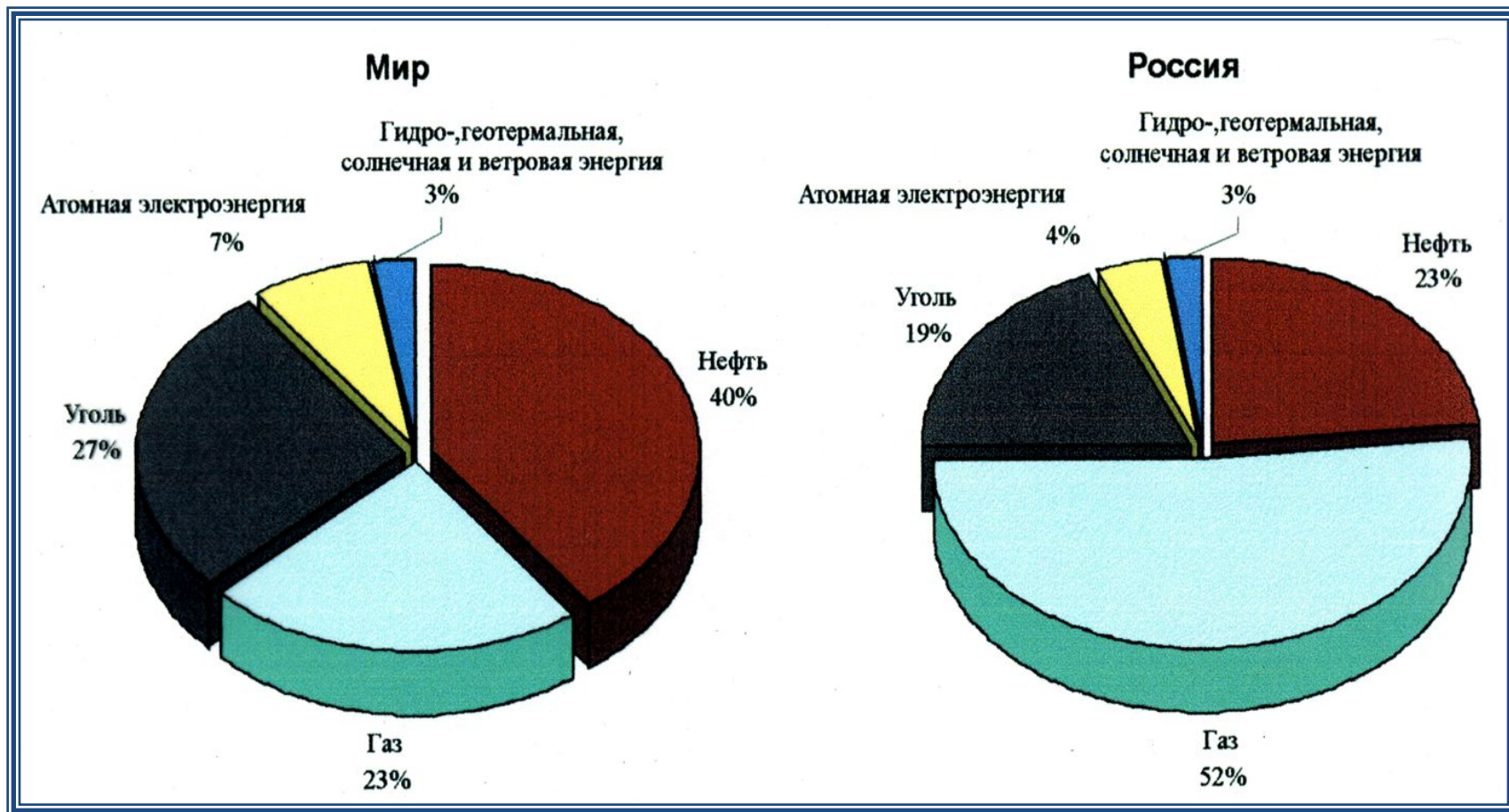


Нефть и газ

Структура потребления первичных энергетических ресурсов (по Н.П. Лаверову)



Страны с крупнейшими запасами нефти (млрд баррелей) (по данным ВР
Statistical review of world energy 2011)

Страна	Запасы ¹	% от мировых запасов	Добыча ²	% от мировой добычи	На сколько лет хватит ³
Саудовская Аравия	264,5	11,4	10007	10,7	72
Венесуэла	211,2	9,1	2471	2,6	234
Иран	137,0	5,9	4245	4,5	88
Ирак	115,0	4,9	2460	2,6	128
Кувейт	101,5	4,3	2508	2,7	111
ОАЭ	97,8	4,3	2849	3,0	94
Россия	77,4	3,4	10300	10,1	21
Ливия	46,4	2,0	1659	1,8	77
Казахстан	39,8	1,7	1757	1,9	62
Нигерия	37,2	1,6	2402	2,6	42
Канада	32,1	1,4	3336	3,6	26
США	30,9	1,3	7513	8,0	11
Катар	25,9	1,1	1569	1,7	45
Китай	14,8	0,6	4071	4,4	10
Бразилия	14,2	0,6	2137	2,3	18
Члены ОПЕК	1068,4	46,4	34324	36,7	85
Весь мир	2296,1	100,0	93608	100,0	46

2 - Добыча – в тыс. баррелей в день

В химическом отношении **нефть** – сложнейшая смесь углеводородов, подразделяющаяся на две группы – *тяжелую и легкую нефть*. Легкая нефть содержит примерно на два процента меньше углерода, чем тяжелая, зато соответственно, большее количество водорода и кислорода.

Главную часть нефтей составляют три группы углеводородов – **алканы, нафтены и арены**.

Алканы (в литературе Вы можете также столкнуться с названиями *предельные углеводороды, насыщенные углеводороды, парафины*) химически наиболее устойчивы. Их общая формула $C_n H_{(2n+2)}$. Если число атомов углерода в молекуле не более четырех, то при атмосферном давлении алканы будут газообразными. При 5-16 атомах углерода это жидкости, а свыше – уже твердые вещества, парафины. К **нафтенам** относят алициклические углеводороды состава $C_n H_{2n}$, $C_n H_{(2n-2)}$ и $C_n H_{(2n-4)}$. В нефтях содержится преимущественно циклопентан $C_5 H_{10}$, циклогексан $C_6 H_{12}$ и их гомологи. И наконец, **арены** (ароматические углеводороды). Они значительно беднее водородом, соотношение углерод/водород в аренах самое высокое, намного выше, чем в нефти в целом. Содержание водорода в нефтях колеблется в широких пределах, но в среднем может быть принято на уровне 10-12%.

В нефти обнаружено более 40-50 микроэлементов, суммарное содержание которых редко превышает 0,02-0,03% от общей массы нефти. Среди микроэлементов нефти установлены как металлы (более 30) так и неметаллы (около 20), которые содержатся в нефти (**V, Ni, Fe, Zn, Al, Hg, Cd, Cu, Mn, Se, As, Pb, Sb, Ba, Mo, Cr, Ag, Au, Na, Ca, Br, Si, Sr, Co, Ti, Ga, Sn** и т. д.).

Часть металлов в нефти находится *в виде солей органических кислот и хелатных комплексов*, в которых атом металла расположен в центре порфиринового цикла или в пустотах конденсированных ароматических фрагментов, а основная масса – в форме сложных полидентатных комплексов. Многие из таких комплексов *могут вступить в ионный обмен с металлами*, которые присутствуют в растворах или на поверхности горных пород, что контактируют с нефтью. Наибольшее количество металлов содержится в асфальтено-смолистых веществах.

Максимальные концентрации металлов в нефтях различных регионов СНГ (по Нукунову и др., 2001)

Регионы	Возраст вмещающих отложений	Содержание микроэлементов																		
		V	Ni	Fe	Cu	Zn	Ti	Cr	Mn	Pb	Co	Mo	As	Hg	Sn	Sb	Ge	Se	La	Sc
Тимано-Печора	Pz	250	170	330	6,0	3,0	22,0	0,6	2,5	0,8	0,7	0,005	-	-	0,1	-	-	-	-	
Волго-Урал (центральная часть)	Pz	248	124	131	38	6,0	4,0	0,7	12	8,0	0,03	-	-	-	0,08	0,7	-	-	-	
Нижнее Поволжье	Pz	13	1,7	1,2	0,06	1,1	0,04	0,1	0,07	0,08	0,2	0,01	-	-	-	-	-	-	-	
Днепро-Донецк	Pz	2,0	2,0	20	0,03	0,2	-	0,07	0,05	0,07	0,01	0,02	0,03	-	0,2	-	-	-	0,05	
Прикаспий (Бузачинский свд)	Mz	240	130	1300	2,2	18	3,2	8,5	2,3	-	2,2	0,02	1,1	0,002	0,07	0,02	0,06	1,3	0,04	0,08
Мангышлак	Mz	0,8	27,0	-	0,8	15	1,3	0,8	4,0	-	0,5	0,05	-	-	0,3	-	-	-	-	
Бухара - Хива	Mz	1,0	1,7	49	0,3	0,6	-	0,03	0,01	0,7	0,04	0,01	0,07	0,07	0,01	0,04	0,0008	0,1	0,02	0,04
Западная Сибирь	Mz	68	10	25	2,4	23	4,4	1,1	1,3	-	0,2	-	2,0	-	-	0,05	-	-	-	
Предкавказье	Kz	17	28	86	5,4	1,7	0,05	0,5	1,6	0,3	1,8	0,005	0,4	-	-	-	-	-	-	
Апшерон	Kz	0,6	14	10	0,1	0,01	0,1	0,05	0,08	0,003	0,6	0,03	-	-	0,002	-	0,3	-	-	
Туркмения	Kz	1,7	7,4	27	0,7	18	-	1,0	0,6	1,1	0,03	-	-	0,7	-	0,02	-	-	0,8	
Фергана	Kz	6,1	24	48	0,5	2,4	-	0,2	-	4,7	0,06	0,04	-	-	-	-	0,2	-	-	
Юж. Таджикистан	Kz	700	80	210	11	7,0	14	4,2	28	7,0	5,0	1,2	1,2	-	7,0	-	0,04	-	-	

Примечание: Прочерк — отсутствие данных.

Содержание некоторых микроэлементов в нефтях, г/т

Элемент	Smitt, Filby, 1975	Пунанова, 1974	Камьянов, 1983	Алешин, 1977 (Западная Сибирь)	Кларк в земной коре
Cu	0,13-6,33	0,2-0,31	0,1-1,0	-	
Zn	0,046-85,8	0,8-4,0	0,1-10	0,1-10	
Cd	0,0003-0,025	-	-	-	
Hg	0,023-30	-	0,001-0,1	0,01-0,257	
Pb	0,17-0,31	0,29-0,72	0,001-10	-	
Tl	-	0,092-0,25	-	-	
As	0,0024-1,11	0,02-0,15	0,01-1,0	0,002-8,8	
Sb	0,0062-0,304	-	0,01	0,0004-0,049	
V	0,68-1100	0,63-27,0	0,1-100	2,97-40	
Se	0,0094-1,4	-	-	0,7-8,0	
Cl	1,47-39,3	-	1-100	32,5-1251	
Br	0,072-1,33	1,5-3,6	1-10	0,0013-0,658	
I	0,719-1,35	3,6-7,1	1-10	-	
Mn	0,048-2,54	0,11-0,18	-	0,06-1,4	
Co	0,0027-13,5	0,031-0,32	0,01-1	0,0029-0,15	
Ni	0,609-344,5	1,4-4,2	1-10	0,5-14	
U	0,015	-	0,0001-1	-	

В каждой тонне тяжелой нефти, например, месторождения Атабаски (Канада) содержится 250 г V, 100 г Ni, в нефти месторождения Бокан (Венесуэла) – соответственно 1200 г V и 150 г Ni.

В нефти многих российских месторождений много ванадия, никеля, серебра. Самотлорская нефть содержит кроме ванадия и никеля еще и золото, хром, марганец, железо и др. Всего в нефти различных месторождений обнаружено *более пятидесяти ценных металлов.*

Некоторые металлы в нефти, например **ванадий**, *близки к промышленно значимым концентрациям*, но в отличие от горных пород не требуют вскрытия залежей, взрывных работ, вывоз руды из карьеров, дробление, обогащение руды и других затратных процессов. Поэтому уже сегодня становится экономически выгодным искать технологии получения металлов из нефти при их содержании менее 0,1 % от общей массы.

Более глубокий анализ нефти на новых месторождениях показал наличие повышенных содержаний **Re, Sc, Be, Ag, Ga, Ge, Hg, Pd** и др.

Микроэлементный состав природных нефтей и битумов — это база для разработки мероприятий по защите окружающей среды **от высокотоксичных (As, Cd, Hg, Ni, S, V, Zn и др.) отходов нефтепереработки и дымовых газов тепловых электростанций**, работающих на мазуте; по промышленной добыче ванадия или других металлов из нефти и по оценке геохимических условий естественного нефтеобразования.

В Венесуэле, Канаде и США уже добывают ванадий и никель из тяжелых нефтей, битумов и отходов нефтепереработки. Канаде и США это дает более 15% пентаоксида ванадия, считая от его общего производства, а ванадий, добываемый из золы нефти сверхгигантских месторождений Бачакеро, Кабимас, Лягунильяс, Тиа Хуана и Оринокский нефтяной пояс, экспортируется Венесуэлой в США, **удовлетворяя свыше 50% спроса на этот металл**. В виде бойлерного топлива “Оримульсии” (искусственная смесь из 70% нефти и 30% воды) оринокская нефть поставляется для тепловых электростанций и в Европу, где один из германских заводов перерабатывает ежегодно 6000 т оринокской нефтяной золы, извлекая из нее 1150 т пентаоксида ванадия (в пентаоксиде — 56% этого металла), 700 т магния и 130 т никеля.

1. Изменение изотопного состава свинца почв при смене топлива на Евро-4 в Европе (запрет этилированного бензина).

Природный газ - одно из важнейших горючих ископаемых, занимающие ключевые позиции в топливно-энергетических балансах многих государств, важное сырьё для химической промышленности



Природный газ

```
graph TD; A[Природный газ] --> B[Углеводородные компоненты]; A --> C[Неуглеводородные компоненты];
```

**Углеводородные
компоненты:**
(метан, этан, пропан,
бутан, меркаптан,
пентан, гексан)

**Неуглеводородные
компоненты.** (пары воды,
полезные примеси гелия и
других инертных газов, азот,
углекислый газ (они в принципе
бесполезны, но и не вредны),
сероводород (обычно эти
примеси вредны))

Данные газы образуют разнообразные смеси: углеводородные, углеводородно-азотные, углеводородно-углекислые, азотно-углекислые, углеводородно-углекисло-азотные и другие.

По условиям нахождения природные газы можно разделить на три большие группы:

- свободные газы атмосферы;
- водорастворенные газы гидросферы
- газы, заключенные в земной коре.

Газы всех трех групп постоянно взаимодействуют.

Наиболее разнообразны условия нахождения газов в литосфере, где они существуют в двух основных формах: рассеянной и концентрированной.

Газы, рассеянные в горных породах, находятся в следующем физическом состоянии:

- растворенном в пластовых водах и микронефти;
- свободном в закрытых и открытых порах;
- сорбированном минеральной частью пород и рассеянного ОВ;
- окклюдированном (поглощенном) микроскопическими полостями минералов.

Микронефть - термин, предложенный Н.Б. Вассоевичем для обозначения диффузно-рассеянных нефтяных компонентов, присутствующих в скрытом виде в нефтематеринском органическом веществе, в отличие от макронефти, выделившейся из материнской породы в коллектор. Термин не является общепринятым.

Газы, находящиеся в концентрированной форме существуют в следующем состоянии:

- **свободном** в пустотном пространстве пород, с образованием залежей;
- **растворенном** в нефтяных залежах и пластовых водах;
- **сорбированном и свободном** в угленосных толщах, горючих сланцах и торфах;
- **газогидратном**;
- **в виде газовых струй**, выделяющихся из грязевых вулканов, магматических очагов, зон генерации газов и разрушения их залежей.

природные газы, находящиеся в различных физико-химических состояниях разделяются **В.И. Ермаковым и др.** на три большие группы:

- **Биогенные (биохимические) газы** (O_2 , CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2S , NH_3 , N_2O , CO и др.) образуются в результате жизнедеятельности микро- и макроорганизмов в биосфере, включая нелитифицированную часть литосферы, в которой идут диагенетические процессы.
- **Органолитогенные газы** (CH_4 , тяжелые УВ газы от C_2 до C_4 , CO_2 , H_2 , H_2S и другие) образуются из ОВ на этапах его катагенной и метагенной эволюции в результате высокотемпературных реакций.
- **Литогенные газы** (CO_2 , H_2 , H_2S , He , Ar , Xe , SO_2 , N_2 , CO , HCl , HF , NH_3) появляются в результате физико-химических, в том числе и радиоактивных процессов, происходящих в минеральном скелете водонасыщенных пород на этапах катагенеза, метагенеза и метаморфизма в осадочных толщах и в магматических породах земной коры и мантии.

Классификация газов по химическому составу:

I. Преимущественно метановый ($\text{CH}_4 > 50 \%$):

- 1) метановый ($\text{CH}_4 > 75 \%$);
- 2) метано-азотный ($\text{CH}_4 > 50 \%$);
- 3) метан-этан-пропановый ($\text{CH}_4 > 50 \%$);
- 4) метано-углекислый ($\text{CH}_4 > 50 \%$).

II. Преимущественно углеводородный (тяжелее метана, $\text{TU} > 50 \%$):

- 1) этан-пропановый ($\text{TU} > 75 \%$);
- 2) этан-пропан-метановый ($\text{TU} > 50 \%$).

III. Преимущественно азотный ($\text{N}_2 > 50 \%$):

- 1) азотный ($\text{N}_2 > 75 \%$);
- 2) азотно-метановый ($\text{N}_2 > 50 \%$);
- 3) азотно-углекислый ($\text{N}_2 > 50 \%$);
- 4) азотно-кислородный ($\text{N}_2 > 75 \%$, $\text{O}_2 > 10 \%$);
- 5) азотно-кислородно-углекислый ($\text{N}_2 > 50 \%$).

IV. Преимущественно углекислый ($\text{CO}_2 > 50 \%$):

- 1) углекислый ($\text{CO}_2 > 75 \%$);
- 2) углекисло-азотный ($\text{CO}_2 > 50 \%$);
- 3) углекисло-метановый ($\text{CO}_2 > 50 \%$);
- 4) углекисло-сероводородный ($\text{CO}_2 > 50 \%$).

V. Преимущественно водородный ($\text{H}_2 > 50 \%$):

- 1) водородный ($\text{H}_2 > 75 \%$);
- 2) водородно-азотный ($\text{H}_2 > 50 \%$).

Классификация газов по их практической ценности:

I. **Горючие газы** (энергетическое и химическое сырье):

- 1) чисто метановых залежей;
- 2) метановых, обогащенных тяжелыми углеводородами;
- 3) газоконденсатных залежей;
- 4) нефтяных месторождений;
- 5) метановых и угольных месторождений;
- 6) метановых водорастворимых.

II. **Газы, обогащенные инертными компонентами:**

- 1) гелий в углеводородных газовых залежах и водах;
- 2) гелий в азотных залежах;
- 3) азотных залежей.

III. **Газы, обогащенные сероводородом:**

- 1) сероводород в метановых залежах;
- 2) сероводород в углеводородных газовых залежах.

IV. **Углекислые газы минеральных вод.**

Природные горючие газы находятся в недрах в следующих состояниях или формах:

- растворенной в подземных и придонных водах;
- растворённой в пластовой нефти;
- сорбированной горными породами; заключенной в закрытых порах и окклюдированной;
- газогидратной; свободной.

Залежи газа могут быть чисто газовыми и газоконденсатными, а также находиться совместно с нефтью. Залежи газа, находящиеся вместе с нефтью разделяются на два типа: нефтегазовые и газонефтяные.

Химический состав газов в газовых залежах

- этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8) и бутан (C_4H_{10}).
- в небольших количествах присутствуют пары пентана (C_5H_{12}) и гексана (C_6H_{14})
- в виде примесей и другие газы: диоксид углерода, азот, сероводород, водород, гелий и аргон. Содержание азота и кислых газов (CO_2 и H_2S), которые дают при растворении в воде слабые кислоты – угольную (H_2CO_3) и сероводородную (H_2S), может составлять десятки процентов и более, а иногда и превышать содержание углеводородных газов.

химический состав газов в нефтяных залежах:

- от 30 до 80 % гомологов метана
- азот, диоксид углерода, сероводород, гелий, аргон и другие компоненты.

Состав углеводородной части газов тесно связан с составом нефти. Легкие метановые нефти содержат газы, состоящие на 20-30 % из тяжелых углеводородов. Тяжелые нефти наоборот, содержат преимущественно метан.

Соотношение метана и его гомологов меняется в нефтяных газах и с увеличением возраста пород.

Десятка крупнейших газовых месторождений мира, трлн.куб.м

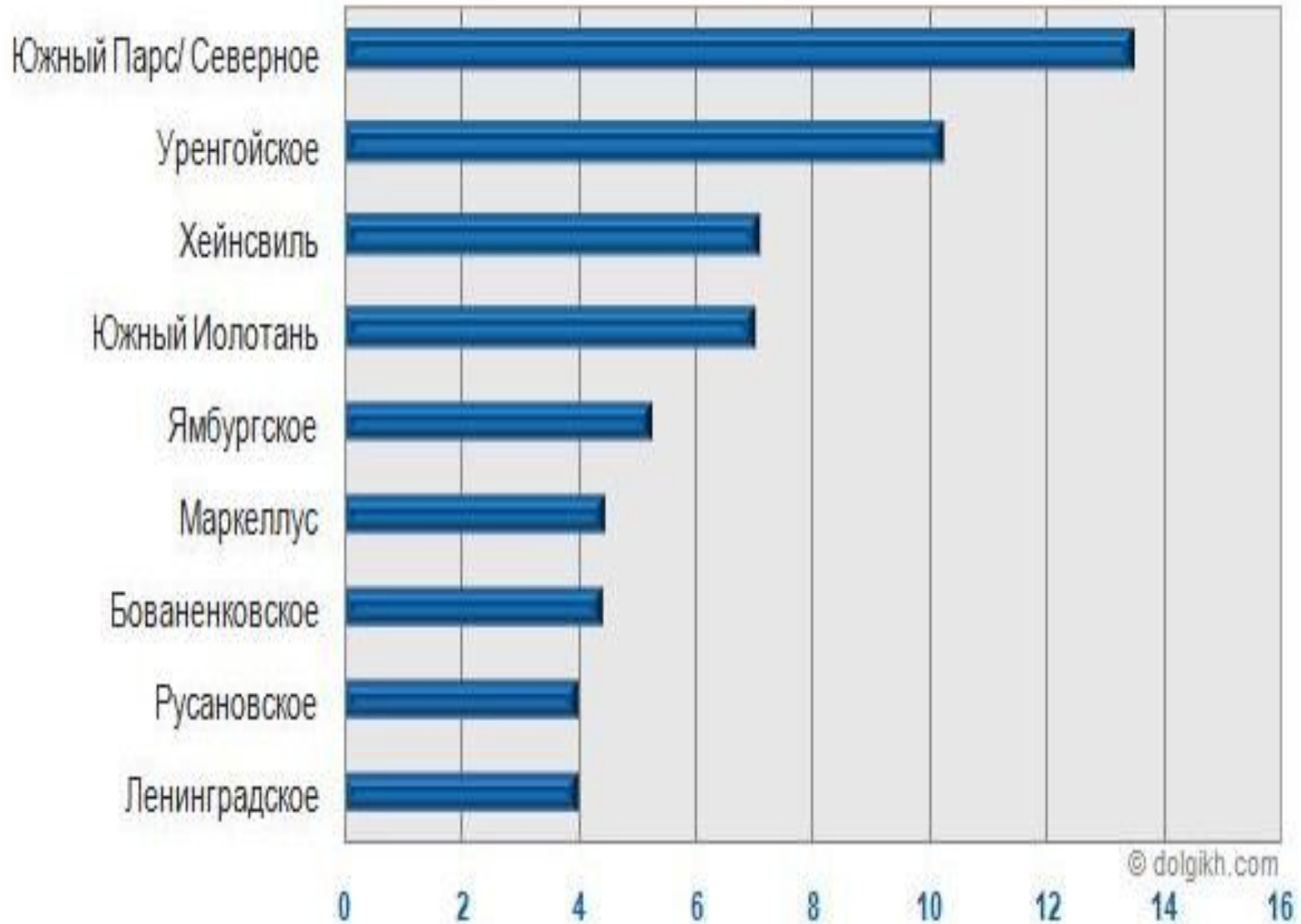


Таблица 2 Крупнейшие газовые месторождения мира

Месторождение	Государство	Год открытия	Запасы, млрд куб. м
Южный Парс/ Северное	Иран/ Катар	1991/ 1971	13450
Уренгойское	Россия	1966	10200
Хейнсвиль	США	2008	7079
Южный Иолотань	Туркмения	2006	7000
Ямбургское	Россия	1969	5242
Маркеллус	США	...	4452
Бованенковское	Россия	1971	4400
Ленинградское	Россия	1992	4000
Русановское	Россия	1992	4000
Заполярное	Россия	1965	3500
Штокмановское	Россия	1988	3200
Пойнт Томсон	США	1965	3000
Манас	Албания	2008	3000
Гронинген	Нидерланды	1959	2850
Арктическое	Россия	1968	2762
Астраханское	Россия	1973	2711
Анадарко	США	1922	2650
Хасси Р'мейль	Алжир	1957	2549
Западно-Камчатский шельф	Россия	2008	2300
Медвежье	Россия	1967	2200
Юрубчено-Тохомское	Россия	1982	2100
Хуготан	США	1922	2039
Тамбейское Сев. и Южн.	Россия	1983/ 1974	1929
Оренбургское	Россия	1968	1900
Ковыктинское	Россия	1987	1900
Харасавейское	Россия	1974	1900
Карачаганакское	Казахстан	1979	1800
Довлетабад-Донмез	Туркмения	1982	1602
Кыртаельское	Россия	1975	1600
Северный Парс	Иран	1967	1565

Ртуть в месторождениях природного газа

Атомарная ртуть в составе природного газа встречается не часто. В мире известно несколько газовых месторождений в отложениях свиты медистых песчаников, в газах которых имеется *атомарная ртуть*.

Атомарная ртуть в незначительном количестве обнаружена в продукции скважин, вскрывших свиту медистых песчаников Шебелинского месторождения. В составе газа этого месторождения содержится $180 \cdot 10^{-6} \text{ г/м}^3$ ртути.