

Химия и технология топлив и масел

1 (587) '2015

Научно-технический журнал
Издается с 1956 года
Выходит один раз в два месяца

Свидетельство о регистрации
№ 01441.
Выдано 4 августа 1992 г.
Министерством печати
и информации
Российской Федерации

Издается в США фирмой
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Английская версия включена в ведущие
мировые реферативные базы данных

Главный редактор
А. И. Владимиров – к.т.н., проф.

Зам. главного редактора
Б. П. Туманян – д.т.н., проф.

Редакционная коллегия
И. Б. Грудников – д.т.н., проф.
Ю. Л. Ищук – д.т.н., проф. (Украина)
И. П. Карлин – д.х.н., проф.
В. Л. Лашхи – д.т.н., проф.
А. Лукса – д.т.н., проф. (Польша)
А. М. Мазгаров – д.т.н., проф.
Е. Д. Радченко – д.т.н., проф.
В. А. Рябов – Генеральный
директор Ассоциации
нефтепереработчиков России
Е. П. Серегин – д.т.н., проф.

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

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

Содержание

ТЕХНОЛОГИИ

- И. М. Колесников, Е. В. Иванов, П. А. Гуцин, И. М. Колесников, Айюба Салиху, С. И. Колесников, О. Б. Чернова.* 5
Закономерности функционирования установок риформинга с разным распределением катализатора в реакторах.
Параметрические уравнения для расчета октанового числа риформата

ХИММОТОЛОГИЯ

- Ся Яньцю, Вэнь Чженьчжун, Фэн Синь.* 9
Трибологические характеристики комплексной литиево-кальциевой смазки

НЕФТЕХИМИЯ

- О. М. Горелова, Л. Ф. Комарова.* 14
Ректификация продуктов пиролиза прямогонных бензинов с целью получения сырья для синтеза нефтеполимерных смол

ИССЛЕДОВАНИЯ

- Е. С. Охотникова, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Л. В. Федонина, Г. В. Романов.* 19
Особенности совместимости высоковязких нефтей

- Чжао Фацзунь, Лиу Юнцзянь, Чжао Синь, Тань Лунгжи, Гэн Чжиган.* 23
Особенности и механизм извлечения тяжелых нефтей с помощью растворителя

- Лу Яньцзунь, Ян Чжаочжун, Ли Сяоган, Хань Цзиньсуань, Цзи Гофа.* 27
Сложности проведения и методы оптимизации гидроразрыва глубокозалегающих угольных пластов в Китае

- Го Пин, Пэн Сун, Цзянь Тунвэнь, Ду Цзяньфэнь.* 32
Экспериментальное исследование применения заводнения в карстовых газоконденсатных пластах

- Ли Хой, Ван Ян, Ван Цзуань, Ло Чжунмин.* 38
Разработка бурового раствора с высокой устойчивостью к кальцию и солям

- Ло Чжифэн, Хоу Бохэн, Лю Пинли, Ван Чжэнку, Ли Няньинь.* 41
Моделирование проникновения кислоты в трещиноватый карбонатный коллектор с учетом влияния CO₂ при проведении кислотного гидроразрыва пласта

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- Е. В. Зайцев.* 48
Применение лазерной криоскопической видеомиллисометрии при измерениях температурной депрессии в нефтепродуктах

ЭКОЛОГИЯ

- Ю Ли, Чень Юхой, Хе Фан.* 53
Каталитическое сверхкритическое водное окисление нефтезагрязненных стоков

- Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин, М. П. Соколов.* 56
Утилизация отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей мембранными методами

ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

- Д. Р. Исаков, Д. К. Нургалиев, Д. А. Шапошников,
Р. И. Хафизов, А. А. Мазитова.* 59
Роль фазовой и кинетической моделей при моделировании
внутрипластового горения
- А. И. Никифоров, Т. Р. Закиров, Г. А. Никифоров.* 63
Модель полимердисперсного воздействия на нефтяные залежи
- Ю. В. Лысогорский, Р. М. Аминова.* 67
Квантовохимическое исследование механизмов
взаимодействия циклогексилфенилсульфида с водой

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

- Г. П. Каюкова, В. П. Морозов, Р. Р. Исламова, Ф. Ф. Носова,
И. Н. Плотникова, С. М. Петров, А. В. Вахин.* 69
Состав нефтей карбонатных коллекторов в зонах современных
и древних водонефтяных контактов

ТЕПЛОВЫЕ МЕТОДЫ ДОБЫЧИ

- Д. М. Кузина, Д. К. Нургалиев, В. П. Морозов,
А. А. Ескин, Э. В. Утемов.* 75
Изменение магнитных свойств пород резервуара
в процессе внутрипластового горения нефти
- С. М. Петров, Я. И. И. Абделсалам, А. В. Вахин,
Л. Р. Байбекова, Г. П. Каюкова, Э. А. Каралин.* 79
Исследование реологических свойств продуктов
термической обработки битуминозной нефти
в присутствии породообразующих минералов

ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ

- М. А. Варфоломеев, А. Н. Грачев, А. А. Макаров, С. А. Забелкин,
В. Н. Емельяненко, Т. Р. Мусин, А. В. Герасимов, Д. К. Нургалиев.* 83
Термический анализ и калориметрия сгорания гидролизного
лигнина древесины и продуктов его пиролиза

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

1 (587) '2015

Head Editor

A. I. Vladimirov – Cand. Eng. Sci., prof.

Associate Editor

B. P. Tumanyan – Dr. Eng. Sci., prof.

Editorial Board

I. B. Grudnikov – Dr. Eng. Sci., prof.

Yu. L. Ishchuk – Dr. Eng. Sci., prof.
(Ukraine)

I. P. Karlin – Dr. Chem. Sci., prof.

V. L. Lashkhi – Dr. Eng. Sci., prof.

A. Luksa – Dr. Eng. Sci., prof. (Poland)

A. M. Mazgarov – Dr. Eng. Sci., prof.

E. D. Radchenko – Dr. Eng. Sci., prof.

V. A. Ryabov – Director General of the Oil Refiners and Petrochemists Association

E. P. Seregin – Dr. Eng. Sci., prof.

Редактор

Н. Н. Петрухина

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Адрес редакции:

119991,

ГСП-1, Москва, В-296,
Ленинский просп., 65.

РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина,
редакция «ХТТМ»

Телефон/факс: (499) 135-8875

e-mail: httm@list.ru

Формат 60 x 84 1/8.

Бумага мелованная и офсетная.

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 7.

Тираж 1000 экз.

Отпечатано ООО «Стринг»

E-mail: String_25@mail.ru

Contents

TECHNOLOGY

- I. M. Kolesnikov, E. V. Ivanov, P. A. Gushchin, I. M. Kolesnikov, Ayuba Salihu, S. I. Kolesnikov, and O. B. Chernova.* Mechanisms of Reforming Plant Functioning with Different Catalyst Distributions in Reactors. Parametric Equations for Calculating Octane Number of Reformed Products 5

CHEMMOTOLOGY

- Xin Yanqiu, Wen Zhenzhong, and Feng Xin.* Tribological Properties of Lithium-Calcium Complex Grease 9

PETROCHEMISTRY

- O. M. Gorelova and L. F. Komarova.* Fractionational Distillation of Straight-Run Gasoline Pyrolysis Products to Get Petropolymeric Resin Synthesis Feedstock 14

RESEARCH

- E. S. Okhotnikova, E. E. Barskaya, Yu. M. Ganeeva, T. N. Yusupova, L. V. Fedonina, and G. V. Romanov.* Characteristics of Compatibility of High-Viscosity Oils 19

- Zhao Fajun, Liu Yongjian, Zhao Xin, Tan Longri, and Geng Zhigang.* Characteristics and Mechanisms of Solvent Extraction of Heavy Oils from Porous Media 23

- Lu Yanjun, Yang Zhaozhong, Li Xiaogang, Han Jinxuan, and Ji Guofa.* Problems and Methods of Hydraulic Fracturing of Deep Coal-Bed Methane Reservoir in China 27

- Guo Ping, Peng Song, Jiang Tongwen, and Du Jianfen.* Experimental Studies on Water Flooding of Paleo-Cave Gas Condensate Reservoirs 32

- Li Hui, Wang Yan, Wang Juan, and Luo Zhongming.* Development and Performance of Drilling Muds with High Calcium and Salt Tolerance 38

- Luo Zhifeng, Hou Boheng, Liu Pingli, Wang Zhengku, Li Nianyin.* Leak-Off Model Taking Account of Effect of CO₂ in Acid Hydrofracking of Naturally Fractured Carbonate Reservoirs 41

METHODS OF ANALYSIS

- E. V. Zaitsev.* Application of Laser Cryoscopic Video Milliosmometry for Temperature Depression Measurements in Oil Products 48

ECOLOGY

- Yu Li, Chen Yihui, and He Fang.* Catalytic Supercritical Water Oxidation of Oily Wastewaters 53

- D. D. Fazullin, G. V. Marvin, and M. P. Sokolov.* Utilization of Waste Lubricating-Cooling Fluids by Membrane Methods 56

TECHNOLOGIES FOR RECOVERY OF HIGH-VISCOSITY CRUDE OILS AND NATURAL BITUMENS

MATHEMATICAL MODELING

*D. R. Isakov, D. K. Nurgaliev, D. A. Shaposhnikov,
R. I. Hafizov, and A. A. Mazitova.* 59
Role of Phase and Kinetic Models in Simulation of In-Situ Combustion

A. I. Nikiforov, T. R. Zakirov, and G. A. Nikiforov. 63
Model of Polymer Dispersing Action on Oil Reservoirs

Yu. V. Lysogorskii and R. M. Aminova. 67
Quantum-Chemical Study of Mechanisms of Reaction
of Cyclohexylphenyl Sulfide with Water

METHODS OF INVESTIGATION OF HIGH-VISCOSITY OILS

*G. P. Kayukova, V. P. Morozov, R. R. Islamova, F. F. Nosova,
I. N. Plotnikova, S. M. Petrov, and A. V. Vakhin.* 69
Composition of Oils of Carbonate Reservoirs in Current
and Ancient Water–Oil Contact Zones

THERMAL PRODUCTION METHODS

*D. M. Kuzina, D. K. Nurgaliev, V. P. Morozov,
A. A. Eskin, and E. V. Utemov.* 75
Change in Magnetic Properties of Reservoir Rocks
in In-Situ Oil Combustion Process

*S. M. Petrov, Ya. I. I. Abdelsalam, A. V. Vakhin,
L. R. Baibekova, G. P. Kayukova, and E. A. Karalin.* 79
Study of Rheological Properties of Products of Heat Treatment
of Asphaltic Oils In Presence of Rock-Forming Minerals

RENEWABLE FEEDSTOCK

*M. A. Varfolomeev, A. N. Grachev, A. A. Makarov,
S. A. Zabelkin, V. N. Emel'yanenko, T. R. Musin,
A. V. Gerasimov, and D. K. Nurgaliev.* 83
Thermal Analysis and Calorimetry of Combustion
of Hydrolyzed Wood Lignin and Products of Its Pyrolysis

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ УСТАНОВОК РИФОРМИНГА С РАЗНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКТОРАХ. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ОКТАНОВОГО ЧИСЛА РИФОРМАТА

И. М. Колесников, Е. В. Иванов, П. А. Гуцин, И. М. Колесников, Айюба Салиху, С. И. Колесников, О. Б. Чернова

РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина,

E-mail: kolesnim@yandex.ru

Представлены производственные данные о закономерностях работы блоков реакторов на установках риформинга. Выявлены закономерности изменения перепада температуры в реакторах с длительностью пробега реакторов и соотношением объемов катализатора в реакторах. Показано, что содержание n-парафинов в риформате согласуется с величиной перепада температуры в реакторах. Предложены параметрические уравнения для расчета октанового числа риформата при известных содержании в нем ароматических углеводородов и плотности.

Ключевые слова: риформинг, октановое число, катализатор, реактор, параметрические уравнения.

Industrial data on mechanisms of functioning of reforming plant reactor batteries are furnished. The patterns of temperature gradient variation in reactors with duration of reactor operation and volumetric ratio of catalysts in the reactors are discerned. It is shown that the n-paraffin content in the reformed products corresponds with the temperature gradient in the reactors. Parametric equations are proposed for calculating the octane number of the reformed products at known aromatic hydrocarbon content and density.

Key words: reforming, octane number, catalyst, reactor, parametric equations.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНОЙ ЛИТИЕВО-КАЛЬЦИЕВОЙ СМАЗКИ

Ся Яньцю, Вэнь Чжэньчжун, Фэн Синь

North China Electric Power University (Beijing, China),

E-mail: xiayanqiu@yahoo.com

На основе комплексной сверхщелочной сульфонаткальциевой и комплексной литиевой смазок получена литиево-кальциевая смазка. С использованием машины трения Optimol SRV сопоставлены трибологические характеристики комплексных литиево-кальциевой и сульфонаткальциевой смазок. Методом сканирующей электронной микроскопии получены изображения поверхностей износа. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определен химический состав поверхностей износа. Как показали результаты, новая комплексная литиево-кальциевая смазка обеспечивает меньший коэффициент трения и отличается высокими противоизносными свойствами, что обусловлено трибохимическими реакциями между компонентами смазки и поверхностью трения с образованием пленки, включающей CaSO_3 , CaCO_3 , CaO , соединения лития, бора.

Ключевые слова: литиево-кальциевая смазка, граничная смазка, трибологические свойства, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

The tribological properties of lithium-calcium complex grease based on superalkaline calcium sulfonate complex and lithium complex greases are investigated. The tribological properties of the latter greases are compared using an Optimol SRV reciprocating friction and wear tester. The morphologies of the worn surfaces are traced by a scanning electron microscope (SEM), and the chemical states of several typical elements on the worn surfaces are examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that the new grease has a low friction coefficient and a good wear-resisting ability. This is attributed mainly to tribochemical reactions between the grease components and the friction surface with formation of a film that includes CaSO_3 , CaCO_3 , CaO , compounds of lithium, boron, etc.

Key words: lithium-calcium grease, boundary lubrication, tribological properties, SEM, XPS.

РЕКТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

О. М. Горелова, Л. Ф. Комарова

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,

E-mail: htie@mail.ru

Представлены результаты исследования ректификационного разделения пироконденсата пиролиза прямогонных бензинов с целью концентрирования непредельных углеводородов для синтеза нефтеполимерных смол. Определен фракционный и углеводородный состав жидкого продукта пиролиза. Ввиду присутствия в нем нестабильных при нагревании углеводородов оценено влияние ингибиторов полимеризации на процесс ректификации. Экспериментально изучено парожидкостное равновесие бинарных смесей, образованных компонентами пироконденсата, создана математическая модель фазового пространства жидкость–пар. Предложена принципиальная технологическая схема ректификации пироконденсата, позволяющая выделить в дистиллят компоненты для синтеза светлых нефтеполимерных смол — стирол, метилстиролы, винилтолуолы. Определены параметры работы ректификационной колонны периодического действия.

Ключевые слова: пироконденсат, пиролиз, стирол, дициклопентадиен, инден, нефтеполимерная смола, ректификация.

The results of investigation of fractional distillation of straight-run gasoline pyrolysis pyrocondensate to concentrate unsaturated hydrocarbons for petropolymeric resin synthesis are reported. The fractional and hydrocarbon composition of the liquid pyrolysis product is determined. Because of the presence of thermally unstable hydrocarbons in it, the effect of polymerization inhibitors on the fractionation process is evaluated. The vapor-liquid equilibrium of the binary mixtures formed by the pyrocondensate components is studied experimentally and a mathematical model of the liquid-vapor phase space is built. A process flow diagram is proposed for pyrocondensate fractionation, which allows separation of the components into the distillate for synthesizing light petropolymeric resins, such as styrene, methylstyrenes, vinyl toluenes, etc. The parameters of the batch-operating distillation tower are determined.

Key words: pyrocondensate, pyrolysis, styrene, dicyclopentadiene, indene, petropolymeric resin, fractional distillation.

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТИМОСТИ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

Е. С. Охотникова^{1,2}, Е. Е. Барская^{1,2}, Ю. М. Ганеева^{1,2}, Т. Н. Юсупова^{1,2}, Л. В. Федонина¹, Г. В. Романов^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук,

²Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: okhotnikova@iopc.ru

Изучены физико-химические свойства (плотность, вязкость и устойчивость к выпадению асфальтенов) смесей высоковязкой нефти из пермских отложений (Ашальчинское месторождение) с карбоновой нефтью Ямашинского месторождения (Татарстан). Показано, что при смешении высоковязких нефтей могут протекать различные процессы структурообразования, сопровождающиеся неаддитивными изменениями плотности, вязкости и устойчивости. Определен концентрационный интервал содержания в смеси карбоновой нефти, при котором достигаются максимальная седиментационная устойчивость, минимальные плотность и вязкость смеси. Установлено неаддитивное изменение содержания асфальтенов в смесях.

Ключевые слова: смешение нефтей, совместимость нефтей, переструктурирование нефтяных систем, устойчивость к выпадению асфальтенов.

The physicochemical properties (density, viscosity, and precipitation resistance of asphaltenes) of blends of high-viscosity oils from Permian deposits (Ashal'cha field) with Carboniferous oils from the Yamashi field (Tatarstan) are studied. It is demonstrated that when high-viscosity crude oils are blended, various structure formation processes may occur, accompanied by nonadditive changes of density, viscosity, and stability. The concentration range of the Carboniferous oil content in the blend, in which the maximum sedimentation resistance and minimum density and viscosity of the blend are attained, is determined. It is shown that the change in asphaltene content in the blends is nonadditive.

Key words: blending of oils, compatibility of oils, restructuring of oil systems, precipitation resistance of asphaltenes.

ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ С ПОМОЩЬЮ РАСТВОРИТЕЛЯ

Чжао Фацзунь¹, Лиу Юнцзянь¹, Чжао Синь², Тань Лунгжи², Гэн Чжиган¹

¹Northeast Petroleum University (Daqing, Heilongjiang, China),

²Research Institute of Exploration and Development, PetroChina,

Daqing Oilfield Company, (Daqing, Heilongjiang, China)

E-mail: fajzhao@126.com

Проанализированы особенности и механизм извлечения тяжелой нефти пропаном применительно к участку Цзянь 37 месторождения Дацинь (Китай), характеризующемуся небольшой глубиной залегания, очень малой толщиной нефтеносного горизонта, низкой проницаемостью и высокой вязкостью нефти. В экспериментах в бомбе PVT получены зависимости плотности, вязкости нефти и растворимости в ней пропана от давления. Методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии показано, что в процессе извлечения пропаном состав нефти изменяется: возрастает содержание легких компонентов и снижается содержание тяжелых вследствие частичной деасфальтизации.

Ключевые слова: тяжелая нефть, VAPEX, растворитель, экстракция, поровая среда.

The characteristics and mechanisms of extraction with propane of heavy oils from the porous medium of the Jiang 37 Block, Daqing Oilfield (China), which is characterized by shallow depth of oil occurrence, thin oil-bearing stratum, poor permeability, and high oil viscosity, are analyzed. The results show that propane has a strong heavy oil extraction capacity and that the propane solubility in the oil and the oil density and viscosity depend on pressure. It is shown by gas chromatography and IR spectroscopy that the oil composition changes in the propane extraction process: light components increase and heavy components decrease due to deasphalting.

Key words: heavy oil, VAPEX (Vapor Extraction), solvent, extraction, porous medium.

СЛОЖНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ И МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ГИДРОРАЗРЫВА ГЛУБОКОЗАЛЕГАЮЩИХ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ В КИТАЕ

Лу Яньцзунь, Ян Чжаочжун, Ли Сяоган, Хань Цзиньсуань, Цзи Гофа

Southwest Petroleum University (Chengdu, China)

E-mail: swpulh@qq.com

В Китае геологические запасы метана угольных пластов, расположенные на глубине около 2000 м, оцениваются в 36,81 трлн м³, по этому показателю Китай занимает третье место в мире. Ресурсы на глубине свыше 1000 м составляют 61,2% всех ресурсов. По сравнению с разрабатываемыми в настоящее время неглубоко залегающими угольными пластами, глубокозалегающие пласты характеризуются более сложными геомеханическими свойствами: высокими внутренним напряжением пласта, температурой, давлением карстовой воды и др. Поэтому работы по гидроразрыву глубокозалегающих угольных пластов сопряжены со сложностями, нехарактерными для неглубоких пластов. В этой связи, для разработки технологий

разрыва глубокозалегающих пластов необходимо исследовать типы проппантов, жидкости для гидроразрыва, обеспечивающие технологии и др. на основе результатов гидроразрыва неглубоко залегающих пластов.

Ключевые слова: глубокозалегающие угольные пласты, гидроразрыв, метан угольных пластов.

The geological coal-bed methane (CBM) resources buried within 2000 m depth in China is about 36.81 trillion m³ and rank third in the world. The resources lying at depths above 1000 m account for 61.2% of the total. Compared to the currently developed shallow coal beds, the deep ones have much more complex geoenvironmental characteristics, such as high in-situ stress, high temperature, high karst water pressure, strong mining disturbance, and so on. So fracturing stimulating measures for deep coal-bed methane (DCBM) is faced with a more difficult situation than with the shallow ones. In view of this, for developing deep bed fracturing technology, it is necessary to conduct research on proppant types, fracturing fluids, fracture enabling technology, etc. on the basis of shallow coal bed fracturing stimulation measures.

Key words: deep coal beds, coal-bed methane, hydraulic fracturing, China.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАВОДНЕНИЯ В КАРСТОВЫХ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ ПЛАСТАХ

Го Пин¹, Пэн Сун¹, Цзянь Тунвэнь², Ду Цзяньфэнь¹

¹Southwest Petroleum University (Chengdu, China),

²Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Tarim Oilfield Company (Korla, China),

E-mail: winter_melon@126.com

В западном Китае на территории бассейна реки Тарим в Ордовикских отложениях было открыто множество карстовых газоконденсатных пластов. Максимальный коэффициент извлечения газа и конденсата из таких пластов напрямую зависит от выбора стратегии разработки. Авторами было проведено девять серий экспериментов с использованием искусственных полноразмерных трещинно-кавернозных образцов породы с целью оценки коэффициента извлечения газа и конденсата при заводнении и работе пласта в режиме естественного истощения. Результаты показывают, что заводнение позволяет увеличить коэффициент извлечения конденсата. Общий коэффициент извлечения углеводородов при заводнении карстовых газоконденсатных пластов выше при давлениях, превышающих точку росы, что отличает данные пласты от обычных песчаников.

Ключевые слова: карстовые пласты, газоконденсат, заводнение, эксперимент на реальной модели пласта.

A multitude of karstic paleo-cave gas-condensate reservoirs have been discovered in recent years in the Ordovician formation in the Tarim Basin in West China. The maximum gas and condensate recoveries from these reservoirs depend directly on the choice of the development approach. Nine sets of experiments using artificial full-diameter fractured-cavernous cores have been performed to evaluate hydrocarbon recovery under conditions of water flooding and natural depletion. The results suggest that water flooding is more efficient in enhancing condensate recovery. It is found that the overall hydrocarbon recovery by water flooding of karstic paleo-cave gas-condensate reservoir is higher at higher pressures above dew point, which distinguishes these reservoirs from the usual sandstone gas-condensate reservoirs.

Key words: karstic paleo-cave reservoir, gas condensate, water flooding, physical reservoir simulation experiment, enhancement of condensate recovery.

РАЗРАБОТКА БУРОВОГО РАСТВОРА С ВЫСОКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К КАЛЬЦИЮ И СОЛЯМ

Ли Хой¹, Ван Ян², Ван Цзуань³, Ло Чжунмин³

¹Chang'an University (Xi'an China),

²Chengdu University of Technology (Chengdu, China),

³Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Chuanqing Oilfield Company (Chengdu, China),

E-mail: wangyanwangwang@126.com

При бурении сложных ярусов, состоящих из ангидрита и солей, традиционные буровые растворы быстро загрязняются солями. В настоящей работе предложен буровой раствор на водной основе с высокой устойчивостью к солям CaCl_2 и NaCl . Для предложенного бурового раствора оценены реологические свойства, ингибирующая способность, термостойкость, солестойкость, устойчивость к кальцию и способность выносить твердую фазу. Как показали результаты, эксплуатационные свойства раствора не изменяются в процессе работы, раствор отличается высокой устойчивостью к загрязнению.

Ключевые слова: буровой раствор на водной основе, солестойкость, ангидрит, реологические свойства.

When complex formations consisting of anhydrite and salt are drilled, conventional drilling fluid gets readily polluted by anhydrite and salt, leading to reduced fluid performance and increased fluid loss and viscosity, and even to accidents. In this work, a water-based drilling fluid system with high calcium and salt tolerance has been developed and its rheological properties, circulating capacity, heat resistance, salt tolerance, calcium tolerance, and solid phase endurance have been evaluated. The results show that the performance of this fluid system is stable and its ability to resist pollution is high.

Key words: water-based drilling fluid, calcium tolerance, anhydrite, salt tolerance, rheological properties, unsaturated saltwater, viscosity reduction.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ КИСЛОТЫ В ТРЕЩИНОВАТЫЙ КАРБОНАТНЫЙ КОЛЛЕКТОР С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ CO_2 ПРИ ПРОВЕДЕНИИ КИСЛОТНОГО ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА

Ло Чжифэн¹, Хоу Бохэн¹, Лю Пинли¹, Ван Чжэнку², Ли Нянбинь¹

¹Southwest Petroleum University (Chengdu, China),

²Chongqing University of Science and Technology (Chongqing, China),

E-mail: wangzhengkuwang@126.com

Разработана трехфазная (нефть, газ, кислота) модель проникновения кислоты при кислотном гидроразрыве пласта (ГРП), которая учитывает растворение породы кислотой, изменение ширины природных трещин и влияние CO_2 . Модель позволяет точно описывать характеристики проникновения кислоты при проведении кислотных ГРП в трещиноватых карбонатных коллекторах. Результаты исследования показывают, что существует большая разница в механизме проникновения кислоты в коллекторы с трещинной и поровой проницаемостью. Кислота проникает глубоко в пласт, в основном по природным трещинам и только затем по микротрещинам и по матрице. В более широких природных трещинах кислота наиболее интенсивно реагирует с породой, что приводит к дальнейшему увеличению ширины природных трещин, возрастанию проницаемости, увеличивается количество поступающей в трещины кислоты, что ведет к еще более глубокому проникновению кислоты в пласт. Наличие CO_2 снижает скорость проникновения кислоты, которая тем ниже, чем выше концентрация CO_2 .

Ключевые слова: кислотный ГРП, трещиноватые пласты, карбонатный коллектор, искусственные трещины, диоксид углерода.

Carbonate reservoirs are generally highly heterogeneous and fractured. In acid hydrofracking, acid leak-off (infiltration) is particularly serious, which reduces acid efficiency and limits fracture length. As a result, favorable reservoir away from the wellbore may fail to be connected, leading to poor results after acid hydrofracking. In this work, a three-phase (oil–gas–acid) model of acid leak-off (infiltration) in acid hydrofracking of reservoir, which takes account of rock dissolution by acid, change in width of natural fractures, and effect of CO₂, has been developed and a numerical calculation method has been given. The model allows precise description of the characteristics of acid leak-off in acid-fractured carbonate reservoirs. The results show that the mechanism of acid infiltration into fractured and porous (permeable) reservoirs differs widely. The acid penetrates deep into the reservoir essentially via natural fractures and only thereafter does it permeate through microfissures and matrix. In wide fractures the acid reacts most vigorously with the rock, leading to further widening of natural fractures and increased infiltration of the acid into the fractures, which causes deeper penetration of the acid into the fractures. CO₂ reduces the acid leak-off rate, which is less, the higher the CO₂ concentration.

Key words: acid leak-off, acid hydrofracking, fractured reservoirs, carbonate reservoir, acid-rock reaction, man-made fractures, carbon dioxide.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ КРИОСКОПИЧЕСКОЙ ВИДЕОМИЛЛИОСМОМЕТРИИ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПРЕССИИ В НЕФТЕПРОДУКТАХ

Е. В. Зайцев

Институт химической физики РАН,

E-mail: euzaytsev@mail.ru

Описывается создание на известной платформе МТ-2 прибора, способного поддерживать динамические наблюдения и регистрацию кинетики физико-химических процессов при криоскопической осмометрии нефтяных сред и продуктов нефтепереработки в автоматическом режиме. Изменения конструкции МТ-2 сводятся, в общих чертах, к вводу лазерного источника, видеографической системы спекл-регистрации, платы оцифровки сигнала спекл-регистрации, модуля управления шаговыми двигателями и управляемой им реконструируемой микромеханики, которая по подаваемым от ЭВМ сигналам, характер которых регулируется специально написанным программным обеспечением, изменяет ход аналитической головки. В результате переработки МТ-2 с цифровой спекл-регистрацией, лазерным модулем и микрокамерой позволяет: определять переход к необратимой агрегации асфальтенов, характеризующийся их отложением на стенках измерительной ванны (после десорбирования смол); классифицировать нефти в режиме реального времени методами спекл-морфометрии; наблюдать и идентифицировать эмульсионные свойства нефти, включая формирование «ватерпансных» включений и коацерватных капель; производить реологический эксперимент с падающей каплей при термографическом контроле; осуществлять реогониометрические наблюдения при вращении измерителя или тонкой кюветы; наблюдать волнообразные возмущения на поверхности среды при падении капель с запаздывающей релаксацией (диссипацией) из-за вязкоупругих свойств.

Ключевые слова: криоскопическая осмометрия, видеомиллиосмометрия, реология, морфометрия, спекл-текстуры, топология.

Building on the known platform of MT-2 type of device, which is capable of supporting dynamic observations and recording of kinetics of physicochemical processes for automatic cryoscopic examination of oil mediums and oil refining products, is described. Modification of the MT-2 design leads, in general outlines, to introduction of a laser source, a videographic speckle-recording system, a speckle-recording signal digitization board, and a stepper motor control module and improved micromechanics controlled by it, which by computer-delivered signals, the pattern of which is controlled by a specially developed software, changes the course of the analytical head. As a result of modification, MT-2 with digital speckle recording, laser module, and microchamber allows: determination of the transition to irreversible aggregation of asphaltenes, which is characterized by their deposition on the walls of the measuring bath (after desorption of resins); real-time classification of oil by speckle morphometry; observation and identification of emulsifying properties of oil, including formation of

water pans inclusions and coacervate drops; conduct of rheological experiment with falling drop under thermographic control; rheogoniometric observations with rotation of the measuring device or a thin cuvette; observation of wavy perturbations on the surface of the medium due to falling of drops with delayed relaxation (dissipation) because of viscoelastic properties.

Key words: cryoscopic examination, video milliosmometry, rheology, morphometry, speckle textures, topology.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ ВОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОКОВ

Ю Ли¹, Чень Юхой¹, Хе Фан²

¹Chongqing University of Science and Technology (Chongqing, China),

²Research & Development Center of Herb's Resources Corp. (Chongqing, China)

E-mail: cheniyihui2013@hotmail.com

Исследована применимость технологии каталитического сверхкритического водного окисления для очистки нефтезагрязненных сточных вод. Оценено влияние температуры, продолжительности реакции, избытка окислителя на степень очистки воды. Использование солей меди, кобальта и марганца в качестве катализатора способствует увеличению скорости реакции и обеспечивает удовлетворительную степень очистки воды уже при температуре 380°C. В присутствии Cu^{2+} достигается уменьшение химической потребности в кислороде более чем на 90%. В целом, каталитическое сверхкритическое окисление является очень эффективной технологией очистки нефтезагрязненных стоков от органических соединений.

Ключевые слова: каталитическое сверхкритическое водное окисление, нефтезагрязненные стоки, химическая потребность в кислороде, гомогенный катализатор.

The suitability of catalytic supercritical water oxidation (CSWO) technology for oily wastewater treatment is investigated. The effect of temperature, reaction time, oxygen excess, etc. on water cleaning degree is evaluated. Use of Cu^{2+} , Mn^{2+} , and Co^{2+} salts as catalysts accelerates reaction and ensures a satisfactory level of water cleaning at as low a temperature as 380°C. The chemical oxygen demand (COD) decreases by more than 90% in the presence of Cu^{2+} , Mn^{2+} and Co^{2+} are also fairly effective wastewater treatment catalysts. On the whole, CSWO is a highly effective process for removing organic compounds from oily wastewaters.

Key words: catalytic supercritical water oxidation, oily wastewater, chemical oxygen demand, homogeneous catalyst.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин, М. П. Соколов

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

E-mail: denr3@yandex.ru

Проведены исследования утилизации предварительно очищенных отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) мембранными методами, по результатам экспериментов предложена технологическая схема утилизации СОЖ. Технологическая схема предполагает следующие стадии очистки: коалесценция, адсорбция, ультрафильтрация, нанофильтрация и ионный обмен. Первая стадия предназначена для предварительной очистки СОЖ от нефтепродуктов и взвешенных веществ путем тонкослойной коалесценции на полимерных пластинах. На стадии ультрафильтрации осуществляется очистка от нефтепродуктов, ПАВ и взвешенных веществ с использованием композиционного угольного сорбента. Полное удаление нефтепродуктов, ПАВ, жиров и снижение минерализации воды достигается с использованием рулонных мембранных элементов ультрафильтрации и нанофильтрации; нанофильтрат очищается

от тяжелых металлов ионообменными мембранами. Очищенная вода после последней стадии удовлетворяет требованиям к сбросу в систему канализации. Общая степень очистки от взвешенных веществ, нефтепродуктов, ПАВ, жиров на выходе составляет 99%.

Ключевые слова: сточные воды, эмульсия, мембрана, фильтрация, смазочно-охлаждающие жидкости.

Utilization of waste lubricating-cooling fluids (LCF) preliminarily cleaned by membrane methods is investigated and, based on the investigation results, an LCF utilization scheme is proposed. The scheme includes the following cleaning stages: coalescence, adsorption, ultrafiltration, nanofiltration, and ion exchange. The first stage is intended for preliminary cleaning of LCF from oil products and suspended matters by thin-layer coalescence on polymer plates. In the ultrafiltration stage, cleaning from oil products, surfactants, and suspended matters is done by using composite carbon sorbent. Oil products, surfactants, fats, etc. are removed completely and the mineral content of water is reduced by using roll ultra- and nanofiltration membrane elements, and the nanofiltrate is cleaned from heavy metals by ion-exchange membranes. The cleaned water after the last stage meets the standards of effluent discharge into the drainage system. The overall degree of cleaning from suspended matters, oil products, surfactants, fats, etc. at the outlet is 99%.

Key words: wastewaters, emulsion, membrane, filtration, lubricating-cooling fluids.

РОЛЬ ФАЗОВОЙ И КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЕЙ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ВНУТРИПЛАСТОВОГО ГОРЕНИЯ

Д. Р. Исаков¹, Д. К. Нурғалиев¹, Д. А. Шапошников¹, Р. И. Хафизов^{1,2}, А. А. Мазитова¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,

²Альметьевский государственный нефтяной институт,

E-mail: isakovdr@gmail.com

На основе обзора зарубежных публикаций последних лет рассматриваются особенности моделирования внутрипластового горения высоковязких нефтей и природных битумов. Особое внимание уделено фазовой и кинетической моделям, также рассмотрены различия при горении тяжелых и легких нефтей. Сформулированы подходы и описаны важные моменты, на которые необходимо обратить внимание при составлении моделей.

Ключевые слова: внутрипластовое горение, тяжелая нефть, фазовая модель, псевдокомпоненты, кинетическая модель.

Based on a review of recent foreign publications, the special features of simulation of in-situ combustion of high-viscosity oils and native asphalts are examined. Special attention is focused on phase and kinetic models, and differences in combustion of heavy and light oils are studied. Approaches are formulated, and the important factors, to which attention must be turned for building the models, are described.

Key words: in-situ combustion, heavy oil, phase model, pseudocomponents, kinetic model.

МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРДИСПЕРСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА НЕФТЯНЫЕ ЗАЛЕЖИ

А. И. Никифоров¹, Т. Р. Закиров², Г. А. Никифоров¹

¹Институт механики и машиностроения КазНЦ РАН,

²Казанский (Приволжский) федеральный университет,

E-mail: ai_nikifor@yahoo.com

Представлена новая математическая модель вытеснения нефти водой из пластов с применением полимердисперсных систем. В основу положена классическая модель двухфазной фильтрации — модель Баклея — Леверетта. Замыкающие соотношения получены с

использованием функций распределения пор и частиц по размерам. В модели учитываются такие эффекты, как сужение и блокирование поровых каналов при движении по ним полимерных частиц, а также процессы массообмена.

Ключевые слова: фильтрация, полимер, дисперсные частицы, функция распределения пор по размерам, функция распределения частиц по размерам.

A new mathematical model of oil displacement with water from reservoirs using polymer disperse systems is presented. It is based on classical two-phase filtration model, namely, the Buckley–Leverett model. Closing relationships are obtained by using sizewise pore and particle distribution function. In the model account is taken of such effects as narrowing and blocking of pore channels due to movement of polymer particles through it as well as of mass exchange processes.

Key words: reservoir, filtration, polymer, disperse particles, sizewise pore distribution function, sizewise particle distribution function.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛФЕНИЛСУЛЬФИДА С ВОДОЙ

Ю. В. Лысогорский, Р. М. Аминова

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

E-mail: yura.lysogorskii@gmail.com

Рассмотрены некоторые возможные реакции циклогексилфенилсульфида с водой. Циклогексилфенилсульфид был выбран в качестве модельного соединения тяжелых нефтей. Проведены квантовохимические вычисления разницы энергии продуктов и реагентов, энергетического барьера реакций, получена температурная зависимость изменения энергии Гиббса. Установлено, что данные, полученные методом теории функционала плотности, согласуются с экспериментальными данными и могут быть использованы для дальнейшего детального изучения механизмов реакций аквагермолиза, в том числе каталитических эффектов.

Ключевые слова: аквагермолиз, тяжелая нефть, теория функционала плотности.

Some possible reactions of cyclohexylphenyl sulfide with water are examined. Cyclohexylphenyl sulfide was chosen as a model compound of heavy oils. Quantum-chemical calculations of the difference in the energy of the products and reagents and the energy barrier of the reactions are performed and the temperature dependence of the Gibbs energy variation is determined. It is shown that the data obtained using the theory of density functional agree with the experimental data and could be used for more detailed study of the mechanisms of aquathermolysis reactions, including catalytic effects.

Key words: aquathermolysis, heavy oil, theory of density functional, Gibbs energy.

СОСТАВ НЕФТЕЙ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ В ЗОНАХ СОВРЕМЕННЫХ И ДРЕВНИХ ВОДОНЕФТЯНЫХ КОНТАКТОВ

Г. П. Каюкова^{1,2}, В. П. Морозов², Р. Р. Исламова², Ф. Ф. Носова², И. Н. Плотникова², С. М. Петров², А. В. Вахин²

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук,

²Казанский (Приволжский) федеральный университет,

E-mail: kayukova@iopc.ru

С применением комплекса физико-химических методов: элементного анализа, жидкостно-адсорбционной хроматографии, газовой хроматографии, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЭПР выявлены различия в составе тяжелой нефти из зон древних и современных водонефтяных контактов (ВНК) и продуктивных пластов карбонатных коллекторов отложений башкирского и

турнейского ярусов территории Татарстана. Прямая связь состава углеводородов с вторичными изменениями коллекторов и их фильтрационно-емкостными свойствами отсутствует. В зонах древних ВНК, характеризующихся наличием продуктов биохимической деградации высокомолекулярных компонентов остаточной нефти, установлены признаки подтока легких углеводородов. Это дает основание полагать, что указанные зоны являются не только флюидоупорами, но и миграционными каналами для межпластовых перетоков углеводородов при формировании и разработке нефтяных залежей.

Ключевые слова: карбонатные коллекторы, тяжелая нефть, зоны водонефтяных контактов, геолого-литологические свойства, фильтрационно-емкостные свойства.

Differences in composition of heavy oils from ancient and current water–oil contact (WOC) zones of productive strata of carbonate reservoirs of deposits of Bashkir and Turnei (Tatarstan) stages are discerned, applying a host of physicochemical methods, namely, elemental analysis, liquid-adsorption chromatography, gas chromatography, IR spectroscopy, and EPR spectroscopy. There is no direct connection of the composition of the hydrocarbons with the secondary changes of the reservoirs and their filtration-capacity parameters. Signs of seepage of light hydrocarbons are detected in the ancient WOC contact zones characterized by the presence of products of biochemical degradation of high-molecular components of residual oil. This provides a basis for suggesting that these zones are not only fluid-supports, but also migrating channels for interstratal seepages of hydrocarbons during formation and development of oil reservoirs.

Key words: carbonate reservoirs, heavy oil, water–oil contact zones, geological-lithological properties, filtration-capacity parameters.

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОД РЕЗЕРВУАРА В ПРОЦЕССЕ ВНУТРИПЛАСТОВОГО ГОРЕНИЯ НЕФТИ

Д. М. Кузина, Д. К. Нургалиев, В. П. Морозов, А. А. Ескин, Э. В. Утемов

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

E-mail: di.gilmanova@gmail.com

На основе термомагнитного и термического анализов образцов пород из залежей пермских битумов показан характер изменения намагниченности пород при нагревах. При нагревании керна может происходить значительное увеличение намагниченности за счет преобразования железосодержащих минералов, в основном в магнетит. В кинетике формирования магнетита в породах основную роль играют процессы окисления легких и тяжелых углеводородов, которые определяют и температуру, и окислительно-восстановительные условия. Оценена возможность использования наземных магнитных съемок для контроля положения фронта внутрипластового горения.

Ключевые слова: природный битум, фронт внутрипластового горения, магнетизм горных пород, магнетит.

The pattern of change in rock magnetization degree on heating is shown, based on thermomagnetic and thermal analysis of rock samples from Permian asphalt deposits. On heating of core samples, the magnetization degree may increase significantly due to conversion of iron-bearing minerals essentially to magnetite. In the kinetics of magnetite formation in rocks, the main players are processes of oxidation of light and heavy hydrocarbons, which determine both temperature and redox conditions. The feasibility of using ground magnetic mapping for monitoring the state of the in-situ combustion front is assessed.

Key words: native asphalt, in-situ combustion front, rock magnetism, magnetite.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ БИТУМИНОЗНОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

*С. М. Петров^{1,2}, Я. И. И. Абделсалам², А. В. Вахин¹, Л. Р. Байбекова², Г. П. Каюкова^{1,3},
Э. А. Каралин²*

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,

³Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук,

E-mail: psergeim@rambler.ru

Исследованы особенности термической обработки сверхвязкой нефти в присутствии природных катализаторов (карбонатной породы, оксида алюминия) и карбоновой кислоты при температурах 290–360°C и давлениях 1–1,4 МПа. Анализ компонентного состава преобразованной нефти свидетельствует о преобладании реакций поликонденсации над реакциями крекинга. По данным ИК-спектроскопии, продукты по сравнению с исходной нефтью характеризуются пониженным содержанием разветвленных структур и сульфоксидных групп. Преобразованные образцы нефти различаются температурой, при которой происходит повышение индекса аномалии вязкости более чем в 2 раза. Вязкость продукта превращения может быть выше или ниже, чем у исходной нефти, и определяется температурой процесса и типом минеральной каталитической добавки.

Ключевые слова: битуминозная нефть, карбонатная порода, оксид алюминия, карбоновая кислота, крекинг, паротепловое воздействие, реологические кривые.

The mechanisms of heat treatment of superviscous oil in the presence of naturally occurring catalysts (carbonate rock, alumina, etc.) and carboxylic acid at 290-360°C and 1-1.4 MPa pressure are studied. Analysis of the component composition of the transformed oil indicates predominance of polycondensation reactions over cracking reactions. Based on IR spectroscopic data, the products are characterized, vis-a-vis the original oil, by reduced content of branched structures and sulfoxide groups. The transformed oil samples differ in the temperature at which the viscosity anomaly index increases by more than twofold. The viscosity of the conversion product can be higher or lower than that of the original oil, depending on the process temperature and the type of the mineral catalytic additive.

Key words: asphaltic oil, carbonate rock, alumina, carboxylic acid, cracking, steam-thermal action, rheological curves.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И КАЛОРИМЕТРИЯ СГОРАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПИРОЛИЗА

*М. А. Варфоломеев¹, А. Н. Грачев², А. А. Макаров², С. А. Забелкин², В. Н. Емельяненко¹,
Т. Р. Мусин¹, А. В. Герасимов¹, Д. К. Нургалиев¹*

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,

E-mail: mikhail.varfolomeev@kpfu.ru

Изучено термическое разложение гидролизного лигнина в температурном интервале 300–700°C в среде инертного газа. Определен выход твердых, жидких и газообразных продуктов разложения. Методом калориметрии сгорания показано, что наибольшей теплотворной способностью отличается углистый остаток пиролиза лигнина. Теплотворная способность смолы, образующейся в ходе пиролиза, выше, чем у исходного лигнина. Методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим детектированием газов установлено, что лигнин и продукты его термообработки могут быть подвергнуты термолизу с выделением различных летучих соединений. Температура начала термического разложения во всех случаях примерно одинакова и составляет 320°C. Потеря массы образцами увеличивается в ряду: углистый остаток < лигнин < жидкая фракция.

Ключевые слова: лигнин, пиролиз, калориметрия сгорания, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплотворная способность.

Thermal decomposition of hydrolyzed lignin is studied in the 300-700°C range in an inert gas atmosphere. The yield of solid, liquid, and gaseous decomposition products are determined. It is demonstrated by combustion calorimetry that the carbonaceous residue of lignin pyrolysis has the highest calorific value. The calorific value of the carbonaceous residue of pyrolysis resin is higher than that of the original lignin. It is shown by thermogravimetry and differential scanning calorimetry with mass spectrometric detection of gases that lignin and its thermal decomposition products could be submitted to thermolysis with formation of various volatile compounds. Thermal decomposition starts at roughly the same temperature and is 320°C. The loss of sample mass increases in the following sequence: carbonaceous residue < lignin < liquid fraction.

Key words: lignin, pyrolysis, combustion calorimetry, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, calorific value.