количества нефтешламовых отходов. За август — октябрь 2007 г. очищено шесть резервуаров (РВС-5000), понижен уровень нефтешламов в двух шламохранилищах, общий объем переработанных нефтешламов составил 1247 м<sup>3</sup>. В том же году закуплена установка по утилизации до 100 т твердых отходов в год.

ОАО «Сургутнефтегаз» создан центр, в котором эксплуатируется шесть установок по отмывке нефтезагрязненных грунтов и нефтешламов. Центром обезврежено и переработано

9,1 тыс. т нефтешламов, отходов бурения и нефтезагрязненного грунта. Также с целью сокращения объемов образования и захоронения отходов бурения при строительстве скважин на объектах ОАО «Сургутнефтегаз» используются четырехступенчатые системы очистки бурового раствора и шлама. В 2007 г. введен комплекс по переработке шин мощностью 15 т/сут., который позволяет практически все отработанные шины перерабатывать в резиновую крошку и использовать в приготовлении асфальтобетонной смеси для строительства и ремонта дорог.

ООО «РН-Пурнефтегаз» (ОАО «НК «Роснефть»», Ямало-Ненецкий автономный округ) в 2007 г. закончило строительство полигона утилизации отходов производства и потребления на Барсуковском месторождении, начато строительство полигона на Тарасовском месторождении, а также разрабатывается проектно-сметная документация на строительство полигона на Харампурском месторождении.

ООО «РН-Юганскнефтегаз» в 2007 г. закуплена комплексная установка специализированного профессионального аварийно-спасательного формирования «Природа» по переработке твердых и жидких нефтешламов с получением сырой нефти производительностью 90 м<sup>3</sup>/сут. Продолжались работы по внедрению автоматизированной системы обеспечения экологической безопасности предприятия, позволяющей непрерывно проводить анализ продуктов и контролировать работы по ликвидации разливов нефти, а также отслеживать ход дальнейших рекультивационных мероприятий по уборке нефтяных загрязнений.

ЗАО «Ванкорнефть» (Красноярский край) монтируется установка по обезвреживанию буровых отходов методом термопиролиза мощностью до 1,5 тыс. м<sup>3</sup> отходов в месяц, на которой предусмотрено получение нетоксичного, сертифицированного строительного материала для отсыпки дорог и кустовых площадок.

В ОАО «Татнефть» (Татарстан) практически все образующиеся отходы перерабатываются, вторично используются или обезвреживаются и утилизируются. На переработку, обезвреживание и утилизацию отходов в 2007 г. израсходовано более 50 млн р. Природоохранные затраты в области обращения с отходами составили 1,2 млрд р.

Предприятиями ОАО «ЛУКойл» в 2007 г. были осуществлены строительство и модернизация объектов для размещения опасных отходов производства: полигонов на Леккерском месторождении ООО «ЛУКойл-Коми», на Северо-Даниловском месторождении ТПП «Уралнефтегаз» ООО «ЛУКойл — Западная Сибирь», специализированного участка на комплексной базе ООО «ЛУКойл-Нижевожскнефть» в пос. Ильинка. Около 197 тыс. т нефтесодержащих отходов переработано на собственных установках или силами привлекаемых специализированных предприятий.

## **23.2. Методы утилизации углеродсодержащих отходов**

В мировой практике применяются четыре группы способов утилизации и обезвреживания промышленных и твердых бытовых отходов (ПиТБО): термические, химические, биологические и физико-химические [12; 35; 36; 43; 52].

### **23.2.1. Термические методы обезвреживания углеродсодержащих отходов**

К термическим методам обезвреживания отходов относятся сжигание, газификация и пиролиз. *Сжигание* — метод, проводимый в печах различных конструкций при температуре не менее 1200 °С. При сжигании образуются диоксид углерода, пары воды, оксиды азота и серы, аэрозоль, оксид углерода, бензпирен и диоксины. Зола, содержащая тяжелые металлы, в зависимости от ее состава периодически вывозится на полигоны для захоронения или используется в производстве цемента [25; 36; 43].

*Газификация* — широко используемый в металлургии способ переработки некоксующихся углей. Осуществляется в вихревых реакторах или печах с кипящим слоем при температуре 600–1100 °С в восстановительной атмосфере газифицирующего агента (воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода или их смесь). В результате реакции образуются синтез-газ ( $H_2$ , CO), туман из жидких смолистых веществ, бензпирен и диоксины.

Масса тумана при 600 °С может достигать до 30 % от массы синтез-газа.

При увеличении температуры газификации доля тумана в массе синтез-газа снижается и при температуре более 1100 °С близка к нулю. Горючая смесь водорода и оксида углерода сжигается при 1400–1600 °С или используется в каталитическом процессе синтеза метилового спирта. Зола, остающаяся после газификации, может содержать остаточный углерод и соли тяжелых металлов, растворимые в воде. После проверки золы на отсутствие бензпирена, диоксинов и тяжелых металлов в подвижной форме она отправляется на захоронение.

*Пиролиз* широко используется для производства активированного угля из древесины. Пиролиз нефтесодержащих отходов проводят при температуре 600–800 °С с вакуумированием реактора. При этом протекают реакции коксо- и смолообразования, разложения высокомолекулярных соединений на низкомолекулярные, жидкую и газообразную фракции, при наличии в отходах серы образуются также сероводород и меркаптаны.

### **23.2.2. Химические методы обезвреживания нефтесодержащих отходов**

Сущность этих методов заключается в добавлении к нейтрализуемой массе химических реагентов, которые, взаимодействуя с токсичным веществом, обезвреживают его. В зависимости от типа загрязнения реагента протекают процессы осаждения, окисления-восстановления, замещения, комплексообразования [25; 36; 43].

*Методы осаждения* основаны на ионных реакциях с образованием малорастворимых в воде веществ, они особенно эффективны при нейтрализации тяжелых металлов и радионуклидов. Метод осаждения органических загрязнений основан на двух типах реакций — комплексообразовании и кристаллизации. Осаждение используют для очистки грунта от полихлорированных бифенилов, пентахлорфенолов, хлорированных и нитрированных углеводородов. Реагенты могут быть как в жидкой, так и в газообразной форме. Недостаток этого процесса — увеличение объема обезвреженной массы.

*Методы управления окислительно-восстановительной реакцией среды позволяют переводить соединения тяжелых металлов и радионуклидов в труднорастворимые в воде вещества, а также разрушать цианиды, нитраты, тетрахлориды и другие хлорорганические соединения.*

Для химической иммобилизации, или *компексообразования* используют неорганические вяжущие типа цемента, золы, силикатов калия и натрия, извести и гелеобразующих веществ (бентонит и целлюлоза). Иммобилизацию используют для связывания тяжелых металлов, радиоактивных отходов, полициклических и ароматических углеводородов, трихлорэтилена и нефтепродуктов. Недостатком комплексообразования является неустойчивость вяжущих веществ к атмосферной и грунтовой влаге, быстрым изменениям температуры, что приводит к разрушению композиционного материала. Объем отходов при комплексообразовании уменьшается только в два раза.

Компанией «Vest Alpine» разработана установка для химического отверждения нефтесодержащих отходов, лаков, красок, смол и т. д. Установка состоит из бункера для отходов, реактора-смесителя, емкости для реагента, дозатора и шнекового конвейера. В результате смешения отходов с реагентом на основе извести получается порошковый гидрофобный материал. Компания производит установки «Леко» в мобильном и стационарном исполнении.

### **23.2.3. Биологические методы обезвреживания отходов**

Биологические методы находят все более широкое применение не только в нашей стране, но и за рубежом. Они основаны на способности различных штаммов и микроорганизмов в процессе жизнедеятельности разлагать или усваивать в своей биомассе многие органические отходы [1; 33; 57].

Биологическая очистка чаще всего используется для нейтрализации органических токсикантов и соединений тяжелых металлов, а также азотных и фосфорных веществ в почвах и грунтах. Биологические методы можно условно разделить на две группы: микробиодеградация загрязнителей, биопоглощение и перераспределение токсикантов.

*Микробиодеградация* — это разрушение органических веществ указанными реагентами микрофлоры, внесенными в грунт. Биоразложение протекает с заметной скоростью при оптимальной температуре и влажности. Этот метод используется во всех случаях, где естественный микробиоценоз сохранил жизнеспособность и видовое разнообразие. Хотя процесс идет крайне медленно, его эффективность высока.

*Биопоглощение* — это способность некоторых растений и простейших организмов ускорять биодеградацию органических веществ или аккумулялировать загрязнения в клетках.

#### **23.2.4. Физико-химические методы обезвреживания отходов**

Самым распространенным из таких методов является сжигание отходов в печах. Примером крупной установки по переработке жидких отходов является инсинератор производительностью 4 м<sup>3</sup>/ч, находящийся в штате Нью-Джерси, США. Сжигание жидких отходов осуществляется при температуре 1000–1200 °С в течение 2,5 с. Установка оборудована скруббером Вентури, охладительным скруббером и уловителем аэрозоля.

В России для сжигания жидких отходов используют барботажные установки «Вихрь» производительностью до 1 т/ч (температура процесса 800–1100 °С). Установка снабжена системой утилизации тепла и очистки дымовых газов от аэрозоля и тумана из жидких нефтепродуктов и смол [36; 52; 57].

Для обезвреживания твердых промышленных и бытовых отходов используют также вращающиеся печи, в которых отходы сжигаются при температуре 850–1650 °С. Негорючие отходы (зола, металлолом) после охлаждения водой выводятся в специальные контейнеры. Фирмой «Waste Utilization Technologies» (г. Ливерпуль, штат Огайо, США) и «Three M» (г. Сант-Пол, штат Миннесота, США) построены вращающиеся печи длиной 11 м. Вращающаяся печь имеет дополнительную камеру сгорания, в которой поддерживается температура 820–890 °С и дожигается несгоревшая часть углеводородов. Система очистки продуктов сгорания состоит из пяти основных устройств: камеры предварительного охлаждения газов методом впрыска

воды, скруббера Вентури, системы отделения мелких капель воды, вытяжного вентилятора и трубы высотой до 60 м.

Примером установки, уровень выбросов которой удовлетворяет современным европейским стандартам, является мусоросжигатель фирмы «Dugon» (Франция) производительностью 20 тыс. т/год. Низкий уровень вредных газовых выбросов достигнут дополнительным введением каталитического блока дожигания бензпиренов и диоксинов. Однако и при этом концентрация диоксинов превышает установленный в Европе норматив.

Сжигание в псевдооживленном слое — это относительно новая технология обезвреживания активного ила и подобных ему отходов. Основными стадиями переработки отходов являются: удаление крупных частиц из отходов, обезвоживание до 50 % влажности, измельчение отходов, сушка, сжигание, очистка отходящих газов. Камера сгорания представляет собой колонну с футеровкой, заполненную горячим песком или глиноземом с температурой 760–810 °С (пирофлюидная технология). Ил или содержащий нефть отход вводится в печь потоком воздуха и при высыхании сгорает, передавая большую часть тепла песчаной насадке.

Для обезвреживания осадков биологических очистных сооружений немецкая фирма «Dorr-Oliver GmbH» (г. Висбаден) производит установки по сжиганию в псевдооживленном слое. Эти установки позволяют обезвреживать также отработанные масла и органические растворители. В Санкт-Петербурге для обезвреживания активного ила очистных сооружений Водоканала в 1997 г. по лицензии фирмы «Dorr-Oliver GmbH» построена установка с псевдооживленным слоем. Концентрация несожженных органических веществ в золе не превышает 2 %, производительность установки — 10–50 т/сут.

Газификационная технология обезвреживания отходов была заимствована из металлургической промышленности, в которой для получения горючих газов из бурого высокозольного угля широко используют газификацию в камерных, циклонных или надслоевых реакторах. Отличие газификации от сжигания состоит в том, что в реакторе газовая фаза имеет восстановительные свойства. Поэтому образование оксидов азота и серы

термодинамически невыгодно, а вредных газовых выбросов у газификаторов значительно меньше, чем у печей сжигания.

В Берлине в 1997 г. пущен завод по обезвреживанию осадков производительностью 400 тыс. т активного ила в год. После газификатора синтез-газ направляется в каталитический блок синтеза метанола. Производительность его 120 тыс. т метанола в год.

Перспективен метод обезвреживания отходов с использованием доменной технологии: переработка сырья ведется при высокой температуре в восстановительных условиях образующимся оксидом углерода. Процесс позволяет в любом агрегатном состоянии обезвреживать любые химические отходы, в том числе твердые бытовые отходы (ТБО) и боевые отравляющие вещества. Доменная мини-печь оборудуется газоочисткой, системами выпуска жидкого металла и шлака, участком изготовления из шлака гравия и облицовочной плитки. Горючий газ, образующийся в доменном процессе, может возвращаться в технологический процесс или использоваться для получения электроэнергии [23].

Процесс плавки железных руд в слое шлакового расплава Ромелт, разработанный учеными Московского государственного института стали и сплавов, был использован для обезвреживания отходов черной и цветной металлургии. Процессы, протекающие в шлаковом расплаве печи Ромелт, — те же, что и в доменном производстве. Отличие состоит в том, что газовая фаза печи Ромелт имеет окислительные свойства, а у домны — восстановительные. Поэтому доменный процесс экологически более безопасен. Процесс Ромелт был применен для обезвреживания ТБО. При финансировании фирмой «Samsung Hea Industries» (Южная Корея) была построена установка производительностью 1 т ТБО в час. На этой установке опробована переработка отходов стеклянного боя, золы от сжигания угля, «горелой» (литейной) земли. В качестве топлива использовались измельченные изношенные шины.

На заводе «Электростальтяжмаш» (г. Электросталь Московской области) в 1994 г. введена в эксплуатацию установка экологически безопасного обезвреживания остатков закалочных

масел. Технология и конструкция установки разработаны в Институте химической физики (г. Черноголовка Московской области) [67]. Реактор шахтного типа с наружным диаметром 2 м выложен внутри тремя рядами шамотного кирпича, высота его 13 м. Свободный объем реактора заполняется некондиционным (битым) шамотным кирпичом — инертным материалом — для создания режима адиабатического горения. В процессе газификации, протекающей в узкой зоне в средней по высоте части реактора, инертный материал в смеси с отходами перемещается в нижнюю часть реактора, после отсева золы и шлака вновь возвращается в верхнюю часть реактора и через специальный люк загружается вместе с отходами.

### 23.2.5. Пиролиз нефтеотходов

Такой процесс активно исследовался с 1985 г. во Всероссийском научно-исследовательском институте железнодорожного транспорта (ВНИИЖТ), Тюбингенском университете (Германия) и научном секторе фирмы «Alfa Laval» (Франция). По технологии OFS, разработанной в Тюбингенском университете, осадки высушиваются при температуре 100–120 °С, после чего подвергаются пиролизу при температуре 450 °С. В результате образуется масляная фракция, близкая по составу к дизельному топливу. Процесс экологически безопасный и рентабельный. Отходящие газы установок содержат в сотни раз меньше оксидов азота и серы, аэрозоля и легких углеводородов по сравнению с отходящими газами печей сжигания [25; 52].

Установка пиролизного обезвреживания нефтеотходов ВНИИЖТ оборудована гидросепаратором для сортировки нефтеотходов (мусор, загрязненный нефтепродуктами, ветошь, нефтешлам моечных машин, отработанные масла и смазки и т. д.). Производительность пиролизной установки 50 кг сырья в час. Температура в первой секции реактора при приготовлении углеродного адсорбента 900 °С. Выход нефтяного конденсата — 20 % от исходного количества нефтешлама, выход пиролизного газа — 10 %, адсорбента — 50 %. Стоимость основного оборудования установки 50 тыс. долл. США. Срок окупаемости — 1,5–2 года.

В 1998 г. фирма Alfa Laval начала продавать пиролизную печь для регенерации загрязненных нефтью грунтов, аналогичную по технологии и близкую по конструкции к установке ВНИИЖТ. Производительность ее 2,5 т исходного сырья в час.

Рассмотренные выше технологии позволяют не только обезвреживать отходы, но и утилизировать образующееся тепло. При обезвреживании углеродсодержащих отходов сжиганием важной физико-химической характеристикой является теплотворная способность отходов. Поэтому для выработки концепции обезвреживания углеродсодержащих отходов необходимо предварительно определить тепловой эффект сжигания отходов при высокой температуре с учетом влажности и фазовых переходов. Положительный тепловой эффект реакции горения отходов может быть только при содержании в них углеводов не менее 14 %, так как КПД печей сжигания не превышает 70–75 %.

### **23.3. Современный метод утилизации бурового шлама**

Одним из важнейших вопросов для нефтегазодобывающих предприятий является переработка и утилизация отходов, образующихся при бурении скважин. Буровой шлам — это многокомпонентная смесь, состоящая из выбуренной породы, глины и бурового раствора. Он отнесен к IV классу токсичности, в связи с тем что размещаемые на хранение отходы бурения приводят к загрязнению земельных ресурсов не только отходами шламовых буровых амбаров, но и химическими реагентами, образующимися при нейтрализации отработанного бурового раствора. Кроме того, после окончания эксплуатации скважин необходимо рекультивировать буровой амбар и восстанавливать почвенный покров [12; 51]. Согласно «Инструкции по охране окружающей среды при строительстве скважин на нефть и газ на суше (РД 39-133-94)» обезвреживание отработанных буровых отходов может производиться следующими методами [12]: термическим, отверждением, химической нейтрализацией с последующим отверждением.

Крупнейшими организациями, занимающимися утилизацией отработанных буровых шламов на месторождениях Ханты-Мансийского и Ямало-Ненецкого автономных округов, а также ООО «РН-Юганскнефть», ООО «Газпромнефть-Хантос», «ТНК-Нягань», ООО «Самотлорнефтегаз» и др. являются ЗАО «Экос», ООО «Юнэко» и ООО «Сибэко» [12; 20; 35].

За пять лет только ЗАО «Экос» рекультивировано 180 шламовых амбаров и более 200 га нарушенных земель. Преимуществом этого общества перед другими организациями, занимающимися утилизацией таких отходов и рекультивацией загрязненных нефтью земель, является то, что им совместно с Тюменским государственным университетом разработана и внедряется технология химической нейтрализации отработанных буровых шламов с последующим отверждением (капсулизацией) путем введения в отход песка, цемента и пеноизола.

В процессе переработки отходов получается высокого качества «буровая смесь», соответствующая ТУ 5745-001-48739364-2006 «Смесь буровая» и отвечающая требованиям ГОСТа 28013-98 «Растворы строительные». Такой строительный материал применяется для укрепления откосов дорог кустовых площадок. Преимущество данной технологии состоит в том, что переработка шламов ведется непосредственно в амбарах, что значительно снижает затраты не только на переработку шламов, но и на размещение отходов.

#### **23.4. Особенности переработки шламов на территориально-производственном предприятии «Лангепаснефтегаз»**

Совершенно по-другому решаются вопросы переработки отходов буровых шламов на территориально-производственном предприятии (ТПП) «Лангепаснефтегаз» [34]. С учетом требований стандарта ОАО «ЛУКОЙЛ» СТП-01-029-2004 «Система управления отходами» было принято решение по максимально возможной утилизации отходов производства. Вопросы накопления и хранения бурового шлама решались в 2002 и 2004 гг.

путем строительства шламонакопителей, отвечающих самым современным требованиям; проекты получили положительные заключения Государственной экологической экспертизы.

После изучения различных способов утилизации бурового шлама (фазовое разделение при помощи центрифуг и центробежных сепараторов, отверждение, термодесорбция, инкапсуляция и др.) была рекомендована, в соответствии с «Инструкцией по рекультивации земель, загрязненных нефтью РД 39-0147103-365-86», разработанная ЗАО «Росэкопром» технология воздействия высокой температуры сжигаемого попутного нефтяного газа на перерабатываемый шлам с образованием керамических материалов (кирпич, керамический шлак). Применение такого метода снижает экологическую опасность отхода с IV до V класса, к тому же экономично. Согласно рекомендованной технологии (СНиП 2.01.28-85) буровой шлам накапливается в гидроизолированном накопителе, тяжелые частицы оседают на дно, а осветленная вода самотеком поступает в накопитель жидкости, где испаряется или передается на очистные сооружения. Осажденный буровой шлам подается скреперной лебедкой на просушку во вращающиеся сушильные барабаны, в которых он перемешивается и высушивается до 12 % влажности. Сушильные барабаны, как газоиспользующее оборудование, оснащены системой автоматизированной защиты на случай прекращения подачи газа, электроэнергии, отключения давления.

Подсушенная масса — гранулы размером от 0,1 до 40 мм — размещается в расходном бункере и посредством транспортной ленты передается в переносной бункер. Технологическим краном он подается на эстакаду с формовочным прессом. Там из массы формуется кирпич-сырец, который обжигается в печи. Обожженный кирпич в зависимости от прочности используется либо как товарный кирпич (для облицовки откосов, устройства тротуарных дорожек и т. п.), либо как щебень из шлака керамического по ТУ 5718-001-0421-78864-2004 (для покрытия дорог). Полный цикл от высадки кирпича до получения готовой продукции занимает 36 часов. Все получаемые материалы соответствуют санитарно-эпидемиологическим требованиям.

Преимущества установки перед другим предлагаемым оборудованием — простота и надежность в эксплуатации, низкий уровень производственных расходов. Внедрение такого процесса не требует больших площадок, строительства капитальных зданий, оборудование легко монтируется, переналаживается и перемещается. На работоспособность установки не влияют вид применяемых отходов и состав вторичного сырья. Установка монтируется в различных модификациях, имеет высокую производительность и эффективность, а вырабатываемая продукция отвечает всем экологическим требованиям. Технология позволяет максимально приблизить переработку отходов к месту их образования, тем самым снижаются транспортные расходы.

Переработку отходов бурения предложенным методом можно увеличить до 15 тыс. м<sup>3</sup> в месяц, выпускать в смену до 12 т керамического шлака или до 15 тыс. кирпичей, потребляя при этом от 90 до 500 м<sup>3</sup>/ч попутного нефтяного газа с близлежащей нефтедобывающей площадки. ТПП «Лангепаснефтегаз» предоставляет нефтяной газ и электроэнергию по договору подряда, который, перерабатывая отходы бурения и являясь владельцем конечного продукта, снизил стоимость утилизации бурового шлака до 525 р. за тонну. Внедрение данного проекта в 2004–2006 гг. позволило ТПП «Лангепаснефтегаз» сэкономить 13,7 млн р., что подтверждается данными табл. 23.1.

Таблица 23.1

**Расчет эффективности переработки отходов  
на территориально-производственном предприятии  
«Лангепаснефтегаз»**

Год	Объем переработанных отходов, т	Экоплатежи, млн р.	Стоимость переработки, млн р.	Экономия, млн р.
2004	24 620	15,9	12,3	3,6
2005	19 562	14,0	9,8	4,2
2006	23 636	18,3	12,4	5,9
Итого				13,7

Кроме того, снимаются вопросы заполнения шламонакопителей, дополнительных затрат на проектирование и строительство новых шламонакопителей. Установка успешно прошла испытания и внедрена в производство. По данной технологии в настоящее время утилизируют буровой шлам нефтегазодобывающие предприятия «Роснефти» и «ТНК-ВР» в Ханты-Мансийском и Нижневартовском районах Ханты-Мансийского автономного округа — Югры, Самарской и Оренбургской областях [20; 35].

---

## Глава 24

# Рекультивация земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами

### 24.1. Требования к рекультивации земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами

Большинство территорий нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий в сильной степени загрязнены нефтью, что приводит не только к резкому ухудшению состояния окружающей среды, но и к полной гибели растительности. Источниками загрязнения почв территорий месторождений нефти и газа и предприятий по их переработке чаще всего являются разрывы нефте-, газо- и конденсатопроводов, а также аварии при перевозке этих продуктов железнодорожным и автомобильным транспортом [20; 60].

Предотвращение загрязнения земель нефтью и нефтепродуктами и восстановление плодородия почв, загрязненных указанными веществами, — ключевая задача экологии, требующая научно обоснованного подхода, разработки комплекса мер, а также внедрения новых прогрессивных технологий. Рекультивацию земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, осуществлять значительно сложнее, чем рекультивацию земель, загрязненных другими, менее токсичными отходами, или земель после добычи различных руд или минералов (в этом случае требуется не только очистить их от указанных

токсикантов, но и восстановить плодородие) [12; 20; 35]. В связи с этим основной задачей рекультивации загрязненных нефтью и нефтепродуктами земель является снятие основной нагрузки нефтяного загрязнения до уровня, при котором возможно последующее самоочищение почвы и самовосстановление растительности. Кроме того, рекультивация проводится с целью улучшения состояния окружающей среды, предотвращения нефтяного загрязнения подземных и поверхностных вод, восстановления лесных и болотных биоценозов.

## **24.2. Методы обезвреживания земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами**

Для обезвреживания земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, применяются термический и биологический методы (в зависимости от содержания в отходах углеводов). Сжигать отходы экономично только при содержании в них углеводов не менее 14 %. При низком содержании в почвах нефти и нефтепродуктов лучше использовать химический и/или микробиологический методы [12; 20; 41]. Так, например, на нефтедобывающих предприятиях ОАО «Томскнефть» (Восточная нефтяная компания) активно внедряется технология обезвреживания почв и воды, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, при помощи выделенных из аборигенной микрофлоры культур микробов-деструкторов [20].

В связи с тем что почвы большинства нефтедобывающих регионов страны болотно-подзолистые, торфянисто- и торфяно-глеевые, сильно заболоченные, глубина проникновения нефти определяется уровнем болотных вод. Она изменяется в течение вегетационного периода и зависит также от количества выпадающих осадков. Наибольшее количество нефти содержится, как правило, в верхнем 5–10-сантиметровом слое. С учетом этого для разработки метода рекультивации земель необходимо знать не только состав почв каждой территории,

но и содержание в них нефтепродуктов и глубину их проникновения в почву.

Выделение аборигенной культуры производят путем отбора микроорганизмов, способных расщеплять углеводороды нефти в естественных природных условиях (из почвы и водоемов), с учетом физико-географических характеристик данной местности. Отбираемые образцы микроорганизмов в лаборатории селекционируются, выделяются наиболее продуктивно расщепляющие конкретные компоненты нефти и нефтепродуктов в зависимости от их химического и фракционного состава.

Разработаны технологии получения различных микроорганизмов, внесение которых при рекультивации в загрязненную нефтью и нефтепродуктами почву позволяет полностью очистить экосистему от загрязнений [20; 41].

### **24.3. Особенности рекультивации земель, загрязненных нефтью и нефтепродуктами**

#### **24.3.1. Общая характеристика этапов рекультивации земель, загрязненных нефтью**

Рекультивация загрязненных нефтью и нефтепродуктами земель биологическим методом проводится в три этапа [12]. Подготовительный этап включает сбор информации о состоянии земель на рекультивируемом участке, натуральное обследование почв, подготовку ям для стога нефти (нефтепродуктов), очистку участка от сухостоя и мусора, разработку плана рекультивационных мероприятий. На основном этапе рекультивации выполняются следующие работы: фрезерование почвы и внесение комплекса компонентов; раскисление почв; фиторекультивация. Завершающий этап рекультивации: «доработка» участка (уборка мусора) и планировка рекультивируемого участка; дополнительное внесение биопрепаратов; посев семян трав в местах проезда техники.

Рекультивация загрязненных нефтью земель начинается после проведения работ, связанных со сбором и удалением разлившейся нефти. Удаление нефти с болотной поверхности осуществляется с применением специальной техники: скиммеров, вакуумных установок, илососов, болотоходов «Уралец», понтонных болотоходов, шагоходов БТ-2, БТ-3 в следующей последовательности:

1. Определяется направление движения потоков нефти. На пути движения потоков оборудуются ямы-накопители (ловушки) и дренажные каналы для облегчения и локализации сброса в них нефти. Размеры ловушек диктуются условиями местности, шириной и интенсивностью потока.

2. Организуется немедленная откачка нефти из ям-накопителей и дренажных каналов скиммерами и вакуумными установками в специальные емкости, что предотвращает впитывание значительных количеств нефти в стенки и дно ямы и формирование внутрипочвенных потоков. Откачиваемая нефть вывозится на пункты сбора нефти, проходит все стадии подготовки к переработке, после чего сдается на нефтеперекачивающую станцию.

Рекомендуется на пути потока нефти оборудовать несколько ям-накопителей. При обнаружении аварийного разлива нефти осуществляется откачка нефти. Наиболее интенсивная откачка организуется из ям-накопителей, расположенных вблизи места выброса нефти.

После максимальной откачки нефти участок считается подготовленным к рекультивации.

#### **24.3.2. Особенности рекультивации загрязненных земель предприятиями Тюменской области**

При разработке проекта рекультивации загрязненных нефтью земель предприятия руководствуются «Инструкцией по рекультивации земель, загрязненных нефтью (РД 39-014703-365-86)», «Регламентом на приемку земель, временно использованных при разведке, обустройстве и эксплуатации месторождений нефти и газа, с учетом изменений земельного,

лесного и природоохранного законодательства об охране окружающей среды», нормативными актами по рекультивации земель. В основу технологии восстановления земель, загрязненных нефтью, положен биологический метод, рассчитанный на интенсификацию естественных механизмов самоочищения [4; 12; 41].

Мероприятия по рекультивации земель, загрязненных нефтью, проводятся в несколько этапов, сроки проведения которых обуславливаются характером загрязнения, датой разлива и состоянием растительности на конкретном участке. Скорость биodeградации нефти в почвах в значительной степени зависит от доступа кислорода, влажности среды, площади разлива нефти, а также от ее состава. Учитывая, что степень загрязнения почвы на всех участках сильная, предусматриваются два этапа рекультивации — агротехнический (технический) и биологический.

На первом, *агротехническом этапе* особое внимание уделяется аэрации почв в целях интенсификации микробиологических процессов, процессов разложения (выветривания) нефти, снижения концентрации нефтепродуктов в почве. Этап включает проведение следующих мероприятий:

- 1) анализ содержания нефти на данном участке;
- 2) вырубка и раскорчевка погибшего леса;
- 3) выравнивание и планировка поверхности;
- 4) очистка от металлических предметов;
- 5) фрезерование почвы.

По окончании первого этапа рекультивации проводятся: анализ содержания количества нефти на участке; визуальный осмотр процесса биodeградации нефти; определение степени естественного зарастания загрязненного участка. Обычно все эти работы проводятся в течение одного сезона, с июня по октябрь. Затем участок оставляется для самоочищения и естественной трансформации нефти. В почву вносятся минеральные удобрения.

*Биологический этап* рекультивации проводится в две стадии. На первой стадии на загрязненный участок дополнительно вносятся акклиматизированная микрофлора и минеральные

удобрения, производится неоднократная вспашка (или дискование) почвы с целью интенсификации жизнедеятельности микробных сообществ в почвах и увеличения биомассы растений. Затем на этом же участке выполняются следующие работы:

1) внесение при необходимости извести из расчета до 2 т/га с последующим боронованием или фрезерованием почвы;

2) через десять дней — внесение минеральных удобрений: до 0,18 т/га азотных, до 0,13 т/га калийных, до 0,13 т/га фосфорных;

3) одновременно с внесением удобрений — вспашка или боронование почвы.

Через 10–14 дней производят повторный отбор проб почв для микробиологического и химического анализа. В пробах определяются: количество нефтеокисляющих микроорганизмов; содержание удобрений (азота, калия, фосфора); кислотность почвы (рН).

В случае если рН в почве меньше 7, вносят дополнительное количество извести (до 2 т/га) с последующим боронованием или вспашкой почвы. Внесение извести проводят 3–4 раза в течение вегетационного периода с обязательным контролем рН среды.

Вторая стадия биологического этапа — посев многолетних растений. Для этого используют нефтеустойчивые виды, характерные для данной местности: на сильно обводненных участках сеется розог; на болотах — осока и пушица; на сухих участках — костер.

#### **24.4. Особенность рекультивации участков земель с разной степенью загрязнения**

В зависимости от содержания нефти в грунтах (от 100 до 250 г/кг и более) и степени обводнения участков рекомендуется проведение различных работ [12]. На обводненных территориях со степенью загрязнения больше 250 г/кг при невозможности откачки нефтяной жидкости почва обрабатывается торфом с удобрениями и оставляется на летний период

для активизации местной нефтеокисляющей микрофлоры и дальнейшего разложения нефти. В конце сезона грунт берется на анализ, при необходимости в следующем сезоне, в начале лета, в почву добавляются микрофлора и удобрения.

Обводненные территории с содержанием нефти от 100 до 250 г/кг обрабатываются торфом с микрофлорой с последующим фрезерованием и внесением удобрений; обводненные территории с содержанием нефти до 100 г/кг обрабатываются смесью торфа, удобрений и микрофлоры. В зависимости от места расположения подлежащих рекультивации земель, степени их загрязнения и состава почв предъявляются различные требования к качеству очищенных почв. Передача земель осуществляется согласно «Регламенту приемки земель, временно использованных при разведке, обустройстве и эксплуатации месторождений нефти и газа». По окончании вегетационного периода земли передаются владельцу в течение вегетационного периода, с июня по сентябрь, когда можно точно определить состояние почв и растительного покрова. Земли готовы к передаче при наличии следующих признаков: почвы и грунты не должны содержать нефтепродукты в количествах, превышающих данные, приведенные в табл. 24.1.

Таблица 24.1

### Требования к качеству рекультивируемых земель

Тип почв	Допустимая концентрация нефтепродуктов (%) на глубине	
	0–10 см	более 10 см
Органогенные (торф, лесная подстилка)	8	5
Пески, супеси, суглинки	2	1
Органические и минеральные	4	2

Площадь покрытия растительностью рекультивируемого участка с уклоном до 10° должна быть не менее 40 %, а на участках более крутых склонов — не менее 60 %.

---

---

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

---

---

1. Абдрахманов, Т. А. Роль нефтеокисляющих бактерий при очистке нефтезагрязненных лугово-аллювиальных почв / Т. А. Абдрахманов, З. А. Жаббаров, А. Х. Вахабов, М. И. Мавлянова // Науч. журн. КубГУ [Электронный ресурс]. Краснодар : КубГУ, 2006. № 01 (17). С. 14–17. Режим доступа: <http://www.ej.kubagro.ru/2006/01/14/>
2. Алексеева, Т. П. Перспективы использования торфа для очистки нефтезагрязненных почв / Т. П. Алексеева, Т. Н. Бурмистрова, Н. Н. Терещенко и др. // Биотехнология. 2000. № 2. С. 58–64.
3. Амбарцумян, В. В. Экологическая безопасность автомобильного транспорта : учеб. пособие / В. В. Амбарцумян, В. Б. Носов, В. И. Тагасов, В. И. Сарбаев. М. : Научтехлитиздат, 1999. 207 с.
4. Андресон, Р. К. Использование биопрепаратов для очистки и рекультивации нефтезагрязненных почв / Р. К. Андресон, А. А. Калимуллин и др. // Нефтепромысловое дело. 1995. № 6. С. 24–26.
5. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов. Уфа : Гилем, 2000. 671 с.
6. Бадышева, К. М. Альтернативное сырье для производства парафиноцерезиновой композиции / К. М. Бадышева // Химия и технология топлив и масел. 1996. № 3.
7. Баширов, В. В. Техника и технология поэтапного удаления и переработки амбарных шламов / В. В. Баширов. М. : ВНИИОЭНГ, 1992.
8. Безуглая, Э. Ю. Чем дышит промышленный город / Э. Ю. Безуглая, Г. П. Расторгуева, И. В. Смирнова. Л. : Гидрометеиздат, 1991. 251 с.
9. Бекиров, С. А. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов / С. А. Бекиров. М. : Недра, 1980. 293 с.
10. Богатуров, С. А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации / С. А. Богатуров. М. : Химия, 1974. 439 с.

- 
11. Вержичинская С. В. Химия и технология нефти и газа : учеб. пособие / С. В. Вержичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Синицин. М. : Форум : ИНФРА-М, 2007. 400 с. (Профессиональное образование).
  12. Винокуров, М. Лечим раны планеты / М. Винокуров, В. Ляхова // Технадзор. 2010. № 10 (47). С. 48–49.
  13. Воронцов, В. Н. Открытые горные выработки в подготовительных работах при обустройстве нефтегазовых месторождений Среднего Приобья / В. Н. Воронцов. Сургут, 1999.
  14. Гаевик, Д. Т. Смазка оборудования на металлургических предприятиях / Д. Т. Гаевик. М. : б. и, 2000. 326 с.
  15. Глаголева, О. Ф. Технология переработки нефти. Первичная переработка / О. Ф. Глаголева, В. М. Капустина. М. : Юнити, 2006. 298 с.
  16. Горлов, В. Д. Биолого-экологические критерии рекультивации земель и их эффективность / В. Д. Горлов, Т. Н. Бурмистрова, Н. Н. Терещенко // Почвоведение. 1984. № 10. С. 83–90.
  17. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2007 году» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1268&spetial=Y>
  18. Данилов, А. М. Классификация присадок и добавок к топливам / А. М. Данилов // Нефтепереработка и нефтехимия. 1997. № 6. С. 11–14.
  19. Данилов, А. М. Присадки к топливам. Разработка и применение в 1996–2000 гг. / А. М. Данилов // Химия и технология топлив и масел. 2002. № 6. С. 43–50.
  20. Дикунец, В. Рекультивация — стимул к самоочищению / В. Дикунец, О. Федоров, Л. Жегалина // Технадзор. 2010. № 10 (47). С. 40–43.
  21. Динков, В. А. Нефтяная промышленность вчера, сегодня, завтра / В. А. Динков. М. : ВНИИОЭНГ, 1988.
  22. Дияров, И. Н. Химия нефти / И. Н. Дияров. Л. : Химия, 1990. 239 с.

---

---

23. Добровольский. Технологии переработки отходов : учеб. пособие / И. П. Добровольский, Н. А. Плохих. Челябинск : Челябин. гос. ун-т, 2005. 219 с.

24. Добровольский, И. П. Процессы и аппараты защиты окружающей среды : учеб. пособие / И. П. Добровольский, Н. А. Плохих, Н. Т. Шеремет ; под ред. И. П. Добровольского. Челябинск : Челяб. гос. ун-т, 2007. 336 с.

25. Добровольский, И. П. Экологическая безопасность : монография / И. П. Добровольский, О. В. Васильев, Н. Т. Шеремет. Челябинск : Челяб. гос. ун-т, 2009. 281 с.

26. Евдокимов, А. Ю. Смазочные материалы и проблемы экологии / А. Ю. Евдокимов. М. : Высш. шк., 1999.

27. Елашева, О. М. Асфальто-смолистые парафиновые отложения нефтедобывающих регионов России — альтернативное сырье для производства парафино-церезиновых композиций и битумов / О. М. Елашева, Л. Н. Баландин // Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения : материалы конф. Ч. 1. Уфа, 1996.

28. Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение / А. К. Запольский, А. А. Баран. Л. : Химия, 1987. 203 с.

29. Инженерная экология и экологический менеджмент : учебник / под ред. Н. И. Иванова, И. Ф. Фадина. М. : Логос, 2002. 527 с.

30. Казакова, Л. П. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Л. П. Казакова, С. Э. Крейн. М. : Химия, 1978. 320 с.

31. Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. М. : Техника, 2001. 383 с.

32. Кельдышев, В. А. Использование и контроль качества нефтепродуктов : учеб. пособие / В. А. Кельдышев. Челябинск : Челяб. гос. агроинж. акад., 2004. 115 с.

33. Киреева, Н. А. Микробиологические процессы в нефтезагрязненных почвах / Н. А. Киреева. Уфа : Башк. гос. ун-т, 1994. 171 с.

- 
34. Крупинин, Н. Я. Состояние окружающей среды и природных ресурсов в Нижневартовском районе. 1996. Отчет : ежегодник / Н. Я. Крупинин, В. В. Деменцев и др. Нижневартовск : Ком. по охране окружающей среды Ханты-Мансийского АО, 1997. 72 с.
35. Кузьмин, С. Перерабатываем, а не закапываем! / С. Кузьмин // Технадзор. 2010. № 10 (47). С. 44–45.
36. Лавренов, А. Н. Пути решения проблемы обезвреживания и утилизации отходов в больших городах / А. Н. Лавренов, В. А. Беляев, С. М. Манин // Проблемы больших городов. Вып. 15.1. М. : МГЦМТИ, 1985. С. 24–26.
37. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза : учеб. для хим.-технол. спец. вузов. М. : Химия, 1988. 587 с.
38. Леффер, У. Л. Переработка нефти / У. Л. Леффер. М. : Олимп-Бизнес, 2003. 223 с.
39. Лукин, В. Д. Регенерация адсорбентов / В. Д. Лукин, И. С. Анцыпович. Л. : Химия, 1983. 215 с.
40. Мазур, И. И. Инженерная экология: Общ. курс : в 2 т. / И. И. Мазур, О. И. Молдаванов, В. Н. Шишов ; под ред. И. И. Мазур. М. : Высш. шк., 1996.
41. Малышкин, М. Многоступенчатая биоочистка / М. Малышкин, М. Пашкевич // Технадзор. 2010. № 10 (47). С. 56–58.
42. Мановян, А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа : учеб. пособие для вузов / А. К. Мановян. 2-е изд. М. : Химия, 2001. 565 с.
43. Минигазимов, Н. С. Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов / Н. С. Минигазимов, В. А. Расветалов, Х. Н. Зайнуллин. Уфа : Экология, 1999. 299 с.
44. Митусова, Т. Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним / Т. Н. Митусова, Е. В. Полина, М. В. Калинина. М. : Техника, 2002. 64 с.
45. Мстиславская, Л. П. Основы нефтегазового производства : учеб. пособие / Л. П. Мстиславская, М. Ф. Павлович, В. П. Филиппов. М. : Нефть и газ, 2008. 276 с.

---

---

46. Назаров, В. Д. Водоснабжение в нефтедобыче : учеб. пособие / В. Д. Назаров, Л. М. Гурвич, А. А. Русакович. Уфа : Виртуал, 2003. 502 с.

47. Оборин, А. А. Самоочищение и рекультивация нефтезагрязненных почв Предуралья и Западной Сибири / А. А. Оборин, И. Г. Калачникова, Т. А. Масливец и др. // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем : сб. науч. тр. М. : Наука, 1988.

48. Огнев, И. А. Черные годы черного золота / И. А. Огнев // ЭКО. Всерос. экон. журн. 2009. № 5. С. 93–111.

49. Орлов, Д. С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении : учеб. пособие / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, И. Н. Лозановская. М. : Высш. шк., 2002. 333 с.

50. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / под ред. Ю. И. Дытнерского. М. : Химия, 1991. 496 с.

51. Охрана ландшафтов : толковый слов. / ред. Т. А. Ольсевич. М. : Прогресс, 1982. 271 с.

52. Пальгунов, П. П. Обработка не утилизируемых нефтесодержащих отходов предприятий больших городов / П. П. Пальгунов и др. М., 1989. 234 с.

53. Роев, Г. А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / Г. А. Роев, В. А. Юфин. М. : Недра, 1987. 221 с.

54. Рудин, М. Г. Краткий справочник нефтепереработчика / М. Г. Рудин, А. Е. Драбкин. Л. : Химия, 1980. 328 с.

55. Сироткина, Е. Е. Применение ультрадисперсных оксидных адсорбентов для очистки нефтесодержащих сточных вод / Е. Е. Сироткина, В. Г. Иванов, Е. А. Глазкова и др. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 2.

56. Сметанин, В. Л. Обработка нефтешламов : тез. докл. XXVII науч.-техн. конф. Перм. политехн. ин-та: в 2 ч. Ч. 2 / В. Л. Сметанин, З. В. Казначеева. Пермь, 1991.

57. Танатаров, М. А. Опыт утилизации нефтешламов ЛПДС «Черкаassy» / М. А. Танатаров // Промышленные

---

---

и бытовые отходы. Проблемы и решения : материалы конф. : в 2 ч. Ч. 1. Уфа, 1996.

58. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение : справочник / под ред. Н. Г. Пучкова. М. : Химия, 1971.

59. Фукс, И. Г. Пластические смазки / И. Г. Фукс. М. : Высш. шк., 2002.

60. Хретинин, И. «Опасный возраст» трубопроводов / И. Хретинин // Технадзор. 2010. № 10 (47). С. 26–27.

61. Челищев, Н. Ф. Цеолиты — новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Бернштейн, В. И. Володин. М. : Недра, 1987. 169 с.

62. Черножуков, Н. И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н. И. Черножуков. М., 2006.

63. Школьников, В. М. Топливо, смазочные материалы и технологические жидкости / В. М. Школьников. М. : Высш. шк., 1998.

64. Экологическая химия: основы и концепции / ред. Ф. Корте ; пер. с нем. В. В. Соболя под ред. Н. Б. Градовой. М. : Мир, 1997. 395 с.

65. Экология, охрана природы, экологическая безопасность / под ред. А. Н. Никитина, С. А. Степанова. М. : МНЭПУ : Новь, 2000. 641 с.

66. Энглин, Б. А. Применение жидких топлив при низких температурах / Б. А. Энглин. М. : Химия, 1980. 207 с.

67. Юфит, С. С. Яды вокруг нас: Вызов человечеству / С. С. Юфит. М. : Классик Стиль, 2002. 213 с.

*Научное издание*

БАРХАТОВ Виктор Иванович  
ДОБРОВОЛЬСКИЙ Иван Поликарпович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ  
И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ**

*Монография*

Редактор *И. Н. Козырева*  
Верстка *И. А. Батаниной*

Подписано в печать 18.03.13.  
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.  
Усл. печ. л. 18,9. Уч-изд. л. 17,8.  
Тираж 300 экз. Заказ 45.  
Цена договорная

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»  
454001 Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Издательство Челябинского государственного университета  
454021 Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 57б