

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»  
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ  
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ТЕРТИШНА ОЛЕНА ВІКТОРІВНА**

УДК 622.276.72(075.8)

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧОЇ**  
**ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ**

Спеціальність 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних  
матеріалів  
161 – хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О.В. Тертишна

Науковий консультант: **Сухий Костянтин Михайлович,**  
доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Тертишна О.В. Розвиток наукових основ ресурсозберігаючої технології переробки нафти. – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів (161 – хімічні технології та інженерія). Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України, Дніпро, 2021.

У дисертаційній роботі вирішена науково-технічна проблема підвищення ефективності первинної перегонки сумішевих нафтових дисперсних систем через розвиток наукових основ і уявлень про вплив групового складу, фізико-хімічних характеристик вуглеводневої сировини на порядок змішування і регулювання її компонентного складу для збільшення виходу цільових фракцій від потенціалу.

Для дослідження обрані нафти, що видобуваються в східному та західному нафтогазоносних районах України – суміші східноукраїнської нафти Прилукського, Охтирського та Полтавського родовищ, суміші західноукраїнської нафти із Надвірнянського, Долинського та Бориславського родовищ та нафти західного Казахстану. Суміші цієї нафти переважно переробляється на потужностях ПАТ «Укртатнафта».

Проведений комплексний аналіз фізико-хімічних характеристик нафтових дисперсних систем дозволив виявити взаємозв'язки між ними, обробити дані і наочно представити більш компактно результати. Методами моделювання, кластерного та факторного аналізів зразки нафти згруповані за ознакою подібності, яку оцінювали максимальним значенням дистанції зв'язку для дво- та трикомпонентних нафтових сумішей. Використання виявлених закономірностей дозволило формувати певні нафтові суміші за результативною ознакою – збільшення глибини відбору цільових фракцій.

На основі графоаналітичного методу представлення фракційного складу вуглеводневих компонентів розроблені алгоритм та математична модель оцінювання їх інтенсифікуючої здатності для визначення оптимального складу сумішевої нафтової сировини з максимально можливим виходом цільових фракцій. Підібрані оптимальні багатокомпонентні нафтові суміші, які забезпечили підвищення виходу газової фракції на 3,5% (двокомпонентна суміш) і на 2,6% (трикомпонентна суміш) відносно адитивно розрахованих.

Підібрано ряд стійких до випадіння осадів багатокомпонентних сумішей промислових зразків нафти застосуванням тестів і критеріїв оцінювання стабільності нафтових дисперсних систем, які базуються на груповому складі та даних перегонки нафтової сировини. Встановлено, що промислові зразки нафтових сумішей західного Казахстану стійкі до випадіння асфальтенів за всіма значеннями обраних критеріїв; східно-українські нафти характеризуються як потенційно нестійкі і за певних обставин, здатні втратити стабільність; західно-українські нафти – за всіма критеріями нестійкі.

Контроль дисперсного стану високомолекулярних компонентів нафти (асфальтенів і смол) здійснювали за значенням коефіцієнта флокуляції, який дозволив оцінити його зміну в залежності від вуглеводневого складу системи. Це дало підстави для правильного підбору інгібіторів асфальто-смоло-парафінових відкладів, які утворюються під час транспортування, зберігання та переробці нафти. Крапельним методом на прикладі модельних систем встановлено, що в присутності осадкоутворюючих компонентів спостерігається пряма залежність зростання коефіцієнту флокуляції від концентрації твердих парафінів і асфальтенів і зворотна – від концентрації парафінів і смол. В нафтових дисперсних системах, що містять два осадкоутворюючих компонента, на процес осадження у присутності парафінів впливають смоли або асфальтени. У смоло-парафінових модельних сумішах смоли проявляють властивості природних поверхнево-активних речовин і уповільнюють процес кристалізації парафінів, тим самим знижуючи коефіцієнт флокуляції і перспективу утворення осаду. Асфальтени, навпаки, в

присутності твердих парафінів виступають в ролі додаткових центрів кристалізації. Під час визначення коефіцієнту флокуляції для різних за вмістом асфальтено-смолистих речовин нафтових дисперсних систем доведено, що в разі високосмолистих парафінистих нафтових систем дія асфальтенів і смол на утворення відкладів носить депресорний характер.

Виявлено, що для зміщення міжфазної рівноваги в нафтовій дисперсній системі в бік рідини необхідно зменшити відношення активностей твердої фази до рідкої. Для цього необхідно вводити в систему речовини, які мають значно менший, ніж у вуглеводнів, параметр розчинності. Такими речовинами виявились дигліцериди жирних кислот, які є складовими побічних продуктів виробництва біодизельного палива з рослинних олій. Синтезовано присадку з використанням такого типу сировини, що обумовлено її відновлюванністю, невисокою вартістю, екологічною безпекою та можливістю залучення в склад нафти для безпроблемної спільної переробки.

Експериментально доведена депресорна, пептизуюча та диспергуюча дія присадки рослинного походження на структуроутворюючі компоненти – асфальтени, смоли та парафіни. Виявлено взаємозв'язок будови молекули присадки та її ефективності як інгібітора флокуляції асфальтенів. Додавання присадки у кількості до 0,1 об.% підвищило фактор стійкості нафти вдвічі.

Вивчені закономірності та особливості кінетики формування та осадження потенційно твердих компонентів нафтових дисперсних систем та їх розчинення. Встановлені константи швидкості та умовні енергії активації цих процесів, вплив хімічної природи розчинників на динаміку руйнування асфальто-смоло-парафінових відкладів, що є науковою основою для оцінки їх ефективності і прийняття технологічних рішень.

Доведено, що раціональним способом видалення нафтових відкладів та вирішення питань їх утилізації є використання вуглеводневих розчинників власного виробництва нафтопереробних підприємств. Експериментально встановлено, що для розчинення парафінистих відкладів ефективними виявились прямогонні фракції 110-150°C і 150-200°C, для відкладів з

підвищеним вмістом асфальтенових складових доцільно застосовувати композицію ароматично-аліфатичних розчинників на основі бензолу і гексану у співвідношенні 1:1 за максимально допустимої температури 35 °С. Використання присадок-інгібіторів збільшило ступінь розчинності компонентів осадів через диспергуючої здатності з 0,57 до 0,73 під час застосування присадки рослинного походження; промислових присадок до 0,8 і до 0,96 у процесі використання композицій присадок.

Встановлено, що динаміка зміни ступеня розчинення відкладів носить експоненціальний характер та включає дві стадії: власне активне поверхневе розчинення осаду та дифузійне повільне проникнення розчинника в середину твердого матеріалу і зворотній рух розчину. Для розрахунку кінетичних параметрів розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів виявилось справедливим рівняння Єрофєєва-Колмогорова. Встановлені константи швидкості та умовна енергія активації кожної стадії. Дані про вплив хімічної природи розчинників відкладів, а також вивчені закономірності та особливості кінетики розчинення в різних вуглеводневих системах є науковою основою для оцінки їх ефективності і прийняття технологічних рішень.

Показано, що видалення та раціональна утилізація нафтових відкладів вирішує екологічні і економічні проблеми в разі їх використання в якості потенційного, цінного джерела додаткової вуглеводневої сировини.

Розроблено основи технології вісбрекінгу гудрону із додаванням до 20 мас.% органічної частини нафтових відкладів та запропоновано принципову технологічну схему промислової установки. На базі створеної лабораторної установки термічного розкладання важких нафтових залишків визначені оптимальні умови та параметри вісбрекінгу сумішевої сировини.

Проведено оцінка економічної доцільності впровадження у виробництво розробленої технології потужністю 50 тис. тонн на рік, яка доводить, що використання органічної частини відкладів дасть помітний економічний ефект через отримання додаткової кількості світлих нафтопродуктів і котельного палива.

Показана доцільність заміни частини нафтових олив органічною частиною відкладів у виробництві мастил. Експериментально підтверджено що введення до 10 мас.% відкладів у процесі виробництва кальцієвих і графітних мастил позитивно впливає на експлуатаційні властивості та їх якість. Про це свідчить відповідність фізико-хімічних характеристик зразків мастила вимогам нормативних значень таких як penetрація за температури 25 °С, температура краплепадіння, межа міцності на зрушення за температури 50 °С, колоїдна стабільність, критичне навантаження, навантаження зварювання та діаметр плями зношування.

В умовах профільного підприємства та за його рецептурою вироблено зразки асфальтобетону з додатками відкладів. Основні експлуатаційні показники зразків відповідають вимогам стандарту. Розроблено схему підготовки бітуму, модифікованого полімерами та додатками відкладів.

Запропоновані принципові технологічні схеми промислових установок утилізації нафтових відкладів дозволяють забезпечити диверсифікацію джерел енергії та часткове заміщення невідновлюваних ресурсів практично без зміни конфігурації нафтопереробних підприємств.

**Ключові слова:** нафтові дисперсні системи, фракційний склад, змішування, асфальто-смоло-парафінові відклади, стабільність, розчинення, кінетика, присадка, утилізація.

## ABSTRACT

**Tertyshna O.V. Development the basis of alternative oil refining technologies. – The manuscript of a qualification scientific work.**

The Abstract of the dissertation works for obtaining a Technical Sciences Doctoral degree, on specialty 05.17.07 – The Chemical Technology of Fuel and Lubricants (161 – chemical technology). State Higher Education institution “Ukrainian State University of Chemical Engineering”, the Specialized Scientific Councils – D 08.084.05 of a “National Metallurgical Academy of Ukraine”, Dnipro city, 2021.

At this work is solved the fundamental problem - increasing the efficiency of primary distillation of the dispersed oil mixtures by the way of a development a scientific bases and abstractions about: compounds compositions, physicochemical characteristics of hydrocarbons at the dependence of mixing and regulation of the component compositions in the way of fraction output increasing.

As a main objects was chosen an oils produced from next eastern and western oil and gas regions: as mixtures from eastern Ukrainian oils – Pryluky, Okhtyrka and Poltava areas; as mixtures from western Ukrainian oils – Nadvirna, Dolyna and Boryslav areas and oils from western Kazakhstan. Those mixtures were processed at the facilities of PJSC "Ukrtatnafta".

The comparative analysis of a dispersed oil physicochemical characteristics is provided a relationship between them, it's allow to process data and visualize more informative results. By a cluster and factor analysis modeling, the oil samples were grouped by the basis of similarity (was estimated the maximum value of the bond distance for two- and three- component oil mixtures). The established patterns is allow to manufacture a specific oils mixtures by the way of resulting principles – a deeply fraction extraction.

On the basis of a graphical-analytical method of a fractional composition representation of a hydrocarbon component was developed an algorithm and their mathematical model with intensifying ability determination of an optimal composition, for maximized fraction output. According for obtained data is chosen

an optimal oil mixture, which improve a kerosene fraction output on 3.5% (two-component mixture) and by 2.6% (three-component mixture) in relation to additive that calculated one.

Was selected a number of commercially produced oil mixtures which got resistance to fallout. This was established by the way of using tests and criteria of a disperse oil system stability which based on group composition and data of distillation. Was established that the samples from western Kazakhstan oil mixtures are stable to the fallout of asphaltenes for all main criteria; Eastern-Ukrainian oils are characterized as potentially unstable and for singular conditions, able to lose stability; oils of Western-Ukrainian origin are unstable by main criteria's.

Investigation of high molecular compounds (asphaltenes and resins) in oils disperse state was carried out by determination of flocculation coefficient values. This method allows to determinate a change depending on components of the hydrocarbon mixture. The obtained information is given the right selection method for choosing inhibitors of asphalt-resin-paraffin fallout during oil mixtures storage, transportation, and processing. On the model sample systems by droplet method was established that in presence of fallout initiation components can be observed the direct dependence of flocculation coefficient increasing depending on solid paraffins and asphaltenes concentration and inverse – from concentration of paraffins and resins. In oil dispersed systems with a two fallout initiation components, the paraffins fallout depends on presence of paraffins or resins. At paraffin-resin model mixtures, the resins appear like natural surface-active compounds that slow down the processes of paraffin crystallization with decreasing of floatation coefficient with a possibility of fallout decreasing. Appearing of the solid paraffins in composition initiate a crystallization process for asphaltens. By determination of flocculation coefficient for different asphalt-resin substance in oil dispersed was proved that for highly-resinous paraffinic oil systems the resins and asphaltens act like disperse type fallout agent.

It revealed that for interphase equilibrium in disperse oil system changing to side of liquids obtaining is needed to change activity ratio from solid to liquid phase.



For that needs addition in the system of compounds with much less solubility than for hydrocarbons. It appeared that as such substances can be fatty acids diglycerides as sided product of bio-diesel synthesis from natural. Additive based on such products was synthesized. This additive can be characterized as safety, renewable, low cost material with a good compatibility with oil mixtures.

It's experimentally proved depressant, peptizing and dispersing action of additive on structure forming components - asphaltenes, resins and paraffins. Was established the relationships between additive chemical structure and asphaltenes floatation inhibition. Additive at small quantity (0,1 vol. %) in oil mixture can improve the factor of oil stability in two times.

The principles of potential solid oil mixtures components solubility and formation kinetics were studied also as a rate constant and energy of that process activation. The solvents chemical nature influence on dynamic of asphalt-resin-paraffin deposits destruction was investigated. Those facts are main basis for accepting conclusions due to technological process.

The rational ways of oil deposits extraction and the ways of hydrocarbon solvents utilization at oil processing plants are investigated and proved. It was established that for paraffins deposits dissolution is optimal a once-run fractions 110-150 & 150-200°C. For deposits with high quantity content of asphaltenes is better to use a solvent composition which contain a aromatic-aliphatic components based on benzene and hexane with ratio 1:1 at a maximal operation temperature 35°C. The inhibitor additives provide a fallout components dissolution rate increasing from 0.57 up to 0.73 for materials of natural origin and from 0.8 up to 0.96 with industrial additive compositions application.

It was established that the dynamics of deposits rate dissolution is exponential and includes two stages: active surface deposit dissolution and slow diffusion penetration of solvent inside a solid material with solution reverse movement. It appears that the estimation of asphalt-resin-paraffin deposits dissolution kinetic parameters according to Erofeev-Kolmogorov equation is valid. Was established that rate constants and activation energy for every process stage. The data of deposit

solvents chemical nature with dissolving kinetics in different hydrocarbons systems is a scientific basis for efficiency valuation and for accepting conclusions due to technological process.

It is shown that removing and reprocessing of oil deposits is provide to solve the ecology and financial problems in ways of their application as a potential and appearing a new value additional hydrocarbon raw material.

The tar technology visbreaking by addition of 20 wt. % organic part of solid oil deposits with principle technological scheme of industrial unit was developed. On the basis of newly created decomposition unit was done works of hard oil rests processing and established the main basis & parameters of mixture raw material visbreaking.

Was carried out an economic feasibility of developed technology with a potential processing volume 50k tons per year which allow obtain additional light oils. These effects can provide a significant economic growth.

It is shown a practicability of partial replacement of petroleum oils with organic part of solid oil deposits. It is experimentally confirmed that the introduction of aprox. 10 wt. % of solid oil deposits due to production of calcium and graphite lubricants have a positive effect on performance and quality. Obtained lubricants fully respond to the requirements of regulatory values such as: penetration at 25°C, drop temperature, shear strength at 50°C, colloidal stability, critical loads, welding loads and wear spot diameter. In industrial scale was created a test consignment of asphalt with usage of a solid oil deposits. The main characteristics of created asphalt are fully response to valid standards. The technological scheme of obtaining bitumen modified by polymers is proposed.

The offered principle technological schemes of solid oil deposits utilization industrial units allow to diversification of energy sources and partial replacement of non-renewable resources without changing of oil refineries configuration.

**Key words:** oil dispersed systems, fractional composition, mixing, asphalt-resin-paraffin deposits, stability, dissolving, kinetics, additive, utilization.

## Список публікацій здобувача

– монографії:

1. Tertyshna O.V. Estimatin of oil mixture componets compatibility by oscillator methodology / O.V. Tertyshna, K.V. Roienko, O.O. Kalinichenko, L.O. Snizhko // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія. – Київ: НАУ, 2014. – С.159 – 164. – 369 с. *Дисертантом запропоновано метод регулювання інтенсивності кипіння сумішевих нафтових систем, розроблено алгоритм розрахунку порядку змішування та визначення співвідношення компонентів для збільшення виходу цільових фракцій.*

2. Тертишна О. Формування нафтових сумішей з метою підвищення виходу цільових фракцій / О. Тертишна, К. Замікула, В. Мартиненко // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія. – Київ: Центр учбової літератури, 2017. – С.116 – 119. – 452 с. *Дисертантом запропоновано загальну ідею оцінювання впливу складу сировини та основних параметрів фракціонування нафти на результати процесу і його інтенсифікацію.*

3. Тертишна О. Формування нафтових сумішей на основі елементів статистичного аналізу / О. Тертишна, В. Мартиненко, К. Роєнко // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія. – Київ: Центр учбової літератури, 2017. – С.120 – 123. – 452 с. *Дисертантом запропоновано основну ідею порядку формування нафтових сумішей і проведено групову класифікацію нафти з використанням методів кластерного та факторного аналізів.*

4. Tertyshna O. The problems of formation of asphalt-resin-paraffin deposits. Prevention and utilization / O. Tertyshna, K. Zamikula, O. Tertyshnyi // Selected aspects of providing the chemmotological reliability of the engineering:

monograph – Paris: Center for Educational Literature, 2019. – P.5 – 20. – 342 p.

*Дисертантом встановлені кінетичні параметри процесу формування нафтових відкладів, вивчено вплив присадок на дисперсні характеристики нафти, а також розроблено технологію вісбрекінгу із залученням до сировини органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів.*

*– у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних:*

5. Тertyшная Е.В. Анализ потенциальной несовместимости компонентов нефтяных смесей / Е.В. Тertyшная, Е.В. Рoенко, О.А. Калиниченко, Л.А. Снежко // Промышленный сервис, 2014. – № 2. – С.23 – 27. *Дисертантом запропоновано основну ідею роботи аналізу та визначено емпіричні критерії стабільності нафтових дисперсних систем.*

6. Roenko E.V. Photometric Study of the Compatibility of Crude-Oil Blends / E.V. Roenko, O.A. Kalinichenko, E.V. Tertyshnaya, L.A. Snezhko, // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2014. – V. 50. – P. 217 – 224. <https://doi.org/10.1007/s10553-014-0512-6> *Дисертантом сформульовано мету та завдання досліджень, оброблено експериментальні дані сумісності і несумісності нафтових сумішей методом фотометрії.*

7. Тertyшная Е.В. Формирование нефтяных смесей с целью увеличения отбора масляных фракций / Е.В. Тertyшная, А.И. Запорожец, Е.В. Рoенко, Л.А. Снежко // Технологии нефти и газа, 2014. – № 4. – С. 15 – 18. *Дисертантом запропоновано основну ідею щодо застосування розрахунку інтенсивності і потенціалу кипіння, розроблено алгоритм та проведено експериментальні дослідження.*

8. Тertyшная Е.В. Кинетические особенности образования асфальто-смоло-парафиновых отложений / Е.В. Тertyшная, В.О. Мартиненко, В.А. Головенко, Н.Л. Гуревина, Л.А.Снежко // Технологии нефти и газа, 2016. – № 1. – С. 17 – 21. *Дисертантом сформульовано мету та завдання*

*досліджень кінетики формування асфальто-смоло-парафіністих відкладів методом «холодного стрижня», проведено розрахунки щодо встановлення впливу товщини шару осаду на режим та швидкість руху нафти по трубопроводах.*

9. Tertyshna O. The utilization of asphalt-resin-paraffin deposits as a component of raw material for visbreaking / O. Tertyshna, K. Roienko, V. Martynenko, V. Smesova, A. Gyrenko, P. Topilnitskiy // Chemistry and Chemical Technology, 2016. – Vol. 10. – No. 3. – P. 361 – 366. *Дисертантом запропоновано основну ідею експериментального дослідження процесу вісбрекінгу з використанням в якості сировинного компонента органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів, а також проведено аналіз економічних показників модернізованого процесу.*

10. Tertyshna O. Forming of crude oil mixtures with increased yield of target fractions / O. Tertyshna, V. Martynenko, K. Zamikula, P. Topilnytskyu // Chemistry & Chemical Technology, 2017. – Vol. 11. – № 3. – P. 383 – 386. *Дисертантом проаналізовано і узагальнено результати дослідження компонентного складу і фізико-хімічних властивостей зразків нафти.*

11. Tertyshna O. The influence of the additive of vegetable origin on the aggregative stability of oil / O. Tertyshna, V. Martynenko, A. Gyrenko, O. Tertyshnyi, K. Zamikula // SOCAR Proceedings, 2018. – № 1. – P. 52 – 58. *Дисертантом запропоновано основну ідею роботи, досліджено вплив добавок рослинного походження на агрегатну стабільність нафтових дисперсних систем.*

– у наукових фахових виданнях України:

12. Гулямов Ю.М. Одержання багатофункціональної присадки для середньодистилятних палив / Ю.М. Гулямов, О.В. Тертишна // Вісник Національного авіаційного університету, 2006. – Т. 27. – № 1. – С. 218 – 219. *Дисертантом запропоновано основну ідею роботи щодо дослідження експлуатаційних і технологічних характеристик середньодистилятних палив, а також розроблено технологію одержання присадки.*

13. Тертишна О.В. Дослідження методів видалення бензольних сполук каталізаторів риформінгу в умовах АТ «Укртатанафта» / О.В. Тертишна, А.В. Долженко, А.М. Денисюк, Л.С. Раскіна // Вопросы химии и химической технологии, 2009. – № 5. – С. 58 – 61. *Дисертантом запропоновано основну ідею роботи щодо способу видалення бензоловмісної фракції з нестабільного каталізатору та подальшого її концентрування.*

14. Тертишна О.В. Прогнозування формування відкладень в процесі технологічного перероблення нафти / О.В. Тертишна, Ю.Ю. Симонов, А.М. Денисюк., Н.В. Бондарь, А.І. Дяченко, К.В. Афанасьєва, Л.О. Сніжко // Вопросы химии и химической технологии, 2011. – № 5. – С.72 – 74. *Дисертантом запропоновано методіку прогнозування можливості формування твердих відкладів на поверхнях технологічного обладнання.*

15. Снежко Л.А. Экспресс-метод определения состава биоэтанола / Л.А. Снежко, Е.В. Тертышная, Ю.Ю. Симонов, А.В. Макаручук // Вопросы химии и химической технологии, 2011. – № 6. – С.130 – 132. *Дисертантом запропонована основна ідея експрес-контролю якості біоетанолу, а також оброблено експериментальні дослідження з отриманням емпіричних формул для перерахунку певних показників.*

16. Тертышная Е.В. Синтез и применение присадки комплексного действия для дизельных топлив / Е.В. Тертышная, Ю.Ю. Симонов, Л.А. Снежко // Вопросы химии и химической технологии, 2012. – № 1. – С. 94 – 96. *Дисертантом сформульовано мету і завдання досліджень стосовно вирішення проблеми експлуатації палив у зимовий період року через використання депресорної присадки та проведено її синтез.*

17. Тертишна О.В. Кінетичний аналіз утворення асфальто-смоло-парафіністих відкладень / О.В. Тертишна, Ю.Ю. Симонов, Н.Л. Гуревіна, Л.О. Сніжко // Нафтова і газова промисловість. – 2012. – № 4. – С.44 – 47. *Дисертантом запропоновано основну ідею способу визначення кінетичних параметрів асфальто-смоло-парафіністих відкладів, а також оброблено результати експерименту за допомогою логарифмічної моделі.*

18. Тертишна О.В. Динаміка формування асфальто-смоло-парафіністих відкладень / О.В. Тертишна, Ю.Ю. Симонов, К.В. Афанасьєва, Л.О. Сніжко // Нафтова і газова промисловість, 2012. – № 5. – С.48 – 50. *Дисертантом запропоновано спосіб дослідження кінетики взаємодії компонентів під час їх охолодження, проаналізовано вплив фізико-хімічних властивостей нафти і швидкості її перемішування на інтенсивність утворення відкладів.*

19. Тертишна О.В. Дослідження деяких розчинників асфальто-смолисто-парафіністих відкладень заводського походження / О.В Тертишна // Вісник Національного авіаційного університету, 2013. – № 2. – С.219 – 223.

20. Афанасьєва Е.В. Термогравиметрическое исследование нефтяных обложений / Е.В. Афанасьєва, Е.В. Тертышная, Н.Л. Гуревина, Л.А. Снежко // Вопросы химии и химической технологии, 2013. – №3. – С. 91–94. *Дисертантом запропоновано основна ідея дослідження стосовно напряму утилізації нафтових відкладів та оброблено експеримент за термічними перетвореннями осадів.*

21. Bondar N. Asphalt-resin-wax deposits analysis with petroleum refinery equipment usage / N. Bondar, A. Denysyuk, Y. Simonov, O. Tertyshna, L. Snizhko // Proceedings of the National aviation university, 2013. – No 4. – P. 139 – 143. *Дисертантом проведено аналіз ряду асфальто-смоло-парафіністих відкладів та оброблено експериментальні дані.*

22. Роєнко К.В. Прогнозування складу асфальто-смоло-парафіністих відкладень під час зберігання нафти в резервуарах / К.В. Роєнко, О.В. Тертишна, А.А. Чернишов, О.О. Калініченко, Л.О. Сніжко // Нафтогазова галузь України, 2014. – № 2. – С.30 – 34. *Дисертантом запропоновано загальну ідею порівняння властивостей нафти й осадів, які з неї випали, проведено обробку експериментальних даних, а також сформульовано загальні висновки.*

23. Тертишна О.В. Визначення стійкості нафтових дисперсних систем / О.В. Тертишна // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій, 2014. – № 45. – Т.2. – С. 34 – 38.

24. Тертишна О.В. Використання асфальто-смоло-парафіністих відкладень як додатків до нафтових дорожніх бітумів / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, Л.О. Сніжко // Нафтогазова галузь України, 2015. – № 3. – С. 33 – 35. *Дисертантом визначено загальний напрям поліпшення експлуатаційних показників дорожніх бітумів із одночасним вирішенням питання утилізації асфальто-смоло-парафіністих відкладів, виявлено, що введення їх органічної частини у вихідний бітум підвищує температуру розм'якшення та теплостійкість.*

25. Tertyshna O.V. Kinetics of asphalt-resin-paraffin deposits formation from oil / O.V. Tertyshna, V.O. Martynenko, A.O. Gyrenko, L.O. Snizhko, P.I Topilnitskiy // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», 2016. – № 841. – С. 128 – 134. *Дисертантом досліджено кінетику формування асфальто-смоло-парафіністих відкладів, а також визначено, що швидкість росту відкладів залежать від температурного фактору.*

– відкриття та патенти України й інших країн:

26. Пат. на корисну модель 98369 Україна. МПК С09К 8/524. Композиція для розчинення асфальто-смоло-парафіністих відкладень / Л.О. Сніжко, О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, П.І. Топільницький, В.В. Романчук; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка», Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» u201412161, заявл. 10.11.14, опубл. 27.04.15, Бюл. № 8. *Дисертантом сформульовано основне положення про формування композиції з використанням суміші ароматичного й аліфатичного розчинників. Запропоновано формулу корисної моделі.*

27. Пат. на корисну модель 101003 Україна. МПК С09К 8/524, С11С 3/06. Композиція для ефективного видалення асфальто-смоло-парафіністих відкладень нафтового походження та попередження їх утворення на металевих



поверхнях / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, Л.О. Сніжко, В.І. Кириченко, В.В. Кириченко; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Хмельницький національний університет u201500134, заявл. 12.01.15, опубл. 25.08.15, Бюл. № 16. *Дисертантом запропоновано використання додатків рослинного походження для підвищення ефективності композицій. Розроблено програму експериментальних досліджень та узагальнено одержані результати.*

28. Пат. на винахід 116077 Україна. МПК С10М 159/12, С10М 161/00, С10М 167/00. Графітне мастило з наповнювачем відходів нафтопереробки / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, В.В. Поліщук, Ю.Г. Горпинко, А.П. Пушак; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» a201703671 заявл. 14.04.17, опубл. 25.01.18, Бюл. № 2. *Дисертантом запропоновано замінити частину нафтової оливи органічною частиною асфальто-смоло-парафіністих відкладів. Погоджено програму досліджень. Запропоновано формулу винаходу.*

29. Пат. на винахід 117417 Україна. МПК С10М 159/12, С10М 161/00. Кальцієве мастило з додаванням відходів нафтопереробки / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, В.В. Поліщук, Ю.Г. Горпинко, А. П. Пушак; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» a201703680 заявл. 14.04.17, опубл. 25.07.18, Бюл. № 14. *Дисертантом запропоновано вводити до вихідної сировини до 10% органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів, узагальнено результати випробувань та підготовлено проєкт формули винаходу.*

30. Авторське право на твір 81635 Україна. Комп'ютерна програма «Визначення порядку змішування та кількісного співвідношення компонентів нафтових сумішей для збільшення виходу цільових фракцій в процесах нафтопереробки» («Комп'ютерна програма формування оптимальних

нафтових сумішей»)/ О.В. Тертишна, К.О. Замікула; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» реєстр. 21.09.18, Бюл. № 50. *Дисертантом на основі експериментальних даних запропоновано математичну модель розрахунку. Проведено перевірку комп'ютерної програми в умовах підприємства.*

31. Авторське право на твір 90781 Україна. Комп'ютерна програма «Комп'ютерна програма «Визначення впливу депресорної присадки на температуру застигання нафтової сировини» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» реєстр. 16.07.19, Бюл. № 53. *Дисертантом розроблено математичну модель розрахунку та перевірено адекватність комп'ютерної програми.*

32. Авторське право на твір 99020 Україна. Комп'ютерна програма «Розрахунки густини суміші палив з урахуванням її групового складу» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» реєстр. 13.08.20, Бюл. № 60. *Дисертантом досліджено залежність густини суміші палив від групового складу, розроблено математична модель розрахунку. Перевірено адекватність комп'ютерної програми.*

– тези доповідей:

33. Шевченко О. Вплив типу рослинної сировини та етерифікуючих агентів на якість біодизельного палива / О. Шевченко, І. Качкуркіна, О. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей V Науково-технічної конференції, Львів, 9 – 12 червня 2009 р. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2009. – С. 190 – 191. *Дисертантом досліджено кількісний вихід діацилгліцеридів в процесі переетерифікації рослинних олій.*

34. Афанасьєва К.В. Прогнозування інтенсивності відкладень в процесах технологічної переробки нафти / К.В. Афанасьєва, О.В. Тертишна, Ю.Ю. Симонов, Л.О. Сніжко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей VI Науково-технічної конференції, Львів, 25 – 28 квітня 2012 року / Національний університет «Львівська політехніка», Українська нафтогазова академія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 91. *Дисертантом запропоновано основні завдання, та обґрунтовано напрям дослідження щодо можливостей прогнозування стану нафтової дисперсної системи до утворення відкладів.*

35. Найда Р. Кинетика формирования твердых отложений из нефти / Р. Найда, А. Попова, И. Шурыгина, Т. Петренко, Ю. Симонов, Е. Тертышная, Л. Снежко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : збірник тез доповідей VI Науково-технічної конференції, Львів, 25 – 28 квітня 2012 року / Національний університет «Львівська політехніка», Українська нафтогазова академія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 99. *Дисертантом запропоновано план вивчення кінетики формування відкладів та проведено обробку результатів за експоненційною та логарифмічною моделями.*

36. Найда Р. Фазовые переходы в многокомпонентных углеводородных смесях / Р. Найда, А. Ю. Симонов, Е. Тертышная, Л. Снежко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей, VI Науково-технічна конференція, Львів, 25 – 28 квітня 2012 року / Національний університет «Львівська політехніка», Українська нафтогазова академія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 100. *Дисертантом застосовано пакет PIPESIM для аналітичного моделювання і діагностики рівноваги багатofазних нафтових систем і підтверджено його надійність.*

37. Попова А.В. Изучение эффективности применения растворителей для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений / А.В. Попова,

Ю.Ю. Симонов, Е. В. Тертышная, Л. А. Снежко // Проблемы химотологии: материалы IV Міжнародної науково-технічної конференції, 24 – 28 вересня 2012 р. Національний авіаційний університет, Київ, 2012. – С. 184 – 186.

*Дисертантом розроблено програму досліджень, сформульовано висновки.*

38. Сніжко Л.О. Утворення асфальто-смолисто-парафіністих відкладень у динамічних умовах / Л.О. Сніжко, Ю.Ю. Симонов, О.В. Тертишна, Р.В. Найда // Проблемы химотологии: материалы IV Міжнародної науково-технічної конференції, 24 – 28 вересня 2012 р. Національний авіаційний університет, Київ, 2012. – С.186 – 190. *Дисертантом проведено кінетичні дослідження в динамічних умовах, узагальнено результати.*

39. Тертышная Е.В. Определение потенциальной устойчивости нефтяных смесей / Е.В. Тертышная // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародної науково-техн. конференції, 19 – 24 травня 2014 р. ; Львів, 2014. – С. 42-48.

40. Роенко К. Оптичні дослідження сумісності нафти / К. Роенко, О. Калініченко, О. Тертишна, Л. Сніжко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародної науково-техн. конференції, 19 – 24 травня 2014 р. ; Львів, 2014. – С. 71 – 74. *Дисертантом сформульовано мету, запропоновано порядок досліджень, узагальнено результати.*

41. Тертышная Е. Принцип формирования стабильных нефтяных смесей / Е. Тертышная, Е. Роенко, Л. Снежко, А. Чернышов // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародної Науково-технічної конференції, 19 – 24 травня 2014р., Львів. – С. 32. *Дисертантом розроблено план та проведено дослідження стабільності кількох промислових нафт.*

42. Роенко К.В. Дослідження сумісності компонентів нафтових сумішей методом фотометрії / К.В. Роенко, О.О. Калініченко, О.В. Тертишна, А.А. Чернышов, Л.О. Сніжко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародна науково-

технічна конференція, 19 – 24 травня 2014 р. ; Львів, 2014. – С. 46.  
*Дисертантом застосовано метод фотометричного визначення стабільності нафтових сумішей.*

43. Тертишна О.В. Перспективний напрямок використання асфальто-смоло-парафіністих осадів / О.В. Тертишна, В.О. Мартиненко, А.А. Чернишов, Л.О. Сніжко // Екологія. Людина. Суспільство: збірка тез доп. XVIII Міжнародної наук.-практ. конференції НТТУ КПІ. – Київ, 27 – 29 травня 2015 р. – С. 136 – 137. *Дисертантом досліджено вплив додавання органічної частини нафтових відкладів на експлуатаційні властивості дорожніх бітумів.*

44. Ткач І. Нафтові суміші із заданими властивостями цільових фракцій / І. Ткач., В. Мартиненко, Є. Шиловська, О. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів. – 16 – 21 травня 2016 р. – С. 90. *Дисертантом досліджено методику раціонального змішування нафти Українського походження.*

45. Мартиненко В. Визначення параметрів дисперсної фази в нафтових системах / В. Мартиненко, О. Тертишна, В. Кириченко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів. – 16 – 21 травня 2016 р. – С. 39. *Дисертантом вивчено вплив ароматичних вуглеводнів на характеристики дисперсної фази.*

46. Тертишна О.В. Формування нафтових сумішей для переробки / О.В. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів. – 16 – 21 травня 2016р. – С. 24.

47. Тертишна О.В. Утилізація відкладів з нафти у процесі вісбрекінгу / О.В. Тертишна, О.О. Тертишний // Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв: збірник праць XVI Міжнародної наукової конференції, Одеса, 5 – 9 вересня 2016 р.– С.314 – 322. *Дисертантом*

*запропоновано технологію утилізації нафтових відкладів у процесах вісбрекінгу та експериментально доведено її ефективність.*

48. Тертишна О.В. Використання нафтових відкладів в якості компоненту пластичного мастила / О.В. Тертишна, К.В. Роечко, В.О. Мартиненко, Ю.Г. Горпинко, В.В. Поліщук // Хімія та сучасні технології: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, том 3, 26 – 28 квітня 2017 р.; Дніпро, 2017. – С. 41. *Дисертантом запропоновано додавати до складу вихідної сировини виробництва пластичних мастил органічну частину нафтових відкладів. Узагальнено результати випробувань зразків мастила.*

49. Мартиненко В. Вплив рослинної добавки на стабільність нафти / В. Мартиненко, О. Тертишна // Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. – 26 – 30 червня 2017 року, м. Львів. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2017. – С. 275. *Дисертантом доведено стабілізувальний ефект рослинної добавки та встановлено механізм її дії.*

50. Замікула К. Агрегація асфальтенів у нафтових дисперсних системах / К. Замікула, О. Тертишна, О. Тертишний // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. IX Міжнародної науково-технічної конференції, 14 – 18 травня 2018 року, Львів. — Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С. 114 – 117. *Дисертантом визначено мету та програму досліджень, узагальнено отримані результати.*

51. Замікула К. Підготовка нафти до транспортування і зберігання з використанням методів математичного моделювання / К. Замікула, О. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали IX Міжнародної науково-технічної конференції, 14 – 18 травня 2018 року, Львів. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С. 87 – 90. *Дисертантом на основі експериментальних досліджень розроблено алгоритм розрахунку фазної рівноваги нафтових систем. Перевірено адекватність*

*створеної комп'ютерної програми формування сумішей з депресантами рослинного походження.*

52. Білокрилова Е.Є. Депресорно-диспергаторна присадка з відновлюваної сировини / Е.Є. Білокрилова, К.О. Замікула, О.О. Тертишний, О.В. Тертишна // Chemistry and modern technologies (part II): матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 2019. – С. 40 – 41. *Дисертантом методом газової хроматографії встановлено компонентний склад діацилгліцеридів, запропоновано технологію синтезу присадки.*

53. Очерідник П.М. Регулювання стабільності нафтових дисперсних систем присадками рослинного походження / П.М. Очерідник, К.О. Замікула, О.О. Тертишний, О.В. Тертишна // Chemistry and modern technologies (part II): матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 2019. – С.51 – 52. *Дисертантом проведено оцінку ефективності діацилгліцеридів на зразках мазуту з застосуванням оптичної густини та фактору стійкості.*

54. Тертишна О. Визначення коефіцієнта флокуляції нафтових та модельних сумішей / О. Тертишна, К. Замікула, О. Тертишний, Л. Соколова // Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості: матеріали конференції X Міжнародної науково-технічної конференції, 18 – 23 травня 2020 р. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – С. 19 – 22. *Дисертантом застосовано капілярну хроматографію для визначення коефіцієнта флокуляції. Узагальнено результати випробувань нафтових та модельних сумішей.*

## ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП .....	30
Розділ 1 СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО СКЛАД НАФТОВИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ЇХ ПЕРЕРОБКИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ).....	40
1.1 Склад і структура природних і модельних нафтових дисперсних систем.....	40
1.2 Причини та фактори, які впливають на утворення асфальто-смоло-парафінових відкладів.....	45
1.3 Класифікація асфальто-смоло-парафінових відкладів.....	49
1.4 Механізм процесу кристалізації і структура відкладів.....	51
1.5 Методи боротьби та запобігання утворенню асфальто- смоло-парафінових відкладів .....	56
1.6 Нафтові суміші.....	62
1.7 Утилізація асфальтенових відкладів.....	70
1.8 Дослідження компонентного складу нафтових дисперсних систем.....	79
Висновки до розділу 1.....	83
Розділ 2 ОБ’ЄКТ, ПРЕДМЕТ І МЕТОДИ ВИКОНАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	84
2.1 Характеристика нафт, які досліджувалися.....	84
2.2 Стандартні методи виконання досліджень.....	87
2.3 Приготування та дослідження присадки рослинного походження.....	89
2.4 Визначення хімічного складу одержаної присадки....	91



2.4.1. Визначення оптимальної кількості депресорної присадки методом турбідиметрії.....	92
2.5 Визначення потенційно твердих компонентів у сумішевій нафтовій сировині.....	95
2.5.1 Видалення асфальтенів, смол і парафінів з асфальто-смоло-парафінових відкладів.....	98
2.5.2 Методика приготування модельних сумішей.....	99
2.6 Дослідження кінетики утворення асфальто-смоло-парафінових відкладів.....	100
2.7 Визначення стабільності сумішевої сировини.....	101
2.7.1 Методика оцінювання стійкості нафтових систем до розшарування.....	101
2.8 Метод визначення інтенсивності кипіння .....	103
2.9 Методи комплексного аналізу даних фізико-хімічних показників нафтових сумішей.....	108
2.9.1 Кластерний аналіз.....	108
2.9.2 Застосування факторного аналізу для виявлення особливостей нафт.....	110
2.10 Дослідження розчинення утворених асфальто-смоло-парафінових відкладів та можливостей їх використання...	111
2.10.1 Методика дослідження розчинення відкладів	111
2.10.2 Застосування асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості компонента сировини вісбрекінгу.....	112
2.10.3 Застосування асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості компонента кальцієвого мастила.....	114
2.10.4 Застосування асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості наповнювача графітного мастила.....	115
Висновки до розділу 2.....	116

		26
Розділ 3	ДИНАМІКА УТВОРЕННЯ АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФІНОВИХ ВІДКЛАДІВ.....	119
	3.1 Механізм формування асфальто-смоло-парафінових відкладів.....	120
	3.2 Дослідження динаміки накопичення асфальто-смоло-парафінових відкладів методом «холодного стрижня».....	122
	3.3 Моделювання кінетики формування асфальто-смоло-парафінових відкладів.....	124
	3.4 Дослідження впливу утворених асфальто-смоло-парафінових відкладів на швидкість осадження.....	127
	Висновки до розділу 3.....	130
Розділ 4	ФОРМУВАННЯ НАФТОВИХ СУМІШЕЙ ЗА УМОВИ СУМІСНОСТІ КОМПОНЕНТІВ.....	131
	4.1 Фактори, які в процесі переробки нафти, сприяють формуванню відкладів.....	131
	4.2. Сумішева сировина і її стабільність.....	136
	4.3 Визначення сумісності компонентів нафтових сумішей.....	146
	Висновки до розділу 4.....	149
Розділ 5	ТЕХНОЛОГІЯ ПІДГОТОВКИ НАФТОВИХ СУМІШЕЙ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ.....	152
	5.1 Визначення взаємних залежностей між фізичними властивостями нафти.....	152
	5.1.1 Факторний аналіз і класифікація.....	152
	5.2 Обґрунтування порядку змішування нафти з метою підвищення виходу цільових фракцій.....	160

5.3 Розрахунок потенціалу нафти та оптимального складу нафтових сумішей.....	161
5.3.1 Результати розрахунково-експериментального дослідження двокомпонентних сумішей.....	163
5.3.2 Результати розрахунково-експериментального дослідження трикомпонентних сумішей.....	178
Висновки до розділу 5.....	187
Розділ 6 ВПЛИВ ПРИСАДКИ РОСЛИНОГО ПОХОДЖЕННЯ НА АГРЕГАТИВНУ СТІЙКІСТЬ НАФТИ.....	189
6.1 Ефективність дії присадки на агрегативну стійкість нафти.....	190
Висновки до розділу 6.....	199
РОЗДІЛ 7 ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ФЛОКУЛЯЦІЇ КАПЛЯРНИМ МЕТОДОМ НА МОДЕЛЬНИХ ТА НАФТОВИХ СУМІШАХ.....	201
7.1 Статистична обробка даних.....	222
Висновки до розділу 7.....	225
Розділ 8 ВИКОРИСТАННЯ АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФІНОВИХ ВІДКЛАДІВ.....	227
8.1 Видалення афальто-смоло-парафінових відкладів розчинниками.....	230
8.2 Кінетика процесу розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів.....	235
8.2.1 Кінетика процесу розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів з підвищеним вмістом асфальтенів у динамічному режимі.....	235
8.2.2 Кінетика процесу розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів з підвищеним вмістом парафінів у динамічному режимі.....	246

8.2.3 Підвищення розчинної здатності прямогонних нафтових фракцій додаванням присадок.....	250
8.3 Використання асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості компонента сировини вісбрекінгу.....	252
8.4 Утилізація асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості компонента мастил.....	261
8.4.1 Асфальто-смоло-парафінові відклади в якості компонента кальцієвого мастила.....	262
8.4.2 Асфальто-смоло-парафінові відклади в якості компонента графітного мастила.....	264
8.5 Використання асфальто-смоло-парафінових відкладів як додатку до нафтових дорожніх бітумів.....	266
Висновки до розділу 8.....	272
ВИСНОВКИ.....	275
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	278
ДОДАТКИ.....	335

## Умовні позначення

A	– вміст асфальтенів
АСПВ	– асфальто-смоло-парафінові відклади
БПС	– бітумно-полімерна суміш
ГРХ	– газо-рідинна хроматографія
ЗР	– показник (критерій) здатності до розчинення
I <sub>з</sub>	– індекс забрудненості
I <sub>н</sub>	– індекс нестійкості
ІЧС	– інфра-червона спектроскопія
КЗР	– показник критичної здатності до розчинення
НДС	– нафтова дисперсна система
НПЗ	– нафто переробний завод
П	– вміст парафінів
ПАР	– поверхнево-активна речовина
ПМВ	– потенціал міжмолекулярної взаємодії
P <sub>v</sub>	– пі-велью (P-value), параметр Хейтхауза (Heithaus parameter), який характеризує стабільність нафти по асфальтенах
С	– вміст смол
C <sub>p</sub>	– коефіцієнт розгалуженості парафінів
C <sub>ар</sub>	– коефіцієнт ароматичності
C <sub>ал</sub>	– коефіцієнт аліфатичності
УФС	– ультра-фіолетова спектроскопія
X <sub>мін.</sub>	– мінімальний об'єм н-гептану (мл), який потрібно долити до 1 г нафти, щоб викликати флокуляцію асфальтенів
m	– маса

## ВСТУП

### **Актуальність роботи**

Сучасні нафтопереробні підприємства працюють на сировині, склад та властивості якої – нестабільні і змінюються залежно від походження. На виробництві також має місце зміна як якості, так і кількості сировини, що надходить на переробку. Причинами зміни складу сировини є економічна кон'юнктура ринку нафтової сировини, внаслідок чого для забезпечення проектної продуктивності в сировину залучають додаткові потоки нафтової суміші із загальної транспортної трубопровідної мережі.

Нафтова сировина являє собою складну суміш органічних сполук, між якими існують різного роду міжмолекулярні взаємодії: дисперсійні, вандер-ваальсові, водневі зв'язки та ін., роль яких суттєво проявляється за знижених температур. Характер і результат подібного роду взаємодій залежать від взаємного співвідношення окремих компонентів нафтової системи.

Нафта кожної товарної партії відрізняється індивідуальним груповим складом. Тому завдання регулювання низькотемпературних властивостей нафтової сумішевої системи та забезпечення її стабільності вирішується в кожному конкретному випадку окремо. Нафти характеризуються значним вмістом важких фракцій, де сконцентровані найбільш складні за будовою сполуки, які суттєво впливають на поведінку нафтової системи. Присутність нативних поверхнево-активних сполук у складі нафти може, як покращувати деякі функціональні властивості, так і викликати ряд ускладнень, таких як утворення асфальто-смоло-парафінових відкладів на поверхнях нафтопромислового обладнання та трубопроводів.

Рішення фундаментальних і прикладних проблем, пов'язаних з нафтовими відкладами і розроблення раціональних технологій боротьби з їх утворенням та утилізацією вимагають значного збільшення об'єму і глибини

інформації про поведінку осадоутворюючих компонентів – твердих парафінів, смол, асфальтенів. Це надає значної актуальності роботам з комплексного вивчення стабільності нафти, пошуку способів запобігання утворенню і видалення осадів, прогнозуванню поведінки нафтових системи у процесі змішування.

Регулювання низькотемпературних властивостей передбачає управління енергією міжмолекулярних взаємодій в нафтовій системі введенням хімічних реагентів. Розроблено великий спектр присадок для поліпшення низькотемпературних властивостей нафтових дисперсних систем: депресори, диспергатори, присадки, що знижують в'язкість нафти, інгібітори асфальто-смоло-парафінових відкладів. Як правило, це композиції, що включають високомолекулярні сполуки близькі за будовою до вуглеводнів нафти, здатні управляти процесами структуроутворення в нафтовій системі. Значний ресурс для регулювання структурно-механічних характеристик нафтових систем представляють добавки рослинного походження, актуальність дослідження яких обумовлена їх поновлюванністю, невисокою вартістю, екологічною безпекою та можливістю залучення в склад нафтової сировини з метою їх подальшої спільної переробки.

Сучасна тенденція переробки сумішевої нафтової сировини обумовлює важливість регулювання впливу складу сировини і основних параметрів фракціонування на результати первинної перегонки і використання виявлених закономірностей для інтенсифікації процесу ректифікації.

Аналіз роботи діючих установок і наукових даних показує, що виходи цільових фракцій під час зміни складу сировини змінюються неадитивно. Однак відсутні будь-які загальні виявлені закономірності і конкретні рекомендації щодо визначення кількісних і якісних змін в процесі спільної перегонки сумішевої сировини.

Пошук оптимальної рецептури компаундування нафтової сировини, оцінка зміни глибини переробки нафтових сумішей для підвищення ефективності процесу перегонки з використанням програмних продуктів,

адаптація технологічного режиму роботи установок у процесі коливання складу нафтової сировини з метою збільшення виходу світлих дистилатів, забезпечення заданої глибини відбору цільових фракцій і чіткості розділення є важливими науковими і прикладними завданнями нафтохімічних підприємств України.

Детальне систематизоване дослідження ресурсозбереження сировинного матеріалу, направлене на підвищення ефективності технологічної переробки сумішей нафт, розроблення раціональних технологій попередження осадоутворення та утилізація нафтових відкладів є важливою науково-прикладною проблемою.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота виконана відповідно до пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки України на період до 2020 року згідно з п. 3 «енергетика та енергоефективність» і п. 4 «раціональне природокористування» статті 3 Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» від 11.07.2001 № 2623-III; згідно з планами наукових досліджень кафедри технологій палива, полімерних та поліграфічних матеріалів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» в межах науково-дослідних проектів: № 17140699 «Вуглеводневі дисперсійні системи та їх вплив на конструкційні матеріали» (державний реєстраційний номер 0114U002801), № 17/180899 «Переробка традиційних та альтернативних енергоресурсів» (державний реєстраційний номер 0118U000915), №35/200599 «Переробка енергоресурсів та інноваційних полімерних і еластомерних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0120U100704).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є розвиток науково-технічних основ ресурсозберігаючих технологій переробки нафтових сумішей із залученням вторинної вуглеводневої сировини для забезпечення максимального виходу нафтопродуктів.



Для реалізації поставленої мети в роботі необхідно було вирішити наступні завдання:

- встановити основні закономірності підготовки сумішевої нафтової сировини з визначенням її оптимального складу, послідовності введення компонентів для збільшення виходу цільових фракцій, розробити алгоритм графоаналітичного методу та математичну модель процесу;
- визначити зміни фракційного складу нафтової сировини під час змішування різних видів нафти, провести дослідження процесу перегонки оптимізованих нафтових сумішей для оцінки ступеня підвищення виходу цільових фракцій відносно адитивно розрахованого потенціалу;
- встановити кінетичну стабільність сумішевої нафти та оцінити вплив окремих груп високомолекулярних компонентів (парафінів, смол і асфальтенів) на колоїдну рівновагу систем для попередження утворення осадів;
- встановити залежності осадоутворення в нафтах від концентрації смол, асфальтенів і твердих вуглеводнів, визначити вплив температурних факторів на динаміку накопичення асфальто-смоло- парафіністичних відкладів;
- дослідити вплив структуроутворюючих присадок на основі продуктів рослинного походження із відходів виробництва біодизеля на характеристики потенційно твердих складових нафти та встановити особливості їх взаємодії;
- визначити особливості процесів розчинення асфальто-смоло- парафіністичних відкладів для спрямованого вибору та оцінки ефективності розчинників осадів;
- обґрунтувати технологічні можливості утилізації та переробки нафтових відходів та розробити технологічні рішення використання органічної частини асфальто-смоло-парафіністичних відкладів у процесах одержання компонентів мастил, у сировині вісбрекінгу та асфальто-бетонних сумішей.

**Об'єкт дослідження** – процеси формування стабільних нафтових сумішей для одержання максимального виходу нафтопродуктів і технологія вилучення і промислового використання органічної частини нафтових відкладів.

**Предмет дослідження** – комплекс ресурсозберігаючих технологій підготовки стабільних нафтових сумішей родовищ України, підвищення стійкості до осадоутворення нафтових дисперсних систем, підготовки вторинної вуглеводневої сировини із нафтових відкладів для одержання компонентів мастил, сировини вісбрекінгу, асфальто-бетонних сумішей.

### **Методи дослідження**

Основні експериментальні результати роботи отримано за допомогою сучасних методів досліджень. Густину, в'язкість, температуру застигання, фізико-хімічні властивості нафти визначали стандартними методами. Фракційний склад нафти визначали методом імітованої дистиляції, дослідження вмісту води в нафтах визначали за методом Діна-Старка, груповий склад нафти визначали за методом анілінової точки. Хімічний склад речовин встановлювали із застосуванням методології, заснованої на комбінації сучасних інструментальних методів дослідження (ГРХ, ІЧ спектроскопія, оптична мікроскопія, турбідиметрія). Для класифікації і групування фізико-хімічних властивостей нафти і визначення можливих кореляцій між ними, виявлення особливостей нафти залучали статистичні методи аналізу. Стійкість нафтових систем до розшарування оцінювали крапельним методом. Кінетику формування відкладів в нафті вивчали методом «холодного стрижня». Виділення і визначення вмісту асфальтенів, смол, парафінів та вуглеводнів в нафті і нафтових відкладах здійснювали із застосуванням процесів розчинення, екстракції, адсорбції та ректифікації.

## Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше розроблено та науково обґрунтовано теоретичні засади реалізації внутрішнього потенціалу нафти оптимізацією складу та співвідношення компонентів нафтових сумішей з використанням кластерного та факторного аналізів багатовимірних фізико-хімічних характеристик і нової форми графоаналітичного визначення фракційного складу та способу інтенсифікації перегонки вуглеводневої сировини, що забезпечує максимальний вихід цільових фракцій.

2 Вперше обґрунтовано спосіб формування стабільних багатокомпонентних сумішей нафти та розроблено алгоритм оцінювання стійкості нафтових дисперсних систем до випадіння осадів, що базується на аналізі групового та фракційного складу нафти.

3. Вперше виявлено залежності та особливості макрокінетики розчинення асфальто-смоло-парафіністих відкладів в аліфатичних та бінарних аліфатико-ароматичних системах в інтервалі температур 10 – 35°C. Визначено, що динаміка зміни ступеня розчинення відкладів має експоненційний характер та включає дві стадії. Апробований спосіб визначення кінетичних характеристик процесів, що мають місце за різних температурних режимів дозволяє підібрати ефективні розчинники асфальто-смоло-парафіністих відкладів різного типу.

4. Набула подальшого розвитку на підставі кінетичних досліджень наукова уява процесу формування асфальто-смоло-парафіністих відкладів, що полягає в перенесенні розчинених потенційнотвердих складових із об'єму нафтового середовища до внутрішніх поверхонь обладнання через молекулярну дифузію під дією градієнта температур.

5. Набула подальшого розвитку уява механізму стабілізуючої дії синтезованого із відходів виробництва біодизелю діацилгліцериду як присадки з меншим параметром розчинності ніж у вуглеводнів. Стабілізуюча дія даної присадки полягає в адсорбції на поверхні парафінів його неполярних алкільних ланцюгів (до C<sub>17</sub>) з одночасним орієнтуванням

полярних частин (–ОН) в дисперсійне середовище, що створює сили відштовхування між агрегатами.

6. Встановлено характер зміни коефіцієнта флокуляції на прикладі модельних систем у присутності осадотвірних компонентів методом паперової хроматографії. Доведено пряму залежність зростання коефіцієнту флокуляції від концентрації твердих парафінів і асфальтенів у асфальтено-парафінистих сумішах та зворотну – від концентрації парафінів і смол. Підтверджено, що у смоло-парафінистих модельних сумішах смоли проявляють властивості природних поверхнево-активних речовин і уповільнюють процес кристалізації. Асфальтени, навпаки, в присутності твердих парафінів є додатковими центрами кристалізації.

#### **Практичне значення отриманих результатів:**

– розроблено алгоритм та створено комп'ютерну програму (авторське право на твір 81635) графоаналітичного визначення інтенсивності кипіння нафти з використанням їх фракційного складу (кривих істинних температур кипіння) для формування оптимальних нафтових сумішей, що дозволило прогнозувати та регулювати вихід цільових фракцій. (акт впровадження програмного продукту додаток Б);

– встановлено оптимальний склад багатоконпонентних нафтових сумішей спільно з ПАТ «Укртатнафта», за результатами якої встановлено послідовність змішування компонентів та їх кількісне співвідношення, що забезпечило підвищення виходу газової фракції на 3,5 % (двокомпонентна суміш) і на 2,6 % (трикомпонентна суміш) відносно адитивно розрахованого.;

– розроблено способи використання вуглеводневих розчинників власного виробництва нафтопереробних підприємств для видалення нафтових відкладів та утилізації. Встановлено, що для розчинення парафінистих відкладів ефективно застосовувати прямогонні фракції 110 – 150°C і 150 – 200°C. Відклади з підвищеним вмістом асфальтенів розчиняються композицією аліфатично-ароматичних розчинників (бензол і гексан у

співвідношенні 1:1) за максимально допустимої температури 35°C. Використання синтезованої присадки рослинного походження (діацилгліцериду) дозволило збільшити ступінь розчинності компонентів відкладів через диспергувальну здатність (акт випробування додаток Е, патент України на корисну модель 101003). Розроблено комп'ютерну програму визначення впливу депресорної присадки на температуру застигання нафтової сировини (авторське право на твір 90781);

– запропоновано технологічні рішення щодо використання до 10% мас органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів у виробництвах кальцієвих (патент на винахід 117417) і графітних мастил (патент на винахід 116077) на ТОВ «НВП Агрінол» (акти випробування додатки Д і Г); асфальтобетону (до 12% мас.) на КП «Кременчуцьке підрядне спеціалізоване шляхо-будівельне управління» (акт апробації додаток В); у процесі вісбрекінгу (до 20% мас.). Прибуток від переробки гудрону в суміші з 20% асфальто-смоло-парафіністих відкладів зростає в 1,2 рази порівняно з прибутком від використання традиційної сировини. Залучення відкладів до переробки гудрону є економічно вигідним рішенням, що дозволяє одержувати додаткову кількість компонентів палив. Запропоновано принципові технологічні схеми промислових установок утилізації нафтових відкладів;

– упроваджено результати досліджень зміни фізико-хімічних характеристик нафтових дисперсних систем під час змішування, переробки та зберігання для використання в навчальному процесі на кафедрі хімічної технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів (ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет») під час викладання дисципліни «Фізика та хімія горючих копалин», «Теоретичні основи технологічних процесів переробки горючих копалин», «Первинна переробка нафти», «Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології» (акт впровадження додаток Ж); на кафедрі металургійного палива та вогнетривів (Національна металургійна академія України) під час викладання дисциплін «Оптимізація хіміко-технологічних

процесів», «Технологія переробки нафти та газу» (акт впровадження додаток К); на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу (Національний університет «Львівська політехніка») під час викладання дисциплін «Хімія нафти і газу», «Технологія переробки нафти і газу, частина 1», «Технологія переробки нафти і газу, частина 2», «Математичні методи в хімії і хімічній технології» (акт впровадження додаток И).

Практична значимість роботи підтверджена двома патентами на винахід; двома патентами на корисну модель; трьома авторськими правами на твір, чотирма актами впровадження та чотирма актами випробування та апробації.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок здобувача полягає в проведенні критичного аналізу умов порушення стабільності нафти і нафтових сумішей під час транспортування, зберігання та переробки, причин утворення асфальто-смоло-парафіністих відкладів та наявних способів запобігання осадотворенню, систематизації й експериментальній перевірці тестів та критеріїв оцінювання стійкості нафтових дисперсних систем до випадіння осадів, проведенні кінетичних досліджень формування і розчинення асфальто-смоло-парафіністих відкладів, встановленні ефективних розчинників відкладів, випробуванні присадки рослинного походження, промислових присадок-інгібіторів та їх композицій для видалення відкладів, дослідженні способів інтенсифікації перегонки сумішевої нафтової сировини для одержання максимального виходу цільової фракції, створені та апробації програмного продукту з оптимізації складу та порядку формування сумішевої сировини, розробленні технологічних параметрів виробництва кальцієвих і графітних мастил, асфальтобетону та процесу вісбрекінгу із додаванням певної кількості органічної частини асфальто-смоло-парафіністих відкладів. Внесок автора в роботи, які опубліковані у співавторстві, полягав у реалізації досліджень, безпосередній участі в аналізі та інтерпретації даних, підготовці публікацій і проведенні дослідно-промислових випробувань.

Всі отримані наукові узагальнення, положення, результати, висновки і рекомендації, відображені в дисертаційній роботі, виконані автором особисто.

### **Апробація результатів дисертації**

Матеріали дисертаційної роботи оприлюднено на наукових конференціях: Науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2009, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020); Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми хімотології», (Київ, 2006, 2012); I Международная научно-практическая конференция (Чебоксары, 2011); XVIII Міжнародна науково-практична конференція НТТУ КПІ «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2015); XVI Міжнародна наукова конференція «Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв» (Одеса, 2016); Міжнародна науково-практична конференція «Chemical Technology and Engineering» (Львів, 2017); II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків, 2019).

### **Структура та обсяг дисертації**

Дисертаційна робота складається зі вступу, восьми розділів, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації становить 352 сторінки: містить 57 таблиць за текстом, 82 рисунків за текстом, список використаних літературних джерел із 470 найменувань на 56 сторінках і 6 додатків на 18 сторінках.

Основні матеріали дисертаційної роботи висвітлено в 54 опублікованих працях: розділи у 4 монографіях, 25 статей у наукових фахових виданнях, з яких 4 – входять до наукометричних баз Scopus; 5 – є періодичними виданнями інших держав; 2 патенти на винахід; 2 патенти на корисну модель; 3 авторських права на твір; 22 тези доповідей у матеріалах міжнародних та українських конференцій. Усі публікації містять результати особистої роботи автора на окремих етапах дослідження і відображають основні положення і висновки дисертаційної роботи. Усі публікації містять результати особистої роботи автора на окремих етапах дослідження і відображають основні положення і висновки дисертаційної роботи.

## Розділ 1

## СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО СКЛАД НАФТОВИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ЇХ ПЕРЕРОБКИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

## 1.1 Склад і структура природних і модельних нафтових дисперсних систем

Складна багатокomпонентна суміш, така як нафта, проявляє в залежності від зовнішніх умов, властивості молекулярного розчину або дисперсної системи природного походження, складається з вуглеводневих і неуглеводневих структур. Вуглеводнева частина нафти включає алкани і циклічні (циклоалкани, арени) вуглеводні, які можуть бути індивідуальної і гібридної будови. Гетероциклічні сполуки містяться в складі вуглеводневої частини нафти, яка представлена в основному смолами і асфальтенами [1].

В силу високої розчинності дисперсних частинок смолисто-асфальтенових речовин у вуглеводневому дисперсному середовищі у процесі зміни його складу і під дією зовнішніх факторів в нафтовій системі можливі взаємні зворотні переходи від грубодисперсних до нанорозмірних частинок. На властивості нафтових дисперсних систем впливають поверхневі і/або міжфазні явища, які пов'язані зі збільшенням поверхні розділу фаз і вмісту молекул, що знаходяться в поверхневих і/або міжфазних шарах.

Кількісне співвідношення між парафіновими, нафтовими, ароматичними вуглеводнями та іншими компонентами визначає властивості нафти, які необхідно враховувати під час операцій транспортування і зберігання (густина, коефіцієнт температурного розширення), перекачування (в'язкість, напруга зсуву, температура застигання, теплоємність, теплопровідність, тиск насиченої пари), переробці і використанні в якості



палива (вихід фракцій, температура початку та кінця кипіння, молекулярна маса і ін.). В-роботах [2, 3] показано, що всі ароматичні вуглеводні в області їх низької концентрації в рідких нафтопродуктах характеризуються зниженою здатністю до структуроутворення в порівнянні з парафіновими вуглеводнями.

Хімічний склад, будова і властивості високомолекулярних сполук нафти характеризуються рядом загальних особливостей, що відрізняють їх від інших груп природних і синтетичних високомолекулярних речовин.

Основну частину нафти складають алкани (парафіни). Вміст алканів в нафтах коливається від 2 до 50% і більше. З нафти виділені всі алкани нормальної будови, починаючи від  $\text{CH}_4$  і до  $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ . Максимум об'ємного вмісту н-алканів в нафтах припадає на н-гексан (1,8%) і н-гептан (2,3%), поступово вміст інших вуглеводнів знижується, досягаючи 0,09% для  $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ .

Важливе значення має присутність в нафтах алканів з високою температурою плавлення, яка підвищується зі зростанням їх молекулярної маси. Починаючи з гексадекану ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) і вище за нормальної температури алкани є твердими речовинами. Залежно від температури і концентрації алкани можуть перебувати в нафті в розчиненому або кристалічному стані. За рівної молекулярної маси розгалужені алкани характеризуються більш низькими температурами плавлення [4, 5].

Відповідно до технічної термінології під поняттям «парафіни нафти» розуміють вищі алкани (вуглеводні нормальної і розгалуженої будови, які викристалізуються з ацетон-толуольного розчину за температури мінус  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ), з деяким вмістом алкілнафтоєнових і алкілароматичних вуглеводнів з довгими алкільними ланцюгами. Кількість парафінів в нафтах коливається від 0 до 12%. Їх відносна густина в твердому стані ( $15\text{ }^\circ\text{C}$ ) коливається в межах  $0,906\text{-}0,915\text{ г/см}^3$  [6].

Парафінові вуглеводні нафти відносяться до неполярних сполук, здатних кристалізуватися разом, утворюючи змішані кристали і являються "будівельним матеріалом" в процесах структуроутворення. Формування структури відбувається в результаті послідовного виділення з розчину і

відкладення на кристалічній решітці молекул твердих парафінів у процесі поступового зниження температури [4, 7].

Смоли і асфальтени відносяться до гетероорганічних сполук нафти [8]. Відповідно до класифікації вуглеводневої сировини [9] нафти містять до 35% (мас.) смолисто-асфальтенових речовин. Гетероатоми містяться в різних функціональних групах: альдегідних, карбонільних, карбоксильних кислотах і амідах, які являються частиною молекули асфальтенів, що входять до складу металокомплексів. Вміст ароматичного вуглецю в природних асфальтенах коливається в межах 40-60%, атомне співвідношення Н/С 1,0-1,2.

Молекули асфальтенів характеризуються наявністю конденсованого ароматичного ядра, невеликих бічних аліфатичних ланцюжків, і наявністю в складі таких елементів, як сірка, кисень, азот, а також ванадій і нікелю. Асфальтени представляють собою нафтову фракцію, яка розчинна в ароматичних вуглеводнях (толуол) і нерозчинна в н-алканах (н-гептан). Молекулярна маса, полярність, ароматичність осаджених асфальтенів підвищується зі збільшенням числа атомів вуглецю в н-алканових осаджувачах [10].

Істотна відмінність смол від асфальтенів полягає в їх розчинності і молекулярно-масовому розподілі. Перші розчиняються у всіх вуглеводнях нафти, самі є розчинниками асфальтенів і тим середовищем, яке забезпечує перехід від полярної частини нафти (асфальтени) до неполярної. Смоли є стабілізаторами, які попереджують флокуляцію асфальтенів в нафті і в нафтових залишках та істотно впливають на розчинність асфальтенів. Смоли полегшують розчинення асфальтенів у вуглеводневих розчинниках, характеризуються невеликим ступенем ароматичності, полідисперсності і відсутністю структури. Саме завдяки полідисперсності смол, широкому інтервалу молекулярних мас, відсутності відносно сформованої молекули, невеликому розміру і малому ступені ароматичності, міжмолекулярні взаємодії у них не набувають вирішального значення. Внаслідок чого їх можна розділити на фракції однотипних речовин.

Характерною особливістю смолисто-асфальтенових речовин є значні молекулярні маси, полярність, парамагнетизм, висока схильність до міжмолекулярної взаємодії і асоціації, полідисперсність, проявлення колоїдно-дисперсних властивостей і наявність в їх складі різних гетероелементів [5].

У ряді робіт встановлено, що прямого зв'язку між вмістом парафіну в нафті і інтенсивністю його відкладення немає [11, 12]. На думку дослідників, відсутність такого зв'язку обумовлена перш за все істотною відмінністю складу твердих вуглеводнів, а саме, різницею у співвідношеннях ароматичних, нафтенівих і парафінових сполук у високомолекулярній частині вуглеводнів, яка за стандартними методами дослідження нафти не визначається [13, 14]. Високомолекулярні вуглеводні метанового ряду легко виділяються з розчину з утворенням щільних відкладів. Високомолекулярні вуглеводні з розгалуженою структурою – ароматичні, нафтеніві і ізоалкани утворюють менш міцні кристалічні відклади, які мають властивість утримувати рідку фазу. Ці пухкі і напіврідкі кристалічні відклади порівняно легко видаляються природним потоком рідини, не викликаючи жодних ускладнень і, навпаки, відклади, сформовані з метанових вуглеводнів у поєднанні з асфальто-смолистими речовинами, створюють щільні осади, на ліквідацію яких витрачається багато зусиль.

Встановлено, що в асфальто-смоло-парафінових відкладах (АСПВ) міститься значно більше, ніж у нафтах, що їх утворюють, мінеральних речовин, смол, асфальтенів [15, 16]. Густина АСПВ перевищує густину нафти, причому в зневоднених зразках вона наближається до  $1000 \text{ кг/м}^3$ . Дослідження по вивченню складу нафти, АСПВ і розробці композицій для інгібування і видалення відкладів відображені в монографії [17].

Властивості асфальто-смолистих речовин визначаються не їх елементним складом, а перш за все ступенем міжмолекулярної взаємодії компонентів. Незважаючи на інтенсивні дослідження високомолекулярних сполук нафти фізико-хімічними методами, питання про структуру АСПВ

залишається відкритим [18, 19, 20, 21, 22]. Ці сполуки є своєрідною «чорною скринькою» хімії нафти і механічне перенесення традиційних методів, придатних для хімії монокомпонентних речовин, на асфальтени і смоли не завжди виправданий.

Зацікавленість до досліджень властивостей асфальтенів обумовлена їх впливом на процеси транспортування [23], переробки [24, 25, 26, 27] та утилізації нафти [28, 29, 30].

Показано, що зміни в температурі [31], тиску [32, 33, 34, 35], складі нафти [36] можуть викликати осадження асфальтенів.

Поведінка природних нафтових систем в лабораторній практиці досліджується на модельних системах. Доцільність використання модельних систем обумовлена наявністю ряду обмежень, які накладаються під час дослідження природних нафтових об'єктів. Модельна нафта являє собою дисперсну систему, в якій основним компонентом дисперсної фази є асфальтени, які інтегровані в дисперсійне середовище – вуглеводневу матрицю. Варіювання властивостей розчинника асфальтенів дозволяє моделювати в лабораторних умовах характерні для нафтового середовища ситуації. Так, поступове збільшення кількості n-алкана-осаджувача в бінарному модельному розчиннику толуол/n-алкан дозволяє успішно відтворити експериментальні спостереження втрати агрегативної стійкості нафти внаслідок зміни термобаричних умов та складу нафти.

На нафтопереробні підприємства нафта надходить з різних родовищ, в основному у вигляді сумішей, які одержують в певному регіоні. Тому кожна партія нафти відрізняється за своїми властивостями, що впливають на умови зберігання та технологічні підходи під час переробки.

Українські нафти, згідно з фізико-хімічними характеристиками, умовно можна розділити на дві групи: високопарафіністі і малопарафіністі. До групи високопарафіністичних відносяться нафти Прикарпаття – Волинська, Битківська, Орловська, Уличанська і нафти Дніпровсько-Донецької западини – Прилукська, Рибальська, Новогригорівська [37, 38, 39, 40]. Вміст в них

парафіну з температурою плавлення  $49 - 52^{\circ}\text{C}$  складає  $8,0 - 17,5 \%$ . Високопарафіністі нафти характеризуються малим вмістом сірки в межах від  $0,2$  до  $0,5 \%$ . В парафіністих і малопарафіністих нафтах вміст сірки досягає  $0,7 \%$  і вони класифікуються як нафти сірчисті. Перелічені нафти являються легкими з високим вмістом бензинових фракцій.

Суттєво різняться нафти за вмістом смол. Наприклад, у Новогригорівській нафті сілікагеливих смол  $3,7 \%$ , а у Качанівській їх вміст досягає  $16,1 \%$ .

По груповому вуглеводневому складу бензинові фракції більшості марок нафти розрізняються мало і характеризуються високим вмістом нафтових вуглеводнів до  $40 - 50 \%$ .

Нафти з високим вмістом парафінів характеризуються підвищеною температурою застигання. Наприклад, за температури мінус  $20^{\circ}\text{C}$  і нижче нафта з вмістом  $5 - 8 \text{ мас.}\%$  парафіну втрачає плинність.

## 1.2 Причини та фактори, які впливають на утворення асфальто-смоло-парафінових відкладів

Формування асфальто-смоло-парафінових відкладів відбувається через молекулярну дифузію, під час переміщення молекул парафінів в більш холодну зону, таку як стінки трубопроводу, резервуару, технологічного обладнання. Незначний вплив може також надавати диспергування, що відбувається через дотичні напруги і гравітаційне осадження [41].

Утворення відкладів на поверхні обладнання являє собою складний процес, що супроводжується переходом мікродисперсної фази в макродисперсну, її ущільненням з утворенням монолітного шару [42]. Під час транспортування і зберігання нафти відбувається падіння температури через теплообмін з навколишнім середовищем. Внаслідок цього, знижується розчинність парафіну в нафті, і його кристали через міжмолекулярні взаємодії

формують міцну парафінову сітку, як в об'ємі, так і на твердій поверхні [43, 44, 45, 46]. Через різницю температур між стінкою і середовищем, яке може перебувати в стані спокою чи руху, виникає температурний градієнт, який направлений перпендикулярно від охолодженої поверхні. Температура нафти знижується, що призводить до виділення кристалів парафінових вуглеводнів. Утворені кристали не залишаються в дисперсійному середовищі, а відкладаються на поверхні обладнання в напрямку теплопередачі [47]. Показано, що під час збільшення різниці між температурами нафтового та навколишнього середовища кількість утворених АСПВ зростає пропорційно [48].

Мікронерівності, шорсткість стінок труб викликають вихроутворення та сповільнюють швидкість руху потоку біля стінок, що супроводжується утворенням нових центрів кристалізації парафінових вуглеводнів, збільшується адгезія кристалів на поверхні стінок, блокується рух кристалів між виступами та впадинами поверхні [49, 50]. На інтенсивність утворення осаду впливають властивості матеріалів, з яких виготовляється технологічне обладнання. Чим більша полярність матеріалу, тим менша інтенсивність утворення АСПВ. Якість обробки, нерівності поверхні інтенсифікують змішування і впливають на процес формування АСПВ тільки на початковій стадії. З часом інтенсивність осадового утворення стабілізується і не залежить від якості обробки поверхні, внаслідок утворення початкового шару відкладів [51].

Основною структурною одиницею асфальто-смоло-парафінових відкладів, як правило, є твердий парафін. Вуглеводні парафінового ряду при зниженні температури системи легко виділяються з розчину з утворенням щільних «упаковок» [52], тому увага більшості дослідників направлено на вивчення фазових переходів саме цієї групи вуглеводнів нафти: температури початку кристалізації, тобто температури насичення нафти парафіном [53, 54, 55, 56].

Також важливою особливістю структурно-механічних властивостей парафінів є різке зниження показника температури початку кристалізації у процесі додаткового введення смолисто-асфальтенових речовин, що викликає структурне ущільнення. В роботі [57] стверджується, що зі збільшенням вмісту нафтових смол до 2% парафінова структура із суцільної кристалічної решітки перетворюється в просторово переривчасте формування з більшим об'ємним вмістом рідкої фази.

Автори [58] під час дослідження модельних сумішей прийшли до висновку, що з підвищенням концентрації парафінів і смол, кількість осаду збільшується, під час зростання концентрації асфальтенів – знижується. У процесі дослідження осадоутворення на реальних нафтових системах тими ж авторами показано, що на формування осаду в нафті впливає співвідношення тверді парафіни: смоли: асфальтени. Зі збільшенням співвідношення смоли:парафіни знижується кількість виділеного осаду [59].

Процес парафіноутворення залежить від співвідношення асфальтенових (А) і смолистих (С) сполук в складі нафти. Зі збільшенням параметра А/С температура насичення знижується – асоціати асфальтенів в нафті менш стабілізовані через нестачу стабілізуючих компонентів (смол), що і призводить до зменшення температури насичення. Процес кристалізації парафінів такої нафти пригнічується асоціатами і відкладення парафіну не відбувається. За невеликими значеннями А / С навпаки, температура насичення зростає – асфальтени не впливають на парафіноутворення, парафін вільно виділяється з нафти [60].

Відомо, що навіть невелика кількість смолисто-асфальтенових речовин може значно уповільнити або навіть запобігти формуванню просторових дисперсних структур, утворених кристалами парафінів. Смоли і асфальтени є природними депресорами, але працюють вони тільки в певних концентраціях і за певним співвідношенням, яке для кожної нафти є індивідуальним і залежить від будови їх молекул і вмісту в розчині [61, 62].

Асфальтени і смоли адсорбуються на кристалах парафіну і утворюють щільну упаковку молекул, що викликає агломерацію кристалів малих розмірів без зміни структури в цілому. Також встановлено, що незалежно від типу асфальтенів і за їх співвідношенням до парафіну як 0,5 – 1 до 20 значно посилюється процес утворення відкладів через формування мікроструктури. Нейтральні і кислі смоли сприяють інтенсивній агрегації в парафіновмісній системі і збільшенню кількості утвореного осаду.

Крім того смолисто-асфальтенові речовини і нафтові кислоти є природними поверхнево-активними речовинами. У міру старіння відклади ущільнюються під дією гідродинамічного і гідростатичного тиску, відбувається «віджимання» з їх складу більшої частини рідкої фази.

Таким чином, основними факторами, які мають значний вплив на процес утворення АСПВ, є [63, 64]:

- хімічний склад вуглеводневої сировини, а точніше присутність в нафті здатних до осадження високомолекулярних парафінів і смолисто-асфальтенових речовин;
- порушення гідродинамічної рівноваги рідинної системи;
- зменшення температури в нафтовому середовищі;
- зміна швидкості руху нафтової суміші та окремих її компонентів;
- стан поверхні технологічного обладнання.

Інтенсивність утворення АСПВ залежить від переваги одного або декількох факторів, які можуть змінюватися безперервно, тому характер, кількість і склад відкладів не постійні [65, 66, 67].

Розмежування факторів, що впливають на інтенсивність утворення АСПВ, дозволяє краще зрозуміти механізми їх формування. В реальній ситуації проявляється сукупний результат дії декількох факторів.

Оперативний контроль за утворенням дисперсної фази, яка обумовлена появою кристалів парафіну, дозволяє своєчасно вжити заходів щодо запобігання утворенню АСПВ. Для прозорих систем, таких як газоконденсат, досить інформативними є оптичні методи [68]. Для нафти і темних



нафтопродуктів пропонуються розрахункові методи [69]. В роботі [35,55] наводиться розрахунок визначення температури насичення нафти парафіном з метою визначення інтервалів початку інтенсивної парафінізації.

Дослідження багатofакторної залежності температури та умов ймовірної появи АСПВ з урахуванням різного вмісту парафінів і смол, які здатні в значній мірі впливати на температуру насичення нафти парафіном, приведені в роботах [70, 71, 72, 73].

Залишаються актуальними питання дослідження нафтових систем і рішення проблем приготування сумішевої нафтової сировини та її технологічної переробки, які безпосередньо пов'язані з виявленням природи смолисто-асфальтенових речовин, а саме: умов та причин їх утворення, існування та руйнування. Відомості про структуру нафтових дисперсних систем залишаються предметом наукових дискусій, по причинах складної внутрішньої організації високомолекулярних вуглеводневих компонентів нафти, відсутністю єдиних методологічних підходів до вивчення багатокомпонентних систем, а також, труднощами аналізу і інтерпретації результатів, отриманих інструментальними методами.

### 1.3 Класифікація асфальто-смоло-парафінових відкладів

У літературі запропоновано кілька варіантів класифікації АСПВ [74, 75, 76, 77]. За умовами формування АСПВ розподіляють на два види – парафінові відклади і осади (донні відклади).

Парафінові відклади формуються в основному під час кристалізації твердих вуглеводнів безпосередньо на поверхні обладнання у напрямку теплопередачі.

Осади формуються в основному в донній частині резервуарів, ємностей і за малими швидкостями потоку в нижній частині трубопроводів в результаті седиментації зважених в рідині частинок смолопарафінової маси і механічних

домішок. За складом відклади і осад практично однакові, але останні мають менш щільну структуру [78].

В одному з варіантів класифікації виділяють три види відкладів [79]: з переважанням органічних речовин; з переважанням неорганічних речовин; з приблизно рівним вмістом органічних і неорганічних компонентів. Класифікація АСПВ, що відображає вміст в них органічних компонентів:

– асфальтенові –  $\Pi / (A + C) < 1$ ;

– парафінові –  $\Pi / (A + C) > 1$ ;

– змішані –  $\Pi / (A + C) \sim 1$ , де А, С і  $\Pi$  – вміст (% мас.) асфальтенів, смол і парафінів, відповідно.

Ця класифікація є недосконалою, так як в ній вміст смол і асфальтенів розглядається тільки як сукупність  $C + A$ . В роботі [11] наводяться параметри сумарного вмісту смолисто-асфальтенових речовин і їх співвідношення ( $C / A$ ). Оскільки смоли і асфальтени характеризуються різною розчинністю в вуглеводневих розчинниках, асфальтени добре розчинні в ароматичних і погано розчиняються в парафінових (алканових) вуглеводнях. Співвідношення  $C / A$  може відігравати суттєву роль у процесі вибору розчинника для відмивання АСПВ [80, 81].

Дослідження по визначенню типу АСПВ [82] показали, що в результаті співосадження високомолекулярних парафінових вуглеводнів з асфальтенами вихід асфальтенів може бути значно завищений. Цей факт пояснюється однаково низькою розчинністю асфальтенів і високомолекулярних парафінів в легких n-алканах. У процесі деасфальтизації АСПВ практично завжди відбувається співосадження парафінових вуглеводнів з асфальтенами і, отже, визначення типу АСПВ в ряді випадків може бути неправильним.

Огляд літератури показав, що тип АСПВ визначає рецептуру базового розчинника [83, 84, 85]. Велике значення для індивідуального підбору розчинника для конкретних відкладів має інформація про хімічний склад парафінів в АСПВ. Запропонована [86] схема розподілу АСПВ на компоненти, а також виявлення кристалічної фази парафінових вуглеводнів в асфальтенах

дозволяє оцінити не тільки вміст, а й якісний склад парафінових вуглеводнів в АСПВ і виділити три типи парафінових вуглеводнів, які розрізняються за фізичними властивостями. Тип I – кристалічна фаза яких представлена переважно тугоплавкими парафінами; тип II – кристалічна фаза твердих парафінів присутня у кількості від слідів до 4% і тип III – парафінові вуглеводні, які співосажені з асфальтенами. Визначення співвідношення вмісту парафінових вуглеводнів різних типів може стати важливим етапом в підборі складу ефективного розчинника.

Знання типу і виду АСПВ дозволяє більш точно визначати оптимальний метод боротьби з відкладами і вибирати найбільш ефективні засоби видалення або застосувати відповідні інгібітори з наявного асортименту хімічних реагентів.

#### 1.4 Механізм процесу кристалізації і структура відкладів

Під механізмом кристалізації парафінів розуміють комплекс процесів, що обумовлюють накопичення твердої фази на поверхні обладнання під час транспортування, зберігання та переробки нафти [45].

Процес формування АСПВ на внутрішніх поверхнях обладнання може відбуватися за трьома механізмами [87]. По-перше, кристалізаційно-поверхневий, пов'язаний з кристалізацією вуглеводнів безпосередньо на металевій поверхні і поступовим накопиченням твердої фази осаду в часі, через підживлення з нафтової системи. По-друге, осадо-об'ємний механізм, заснований на тому, що кристали вуглеводнів утворюються в об'ємі нафтової системи та поступово осідають на внутрішній поверхні обладнання, утворюючи осадовий шар з органічних сполук. По-третє, змішаний механізм, що поєднує в собі особливості перших двох. Незалежно від механізму, процес утворення (кристалізації) твердих вуглеводнів є визначальною умовою формування АСПВ.

Широко відома схильність асфальтенів до асоціювання [88, 89]. Саме їх агрегація викликає диспергування в системі, що призводить до розподілу на макрофази і утворення нафтової дисперсної системи. Дискусію викликає структура асоціатів нафтових дисперсних систем, їх природа і механізм утворення надмолекулярних структур.

Асфальтени схильні до асоціації між собою, яка відповідає відомій в літературі моделі Йєна [90] і являється базовою щодо організації надмолекулярної структури асфальтенів.

За цією схемою асоціація асфальтенів передбачає кілька рівнів структурної організації:

- молекулярно - диспергований стан (до 1 нм), в якому асфальтени знаходяться у вигляді окремих шарів;
- колоїдний стан (1-100 нм), що є результатом утворення стекінг-структур з характерними розмірами;
- дисперсійно-кінетично стійкий стан (100 нм - 1 мкм), що виникає у процесі агрегування стекінг-структур;
- дисперсійно-кінетично нестійкий стан ( $> 1$  мкм), що супроводжується утворенням осаду.

Багатокомпонентність нафти обумовлює побудову структурних одиниць через формування сольватних оболонок асфальтенів зі смол і ароматичних сполук, які мають менші за величиною потенціали міжмолекулярних взаємодій (ПМВ). Тому смоли відіграють важливу роль у процесі розчиненні асфальтенів в нафті. Вважають, що вони приєднуються до агрегатів асфальтенів полярними групами, а аліфатичні частини звернені назовні і формують стерично стабільний шар навколо асфальтенів [91, 92]. Однак, в літературі досі тривають дебати, чи є агрегати в нафті однорідними і складаються тільки з асфальтенів, або смоли поряд з асфальтенами беруть участь в утворенні змішаного типу агрегатів [93]. Фактично побудова кінетичної одиниці на цьому закінчується.

Навколишнє дисперсійне середовище представлено сумішами відносно невеликих молекул з насиченими і ненасиченими зв'язками. Ієрархія структурної організації фактично відповідає ієрархії ПМВ в системі. Сольватні оболонки надзвичайно лабільні і можуть істотно змінюватися залежно від складу дисперсійного середовища, введення додатків і т.п. Подальша еволюція і перехід на наступний рівень передбачає формування агрегатів асфальтенів, а за концентрацій понад 5 – 10 г/л – нанокластерів, розміри яких дозволяють брати участь в броунівському русі. Утворені наноагрегати і нанокластери формують сольватні оболонки з відповідних молекул (ароматичних). Під час досягнення певного розміру формуються флокули, відбувається пептизація або випадання в осад [94].

Відомо [89], що концентрація асфальтенів в розчині, яка викликає первинну агрегацію, невисока. В розбавлених розчинах асфальтенів в толуолі, процес утворення наноагрегатів відбувається вже за концентрації 150 мг/л.

Асфальтени існують у формі індивідуальних молекул тільки за малих концентрацій нижче 100 мг/л. Збільшення концентрації молекул викликає агрегацію. В області концентрацій 100 – 5000 мг/л асфальтени представляють собою наноагрегати з 8 – 10 молекул. За концентрацій вище 5000 мг/л утворюються кластери наноагрегатів. Ці кластери перебувають в стабільній колоїдній суспензії, доки концентрація асфальтенів не досягне 50000 мг/л. В нафті кластери формують стійку в'язкоеластичну систему. В толуольних розчинах асфальтенів за високих концентрацій відбувається їх коагуляція, яка призводить до утворення нестабільної дисперсної системи. Деякі нафти, не схильні до випадіння асфальтенів і характеризуються як зв'язнодисперсні системи. Для такої нафти актуально визначення в'язкості в якості технологічного параметра. У той же час поведінку інших вільно-дисперсних систем можна моделювати на підставі даних, отриманих під час вивчення системи асфальтени-толуол. Для такої нафти головним технологічним параметром є фактор стійкості асфальтеновмісних нафтових систем. За відносно невеликими концентраціями поведінка обох типів систем відповідає

області стійкого стану, відмінність починається зі збільшенням концентрації асфальтенів.

В даний час процес утворення АСПВ розглядають як адсорбційний. Процес адсорбції відносять до поверхневих явищ, які протікають на межі розподілу фаз (рідина - тверде тіло). Внаслідок адсорбції на поверхні твердого тіла накопичується шар молекул. Під час контакту нафти з твердою поверхнею адсорбційно-активними є молекули парафіну, смол, асфальтенів і нафтових кислот [95, 96].

Вплив смолисто-асфальтенових сполук на парафіновідкладення пояснюється адсорбцією смол на твердому парафіні, що призводить до зміни форми кристалів твердого парафіну і утворення високодисперсних суспензій в нафтопродуктах під час охолодження.

Єдиної точки зору на адсорбцію асфальтенів на парафіні не існує. Депресорна дія асфальтенів протікає по наступному механізму. Високомолекулярні фракції асфальтенів у процесі контакту з розчинниками утворюють або колоїдний розчин, або нестійку механічну суміш. Міцели і мікрочастинки асфальтенів служать центрами кристалізації парафіну. Парафін в цьому випадку кристалізується у вигляді компактних частинок, які виділяються з розчину, внаслідок чого об'ємна структурна сітка парафіну не утворюється [97, 98, 99].

Депресорна дія смолисто-асфальтенових речовин, очевидно пов'язана з їх адсорбцією на кристалах парафіну, що знижує поверхневий натяг і призводить до десольватації кристалів та зміні характеру кристалізації. Внаслідок цього між кристалами значно послаблюються сили коагуляційного зчеплення, що перешкоджає утворенню об'ємної структурної сітки і кристали парафіну залишаються в рухомому стані [100, 101].

Здатність асфальтено-смолистих речовин до зміни парафінової структури високов'язкої нафти зростає зі зменшенням відношення асфальтени і смоли (А / С) [79]. Вважається, що асфальтени утворюють коагуляційну

структуру – асоціати. Парафіни адсорбуються на асфальтенових асоціатах з утворенням адсорбційного шару, який відіграє роль центрів кристалізації.

В результаті формуються кристали неправильної дендридної форми і єдиний структурний каркас в об'ємі нафти утворюється за значно більш низької температури.

У присутності асфальтенів і смол утворюються більш щільні відклади. Причому, спільна кристалізація асфальто-смолистих речовин, позбавлених регулярності в будові, з твердими парафінами призводить до формування кристалічних утворень зі значною кількістю аморфних зон, які впливають на їх структуру і властивості.

Утворення АСПВ починається в момент контакту нафти з поверхнею труб і обладнання, які мають температуру, близьку до температури плавлення парафіну (37 – 89 °С) або нижче її [102, 103]. Внаслідок локального зниження температури нафти у пристінному шарі, відбувається зменшення її здатності до розчинення по відношенню до парафінів і їх адгезія на поверхні.

Кристали парафінів виділяються у процесі охолодження високопарафінистих нафтових систем, з'єднуються між собою і утворюють міцну структурну решітку, в осередках якої міститься рідка фаза нафти. Чим більше в нафті парафіну і смолисто-асфальтенових речовин, тим міцніша ця решітка, вищі в'язкість і температура застигання [104, 105]. Так як парафіни легко адсорбують смоли, у процесі охолодження нафти кожна частинка парафіну покривається адсорбованими смолами і подальше відкладання нового шару парафінів на її поверхні гальмується [28]. Між кристалами послаблюються сили коагуляційного зчеплення, що перешкоджає утворенню об'ємної структурної сітки і кристали парафіну залишаються в рухомому стані [106, 107, 108]. Зародження частинок твердої фази також полегшується, якщо в розчині є готові центри кристалізації (механічні домішки, бульбашки газів, шорсткі стінки обладнання) [109, 110, 111, 112].

## 1.5 Методи боротьби та запобігання утворенню асфальто-смоло-парафінових відкладів

Відмінність характеристик нафти вимагає індивідуального підходу і подальшої розробки нових методів і технологій для вирішення проблеми боротьби з АСПВ.

Всі розроблені методи можна розділити на дві групи: профілактичні (періодичне видалення відкладів, що накопичуються) і превентивні (запобігання утворенню відкладів) [113].

Перші покращують умови експлуатації обладнання, однак, не знижують інтенсивність утворення відкладів. Другі запобігають утворенню відкладів і тим самим знижують їх загальну кількість.

Методи видалення АСПВ класифікують за способом застосування: механічні, пов'язані з використанням механічних пристроїв [114, 115, 116]; термічні (теплові), промивкою обладнання гарячими теплоносіями (гарячої нафтою, парою і т.п.) [117]; футерування нафтового обладнання покриттям з низьким коефіцієнтом зчеплення (шорсткістю) [118]; фізичні методи, що передбачають застосування електромагнітних коливань, ультразвуку, імпульсно-гідродинамічної обробки і т.п. [119, 120, 121]. Ці методи є або метало- та енергоємними, або їх дія носить локальний характер. Тому в реальних умовах експлуатації нафти більш ефективними вважають фізико-хімічні (колоїдно-хімічні) методи [122, [123, 124]. Сутність цієї групи методів полягає у застосуванні спеціальних реагентів, що розчиняють і руйнують відклади АСПВ (розчинники, змочувателі і диспергатори).

В основі більшості цих методів лежить застосування поверхнево-активних речовин (ПАР). Існує група методів, які використовують хімічні реагенти, що вступають в реакції з компонентами АСПВ (водні розчини лугів, кислот). Однак використання концентрованих водних розчинів кислот і лугів пов'язане з високою корозійною активністю середовища і утворенням коксоподібних сполук, що мають високу адгезійну здатність відносно



поверхні нафтового обладнання. Тому найбільшого поширення знайшли фізико-хімічні методи із застосуванням диспергаторів і розчинників відкладів [125, 126, 127, 128], [129], [130], [131, 132].

Більший ефект видалення АСПВ досягається використанням органічних розчинників. Через що поєднуються процеси колоїдно-хімічної взаємодії [133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141] і утворюється істинний розчин.

Високу ефективність мають «сильні» розчинники [142, 143, 144, 145]: зріджений газ; піна; сірковуглець і хлорпохідні вуглеводні, а також розігріта нафта, газовий конденсат. Однак їх застосування викликає ряд ускладнень під час переробки і транспортування нафти (отруєння каталізаторів, створення агресивних середовищ і, як наслідок, погіршення якості нафтопродуктів).

Пріоритетним напрямом вважають розробку розчинників складного складу на основі ароматичних, аліфатичних, ненасичених вуглеводнів, а також ефірів жирних кислот і спиртів [146, 147, 148].

Однак ускладнення композицій, введенням індивідуальних вуглеводнів і продуктів нафтохімічного синтезу не призвело до створення універсального розчинника. Спостерігаються істотні відмінності в ефективності дії цих компаундів. Це пов'язано з неможливістю підбору реагентів, подібних за складом і структурою компонентам АСПВ.

Крім того, ці розчинники, мають в своєму складі ненасичені і індивідуальні ароматичні вуглеводні, заборонені до застосування через їх високу екологічну небезпеку (кумулятивна дія, низьке біологічне розкладання) і вартість.

Використання прямогонних нафтових фракцій для видалення АСПВ можна вважати доцільним (за принципом «подібне розчиняється в подібному»). Ці фракції найбільш близькі за складом і структурою до компонентів нафти, а їх використання виправдано з економічної точки зору, так як частина з них виробляється в місцях переробки нафти, і немає необхідності їх підвезення ззовні. Крім того, їх додавання в нафту на процеси транспортування і переробки негативно не позначиться.

Однак спостерігаються істотні відмінності в ефективності їх дії. Це пов'язано з тим, що не знайдено чітких критеріїв застосування прямогонних нафтових фракцій для видалення АСПВ.

В останні роки намітилася тенденція підвищення ефективності базових розчинників через введення в них різного роду присадок, і перш за все ПАР [149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156]. Миюча дія ПАР визначається комплексом їх властивостей: поверхневою активністю, здібностями до змочування, пептизації, солюбілізації, емульгування і стабілізації. Однак, як показує практика, вибір ПАР строго індивідуальний і немає чітких критеріїв їх підбору.

Ефективним методом видалення та попередження АСПВ є застосування інгібіторів, так як, по-перше, легше попередити ускладнення, ніж його усувати, по-друге, за допомогою інгібітору захищається весь технологічний ланцюжок переробки нафти (насоси, трубопроводи, резервуари і т.п). Інгібітори АСПВ підбираються залежно від компонентного складу відкладів [157, 158, 159]. Підбір ефективного інгібітора АСПВ і є актуальним завданням.

В роботі [160] показано, що інгібітори і депресори не запобігають осадженню парафіну з нафти, а просто зміщують осадження в сторону більш низької температури. Цей висновок був зроблений на основі аналізу кількості та складу осажденного парафіну, а також температури початку його випадання. Показано, що цей ефект обумовлений тим, що в присутності депресорів змінюється кристалічна структура парафіну [161, 162].

В якості реагентів, що поліпшують низькотемпературні властивості нафт, використовують складноефірні присадки [163], амонієві сполуки на основі нафтохімічної сировини [164] присадки-модифікатори структури [165].

Механізм і фізичні явища, через які відбувається поліпшення реологічних властивостей під час застосування депресорних присадок в нафті, розглянуті в роботі [166, 167], [168, 169, 170, 171].

Практично всі дослідники сходяться на думці, що депресорні присадки виступають в якості модифікаторів структури, зменшуючи розміри кристалів

та змінюючи форму кристалічної решітки, що утворюються через їх співкристалізацію.

Огляд наукових публікацій показав, що сучасні інструментальні методи дослідження дозволяють визначити розміри і морфологію кристалів парафінів, що утворюються в нафтових системах за різними умовами кристалізації (компонентний склад системи, термодинамічні умови, характер потоку, наявність природних і синтетичних ПАР і т.п.) [172, 173, 174,]. Ці знання відкривають шляхи до вибору підходів для регулювання низькотемпературних властивостей парафінистих нафтових систем. У зв'язку з цим актуальними є напрями досліджень, які пов'язані:

- з більш детальним вивченням хімічного складу нафтових систем, встановленням характеру взаємовпливу окремих компонентів на експлуатаційні характеристики нафти і нафтопродуктів (температуру застигання, в'язкість, схильність до утворення парафінових відкладів);

- з виявленням причин різної ефективності дії присадок для нафтових систем з різним рівнем складності;

- з розробкою нових присадок, що поліпшують низькотемпературні властивості нафти і палив широкого компонентного складу.

Відповідно до принципів «зеленої хімії» представляє інтерес створення принципово нових інгібіторів флокуляції асфальтенів і присадок для зниження в'язкості нафти, що відрізняються невисокою вартістю, здатністю до біорозкладання, доступністю сировини, нетоксичних, виробництво яких мінімально впливає на навколишнє середовище. Даному напрямку присвячено менше досліджень [175, 176, 177, 178, 179, 180] порівняно з числом робіт по створенню хімічних реагентів для поліпшення реологічних властивостей і стабільності нафт. Тим часом, наявність у рослинних олій –гліцеридів – кисневмісних груп дозволяє розглядати їх як потенційне джерело для синтезу зазначених присадок (добавок рослинного походження).

Для зниження в'язкості важкої нафти і залишкових палив в патентах [181, 182, 183] пропонується використовувати метилові ефіри жирних кислот

– біодизель. Оскільки біодизель добре змішується з нафтою, він може вводитися в концентраціях до 17%, тобто є не стільки ПАР, скільки розчинником, ступінь зниження в'язкості може досягати 95%. Композиція реагенту для зниження в'язкості, крім метилових ефірів жирних кислот, може містити ароматичний розчинник, моно-, ди-і тригліцериди, окиснені тригліцериди, карбонові кислоти і жирні спирти, інші ПАР.

Поряд з цим, використання зазначених добавок у великій концентрації (більше 5%) викликає помітне зменшення частки невідновлюваної вуглеводневої сировини в сировинному балансі. Крім зниження в'язкості, добавки рослинного походження забезпечують поліпшення стабільності нафти і її сумішей з газовим конденсатом до утворення відкладів асфальтенів під час зберігання [179].

З точки зору «зеленої хімії» актуальним стає застосування в якості добавок до нафти безпосередньо рослинних олій [175, 177, 180, 184].

В роботі [184] досліджено ефективність жирних кислот і рослинних олій як інгібіторів флокуляції асфальтенів нафти під час титрування її н-алканами, а також пептизуюча здатність інгібіторів по відношенню до асфальтенів в н-алканах. Показано, що пальмітинова, лінолева і каприлова кислоти приблизно на 25% підвищують точку початку флокуляції асфальтенів через адсорбцію карбоксильних груп на лужних активних центрах молекул асфальтенів [185]. Відзначена можливість отримання зазначених кислот з рослинної сировини. Поряд з жирними кислотами, деякі рослинні олії [175], також проявляють властивості інгібіторів агрегування асфальтенів, а збільшення точки початку флокуляції може досягати 32%.

Відмічено, що найбільш ефективні олії, які містять вільні жирні кислоти, фенольні сполуки (наприклад, карданол в горіхових оліях) [176, 177, 178]. Це пояснюється можливістю утворення водневих зв'язків і кислотно-лужними взаємодіями між протоном груп  $-\text{COOH}$  і  $-\text{OH}$  і атомом кисню або азоту в молекулах асфальтенів. Метилювання групи  $-\text{COOH}$  у процесі отримання метилових ефірів жирних кислот (або відсутність в тригліцеридах протона

групи –COOH) призводить до зниження здатності добавки утворювати міжмолекулярні зв'язки з асфальтенами [186].

Поряд з гліцеридами, для підвищення стабільності нафти пропонуються моноефіри жирних кислот і сорбітолу, гліцерину, полігліцерину [187], які в концентрації 400 ppm забезпечують зниження на 26 % кількості осаду, що виділився під час центрифугування нафти з н-гептаном (3:7 об.).

Як показано [184], рапсова олія може використовуватися як добавка до топкового мазуту для зниження в'язкості. Рапсова олія в концентрації 1 % знижує в'язкість мазуту на 17 – 33 % в результаті розведення компонентом меншої в'язкості і внаслідок обмеженої розчинності рапсової олії в мазуті при невисокій температурі (20 – 30 °C), через що відбувається «змазування» агрегативних комбінацій, і полегшується їх переміщення.

Механізм зниження в'язкості під час використання різних добавок рослинного походження полягає як в розведенні, так і в диспергуванні агрегатів асфальтенів та запобігання їх агрегуванню. Рослинні олії привабливі з економічної та екологічної точок зору, оскільки є готовим продуктом та мають невисоку вартість. Синтез з тригліцеридів їх похідних (моноефірів карбонових кислот, амінофірів, солей та ін.), очевидно, підвищить вартість товарного продукту. Поряд з тригліцеридами може представляти інтерес відхід лісохімічної промисловості талова олія – суміш жирних і смоляних кислот. Талову олію можна розглядати як готовий інгібітор флокуляції асфальтенів і як сировину для синтезу похідних жирних кислот, минаючи стадію гідролізу тригліцеридів.

Актуальним залишається вивчення ефективності інгібіторів флокуляції асфальтенів, що відрізняються ароматичністю, полярністю, вмістом гетероатомів, це дозволить цілеспрямовано здійснювати підбір реагентів для оптимізації транспортування та зберігання асфальтенових нафт.

## 1.6 Нафтові суміші

Одним з основних факторів, що визначають як технічну можливість, так і економічну ефективність виробництва товарних нафтопродуктів, є характеристика вуглеводневих ресурсів. Нафти і газові конденсати різних родовищ розрізняються за складом, фізико-хімічними властивостями і технологічними характеристиками [188]. В результаті сучасні нафтопереробні підприємства стикаються з проблемами коливання складу та якості нафтової сировини.

З одного боку, мова йде, про періодичні зміни в асортименті сировини, що поставляється, які пов'язані з постійним оновленням структури вуглеводневих ресурсів. В даний час збільшується частка сірчистої, парафінистої, високов'язкої нафти зі зниженим вмістом світлих фракцій, переробка якої вимагає специфічних режимів, наявності в схемах НПЗ установок гідроочищення, депарафінізації, спеціального розподілу сировинних і товарних потоків на підприємстві.

З іншого боку, виявляється нестабільність складу і якості сировини через коливання складу та якості вуглеводневих сумішей, що надходять на переробку по трубопроводах.

Система магістральних нафтопроводів, як правило, не дозволяє постачати на НПЗ індивідуальні нафти, за винятком виробництва нафтопродуктів спеціального призначення. Така система подачі нафтової сировини на НПЗ змушує підприємства переробляти нафти усередненого складу, а також суміші нафти і газових конденсатів різних родовищ [189, 190, 191].

Найбільш раціональним способом підвищення стійкості та збільшення виходу дистильованих фракцій в процесі перегонки нафти є компаундування, яке полягає у створенні оптимальних сумішей, які містять меншу частку нафти високої вартості, а решту складають важкі і особливо важкі нафти, кислі сирі нафти, бітуми, вилученні з нафтоносних пісків і т.п. Ці суміші повинні мати

фізичні і хімічні властивості, які необхідні для забезпечення безперервної роботи технологічного обладнання за умови мінімальних витрат [192].

Найбільш вивченими експериментально є ефекти впливу складу сумішей на такі прояви «несумісності»: як втрата об'єму і випадання осадів у процесі змішування. Як правило, найбільш «несумісними» є суміші важкої нафти з легкими і з газоконденсатом з великим вмістом легкої компоненти. Ефекти «несумісності» можна знизити, дотримуючись правильного порядку змішування компонентів та забезпечуючи постійну гомогенність суміші перемішуванням. Необхідно також враховувати, що після будь-якої зміни складу або температури суміші, процес досягнення рівноважного стану колоїдів асфальтенів може займати до декількох днів.

Переробка сумішевої сировини обумовлює необхідність пошуку критеріїв для раціонального змішування компонентів. Експериментальне визначення цього співвідношення вимагає часу і є досить трудомістким. Тому нафти і газові конденсати змішують довільно, орієнтуючись на максимально допустимі навантаження в ректифікаційних колонах, показники якості і вихід цільових фракцій.

Підготовка сировини на виробництві, зазвичай, зводиться до простого змішування компонентів, забезпечуючи регламентований вміст світлих фракцій в сумішевій сировині. Додаткова оцінка фізико-хімічних властивостей сировини не передбачається. На виробництві такий підхід може викликати порушення запланованого технологічного режиму і вести до зниження глибини переробки сировини та втрат цінних вуглеводневих компонентів.

Зміни складу сировини, що відбуваються у процесі змішування, впливають на неадитивні зміни фізико-хімічних властивостей. Ці зміни носять, як правило, поліекстремальний характер. Аналогічні зміни відбуваються також під час змішування некондиційних і високоякісної нафти в умовах їх транспортування і зберігання. В цьому випадку; відбувається неадитивна зміна таких характеристик нафтових сумішей, як фракційний

склад, кінематична в'язкість, поверхневий натяг, густина, оптичні властивості, стійкість, дисперсність та інш.

Неадитивні зміни фізико-хімічних властивостей сумішевої сировини залежно від її складу призводять до зміни кількості і якості продуктів, що одержують у процесі переробки, а також режимів роботи установок нафтопереробних заводів. В роботах [193, 194, 195, 196, 197, 198, 199] для підвищення якості цільових компонентів запропоновано використання в складі сумішей газового конденсату. Також розроблена найпростіша методика, яка дозволила розрахувати співвідношення основного і додаткового компонентів суміші для будь-якого режиму переробки на основі властивостей: густини, кінематичної в'язкості і температури застигання. Однак запропонований метод формування потоків сировини не дозволив оцінити зміни складу і виходу продуктів і може застосовуватись лише в нафтогазоконденсатних сумішах [200].

Оптимальне змішування і регулювання властивостей сировинного потоку під час його формування, а також у процесі додавання некондиційної нафти дозволить утримувати характеристики сировини в допустимих межах, що важливо для товарно-сировинних парків НПЗ. Тому необхідно досліджувати і вивчати закономірності зміни фізико-хімічних характеристик, що відбуваються під час змішування декількох видів вуглеводневої сировини.

Для первинної перегонки, головним чином, слід вивчати вплив співвідношення компонентів в сумішеві сировині на якісні показники ректифікації, вихід цільових і світлих фракцій з метою збільшення глибини переробки та інтенсифікації процесу фракціонування. Крім того, якщо врахувати, що змішуються потоки вуглеводневих ресурсів, які також не є постійними за фракційним складом в часі, то для досягнення найкращих показників переробки необхідно розробити методику аналізу і алгоритм розрахунку оптимального складу суміші для регулювання параметрів процесу.

Інтенсифікація первинної перегонки нафти спрямована, перш за все, на підвищення відбору фракцій дистилятів, а також на забезпечення чіткості



ректифікації, тобто зменшення налягання температур кінця кипіння попередньої і початку кипіння наступної фракції.

Інтенсифікацію процесів первинної перегонки можна здійснити зміною колоїдно-дисперсного стану системи або використанням вуглеводневих добавок [201, 202, 203].

Перспективним способом інтенсифікації процесу прямої перегонки нафти є використання принципу регулювання колоїдно-дисперсного стану сировини і фазних переходів через відповідний вплив на сировину, які представляють собою не молекулярні розчини, а дисперсні системи. Такими регуляторами являються оптимальне компаундування нафти і нафтових залишків різної хімічної природи, введення активуючих добавок, ПАР, застосування ультразвуку, магнітного поля та інш. [204, 205, 206].

Згідно теоретичним уявленням про нафтові дисперсні системи [24, 201] нафта є не істинним молекулярним розчином, а сукупністю більш складних утворень. Важкі компоненти суміші, такі як смоли, асфальтени карбени і карбоїди схильні до утворення асоціатів. Так як будь-який асоціат характеризується поверхневою енергією, то легші вуглеводні нафти адсорбуються на його поверхні, утворюючи складну структурну одиницю. В результаті нафта представляє собою складну гетерогенну колоїдну систему. Вплив на складну структурну одиницю нафти змінює радіуси асоціатів, товщину сольватного шару і як наслідок – реологічні, низькотемпературні властивості та фракційний склад.

На базі досліджень атмосферно-вакуумної перегонки встановлено [198], що змішування нафти різної основи (парафіністої, ароматизованої, смолистої) в оптимальному співвідношенні дозволяє підвищити ступінь дисперсності системи у порівнянні з вихідними компонентами і забезпечити підвищення виходу світлих фракцій відносно розрахованого за правилом адитивності.

Дослідження технології інтенсифікації перегонки бажано доводити до типових рішень, які можна було б застосовувати серійно без додаткових експериментальних досліджень. Технологія інтенсифікації повинна бути

дешевою і доступною, забезпечувати регулювання фазових переходів в процесі перегонки і бути спрямованою на збільшення глибини відбору цільових продуктів [207, 208, 209, 210].

Розроблення технологій інтенсифікації, що забезпечать регулювання фазних переходів, а також методів раціонального змішування нафти в процесах їх транспортування, зберігання і переробки є важливим напрямом досліджень.

Завдання оптимізації процесу компаундування вуглеводневих сумішей відноситься до класу задач APC (Advanced Proceed Control) управління і вирішується за допомогою відомих алгоритмів оптимізації [211, 212, 213, 214].

На практиці рішення даної задачі пов'язано з цілим рядом проблем, які істотно ускладнюють процедуру пошуку рішення. Зокрема, технологія компаундування вимагає врахування великої кількості взаємопов'язаних змінних, параметри яких представляють багатовимірний нелінійний процес з нестационарними шумами стану і спостережень. Додаткові труднощі виникають під час вирішення даного завдання в динамічному режимі, коли змішування здійснюється в потоці одночасно на декількох технологічних лініях з обмеженнями по запасах сировинних компонентів.

Застосування лінізованої моделі змішування є найбільш очевидним способом вирішення завдання, яке пов'язане з використанням алгоритмів лінійного програмування [215]. Однак для ряду ситуацій комфортним для розробників систем оптимізації допущення про лінійність процесу компаундування виявляється в явному протиріччі з результатами експериментів і реального виробництва. Зокрема, нафта як вуглеводневий розчин виявляє значні відхилення від ідеальних розчинів [214]. Зокрема, зміна загального об'єму після компаундування (в порівнянні з простою сумою об'ємів компонентів, що змішуються) свідчить про наявність міжмолекулярних взаємодій. Ступінь зменшення об'єму залежить від температури компонентів і середовища взаємодії.

У практиці компаундування помічено, що чим більше розрізняються молекули компонентів, що змішуються, тим більше спостерігаються відхилення від поведінки ідеальних розчинів. У зв'язку з цим в розрахунках часто використовують не фактичні властивості тих чи інших компонентів, а відносні показники змішування, що враховують поведінку даного компонента в конкретній суміші.

У традиційних статичних системах управління компаундуванням компоненти накопичуються в спеціальних ємностях, здійснюється їх фізико-хімічний аналіз, формується рецептура суміші, проводиться пробне змішування в невеликих об'ємах, корекція рецептури і тільки після цього здійснюється остаточне приготування суміші. У динамічній системі процес компаундування здійснюється в потоці. Це призводить до значної економії ресурсів і поліпшеним характеристикам перемішування, але вимагає досить складного адаптивного управління процесом для забезпечення відповідності властивостей нормативам. Додаткові складнощі створює той факт, що специфіка технологічного циклу не дозволяє оператору регулювати базовий потік сировини.

Математична модель змішування дозволяє апріорно формувати компонентний склад суміші для отримання вихідної продукції із заданими властивостями. На практиці це завдання ускладнюється наявністю декількох рівнів невизначеності, найбільш істотний з яких пов'язаний зі значною розбіжністю властивостей компонентів, що надходять для змішування, різною дискретністю вимірювань параметрів і неповнотою моніторингу стану технологічного процесу. Наявність невизначеності призводить до необхідності використання схем математичного аналізу якісних характеристик суміші і послідовної корекції процесу.

Оптимальне змішування сировини нафтопереробки є складним процесом, від якого безпосередньо залежить прибутковість НПЗ. Застосування програмних інструментів сприяє забезпеченню безперебійної та рівномірної роботи по переробці нафт, їх розміщенню в резервуарному парку, змішуванню

з урахуванням графіків поставок сировини, доступності резервуарів, стану обладнання і т.п. За їх допомогою можна знаходити і усувати «вузькі місця» – наприклад, тимчасовий брак сировини або затоварення у випадку неритмічної поставки [216].

Однак застосування таких програм не дозволяє в повній мірі врахувати і усунути всі можливі технологічні нюанси, що відбуваються у процесі переробки сумішевої сировини різного складу. Перш за все, це відноситься до проблем несумісності компонентів, які можуть проявлятися у формі їх розшарування на фази і випадіння осаду, приводити до погіршення роботи установок, їх позаплановим зупинкам в результаті забруднення внутрішніх пристроїв. Як правило, ці проблеми проявляються вже в формі наслідків. Всі ці проблеми обмежують переробку сумішевої нафти [217].

Актуальність питань змішування нафтових систем, складність прогнозування їх властивостей, серйозність наслідків несумісності компонентів під час нафтопереробки вимагає проведення детальних досліджень. Відповіді на ці питання можна знайти, розглядаючи нафти як складні полідисперсні системи з неадитивним характером зміни властивостей під час змішування та інших видах зовнішньої дії.

Уявлення про нафту як про дисперсну систему дозволяють прогнозувати її поведінку та шляхи інтенсифікації процесів, зменшити помилки в технологічних розрахунках діючих і проектних об'єктів нафтопереробки [218].

Багатокомпонентність нафтових систем і їх неоднорідність супроводжується появою надлишкової енергії Гіббса. Для її компенсації молекули прагнуть до самоорганізації та об'єднання в асоціати, що в ряді випадків призводить до розшарування системи на фази і випадіння осаду [ 219, 220]. Утворення дисперсних частинок і фазні переходи можуть відбуватися стрибкоподібно навіть під час малої зміни умов (температури, тиску, змішування, дії полів), викликаючи суттєву зміну фізико-хімічних і дисперсних властивостей [221]. Під дією зовнішніх факторів система може

втратити рівновагу і перейти в стан «нерівномірних коливань» параметрів [222].

Важливою особливістю нафтової дисперсної системи (НДС) є «структурна пам'ять», завдяки якій система може перебувати тривалий час в метастабільному стані, характеристики якого визначаються умовами попереднього впливу [223]. Відповідно до принципів синергетичного підходу, нафти можна розглядати, як відкриті системи, що належать до «м'яких» об'єктів, стан яких визначається сукупним впливом сил внутрішньої взаємодії і дезінтегруючих чинників – прагнення до хаосу [224].

Найбільшою мірою нелінійний характер зміни властивостей у процесі змішування проявляється для компонентів, що сильно розрізняються за характеристиками та вмістом поверхнево-активних речовин. Графіки зміни їх властивостей мають характерні стрибкоподібні коливання [193]. Змішування близьких за властивостями супроводжується рівномірним чередуванням піків на цих графіках.

Збільшення числа компонентів в суміші вирівнює екстремуми, наближаючи залежності до адитивних, що дозволяє вважати лінійний підхід можливим до застосування [225].

Як правило, на НПЗ надходить кілька сортів нафти, які вже піддавалися неодноразовому неконтрольованому змішуванню. Важливу роль відіграє правильність змішування нафти у процесі перекачування в системі трубопроводного транспорту. Для стабілізації та поліпшення якості нафтових сумішей використовується принцип «формування потоків», який полягає в їх диференціації [226, 227, 228, 229]. Оптимізацією змішування нафти можна поліпшити їх реологічні властивості – знизити в'язкість і гідравлічний опір потоків під час перекачування [230, 231], отримати суміш стійку до розшарування [232, 233, 234, 235, 236], підготувати сировину для переробки на НПЗ і підвищити ефективність його перегонки через збільшення виходу дистилатів в порівнянні з розрахунковим [237, 238, 239, 240, 241, 242].

Застосування наукового підходу – принципів регульованих фазних переходів і фізико-хімічної технології дозволяє інтенсифікувати цільові і виключити побічні процеси.

Активація нафтових систем дозволяє поліпшити кількісні і якісні показники процесів переробки в порівнянні з вихідним станом. Регулюючи інтенсивність міжмолекулярних взаємодій, можна інтенсифікувати технологічні процеси, тим самим підвищити їх ефективність, скоротити витрати і поліпшити якість продуктів.

Оптимізація процесів на основі фізико-хімічних параметрів полягає у встановленні залежності показників НДС від зовнішнього впливу (вмісту компонентів, температури, тиску і т.п.), визначенні точки з екстремальними значеннями властивостей – сприятливими для проведення лабораторних і промислових випробувань з метою підтвердження позитивного ефекту.

Провести активацію нафтових систем можна досягненням синергії [24, 242] зміною складу сировинної суміші (оптимального змішування), використання активних добавок в оптимальних концентраціях, впливу полів (електричних, магнітних, УВ, ЗВЧ і т.п.), механічного перемішування, кавітації, регулювання температури, тиску або швидкості процесу.

### 1.7 Утилізація асфальтенових відкладів

Важливою екологічною проблемою є утилізація асфальто-смоло-парафінових відкладів. Вихід нафтових відходів на НПЗ становить близько 7 кг/т нафти, що переробляється. Нафтові залишки містять в середньому 10-56% нафтопродуктів, 30-85% води і 1,3-4,6% твердих домішок [243, 244, 245].

Наявність значної кількості нафтовідходів і проблема поводження з ними актуальна для багатьох підприємств. Проблема ускладнюється тим, що відходи, містять нафтопродукти, токсичні та пожежонебезпечні речовини, практично відсутні ефективні технології їх переробки або утилізації. Відклади накопичуються на територіях підприємств і є постійним, хронічним джерелом забруднення навколишнього середовища.

Переробка та утилізація нафтовідходів – це важлива екологічна і економічна задача [246, 247, 248, 249]. Нафтовідходи є цінним вторинним матеріальним ресурсом [250], потенційним джерелом додаткової сировини, яку можна переробляти з вилученням корисних продуктів або використовувати в якості палива.

Вибір методу переробки та знешкодження нафтовмісних відкладів в основному залежить від кількості нафтопродуктів, що в них містяться. В якості основних методів їх утилізації практично використовуються: термічні методи знешкодження; методи біологічної переробки; фізико-хімічні методи переробки; хімічні методи знешкодження [251].

Всі методи утилізації мають переваги і недоліки, які наведені в табл. 1.1.

Найбільший комерційний інтерес представляють рідкі нафтовідходи з вмістом нафти до 90% мас. Повна їх утилізація навіть на окремо взятому підприємстві може забезпечити зниження загальної кількості нафтовідходів більш ніж на 70% і повернення товарної нафти в ресурсообіг [252].

Методи, що застосовуються для боротьби з відкладами в нафтопромисловому обладнанні, визначаються конкретними умовами експлуатації і включають два напрями: запобігання утворенню і видалення вже сформованих відкладів [253, 254].

У разі утворення відкладів АСПВ існують термічні, механічні, хімічні, фізичні, фізико-хімічні, біологічні методи і технології використання нафтошламів та методи переробки їх в якості сировини [255, 256].

Таблиця 1.1 – Характеристики основних методів утилізації та переробки нафтових відходів

Метод	Різновид методу	Основні переваги	Обмеження у використанні
1	2	3	4
Термічний	Спалювання у відкритих топках	Не потребує великих витрат	Неповне згоряння нафтопродуктів, висока небезпека забруднення продуктами згоряння
	Спалювання в печах різного типу і конструкції	Застосовується для багатьох видів відходів. Висока ефективність знешкодження	Великі витрати по очищенню і нейтралізації димових газів
	Сушка в сушарках різних конструкцій	Збереження цінних компонентів. Можливість комбінування з іншими природоохоронними процесами	Великі витрати тепла
	Піроліз	Висока ступінь розкладання. Можливість використання продуктів розкладання	Високі матеріальні і енергетичні витрати
	Комбінація процесів термічної сепарації, піролізу і спалювання	Отримані продукти можуть бути використані повторно. Більш економічний у порівнянні зі спалюванням	Високі матеріальні і енергетичні витрати



Продовження табл. 1.1

1	2	3	4
Хімічний	Затвердіння через диспергування з гідрофобними реагентами	Висока ефективність процесу переробки нафтових відходів в порошкоподібний гідрофобний матеріал, який може бути використаний в дорожньому будівництві. Один з перспективних методів обробки та утилізації нафтових відходів	Вимагає застосування спеціального обладнання, проведення додаткових досліджень впливу на навколишнє середовище гідрофобних продуктів
Біологічний	Біорозкладання із застосуванням спеціальних штамів бактерій, біогенних добавок і подачі повітря	Можливість інтенсифікації процесу. Вимагає незначних капітальних витрат	Потрібна значна підготовка земельних ділянок і спеціальне обладнання
Фізичний	Гравітаційне відстоювання	Не вимагає великих капітальних і експлуатаційних витрат	Низька ефективність розділення. Проблему до кінця не вирішує через великі об'єми утворених залишків
	Поділ у відцентровому полі	Можливість інтенсифікації процесу	Потрібне спеціальне обладнання (гідроциклони, сепаратори, центрифуги). Проблему до кінця не вирішує через неповноту відділення нафтопродуктів від утворених осадів і стічних вод
	Розподіл фільтруванням	Порівняно низькі витрати. Висока ступінь надійності методу. Більш висока якість цільових продуктів. Менш вимогливий до якості сировини	Необхідність зміни і регенерації фільтруючих матеріалів, введення спеціальних структуроутворюючих наповнювачів. Проблему до кінця не вирішує через утворення неутилізованих залишків

Продовження табл. 1.1

1	2	3	4
Фізичний	Екстракція	Потрібне спеціальне обладнання, розчинники	Необхідність регенерації екстрагента, неповнота вилучення нафтопродуктів з відходів
Фізико-хімічний	Застосування спеціально підібраних поверхнево-активних речовин (деемулгатора, змочувачів і т.п.)	Можливість інтенсифікації процесів	Висока вартість реагентів. вимагає застосування спеціального дозуючого обладнання, перемішують. утворюється тверді відходи, що не утилізуються

На рис. 1.1 представлена схема основних напрямів переробки і використання відкладів АСПВ.

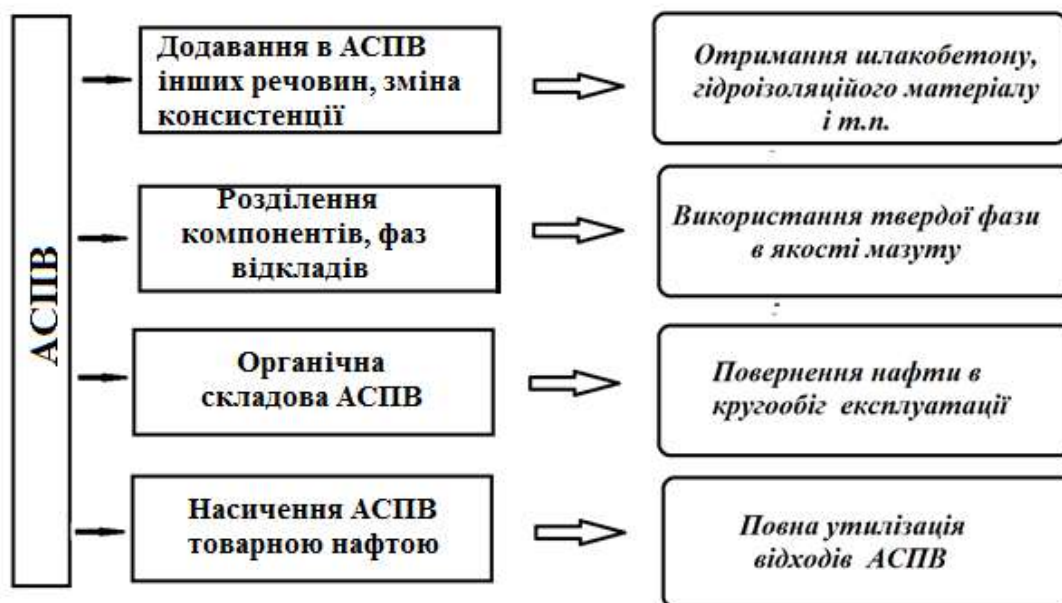


Рисунок 1.1 – Можливі шляхи переробки асфальто-смоло-парафінових відкладів (АСПВ)

Органічну складову АСПВ можна розглядати як альтернативне сировинне джерело продуктів нафтохімії. В США реалізована технологія очищення асфальто-смоло-парафінових відкладів за схемою: деасфальтизація і доочищення на НПЗ з отриманням високоякісних білих парафінів і високоплавких церезинів або парафіно-церезинових композицій. Однак процеси виділення індивідуальних компонентів або сумішевих речовин є складними, трудомісткими, тривалими і витратними. В такому випадку, інтерес представляє можливість використання очищених АСПВ без розподілу – в якості компонентної складової різних нафтовиробів або реалізація принципу рекуперації відкладів – повернення частини матеріалів для повторного використання в технологічному процесі [257].

Особливий інтерес у даному контексті представляє можливість повернення попередньо очищених АСПВ в товарну нафту, що, з одного боку, підвищує ймовірність повторного осадження важких компонентів нафти під час її транспортування трубопроводами. З іншого боку, в залежності від маси

введених в нафту відкладів, збільшується її кількісний вихід і відповідно зростає фінансова вигода для підприємства.

Розробки по залученню органічної частини відкладів в якості сировини для отримання ряду продуктів, які існують на сьогоднішній день зведені в табл. 1.2 [258, 256].

Таблиця 1.2 – Перспективні напрями переробки АСПВ

Напрямопереробки	Склад продукту		Галузь застосування
1	2		3
Виготовлення консерваційного мастила	Петролатум	10–20 %	Захист металевих конструкцій від корозії
	АСПВ	80–90 %	
	Антикорозійна присадка	0,9–1,1 %	
Канатне мастило	Пластифікатор	15–25 %	Змазування сталевих канатів для зниження тертя і зносу між окремими частинами сталевих канатів з механізмами, що труться, а також для запобігання корозії
	Амід цероксона	3–7 %	
	АСПВ	20–40 %	
	Нафтова олива	до 100%	

Продовження табл.1.2

1	2	3	4
Компонент у виробництві ізоляційних і будівельних бітумів	Добавка АСПВ до бітуму	20–30 %	Дорожнє, промислове і цивільне будівництво, виробництво покрівельних і гідроізоляційних матеріалів
Гідроізоляційний покрівельний матеріал	Вода	до 15%	Матеріал для м'яких покрівель, а також гідроізоляції підвальних приміщень і фундаментів
	АСПВ	50–60 %	
	Керамзитовий пил	40–50 %	
Гідроізоляційний екран для полігонів поховання відходів	Глина	45–50 %	Протифільтраційний матеріал з гідрофобними властивостями, що дозволяє знизити емісію фільтраційних вод
	Пісок	15–20 %	
	Вапно	10–15 %	
	АСПВ	20–25 %	
Гідроізоляційне покриття	АСПВ	40–50 %	Протифільтраційний матеріал з гідрофобними властивостями
	Відходи виробництва поліетилену високого тиску	60–50 %	
Тверде вуглецьвмісне паливо (компонент для брикетування палива)	Торф	1–10 %	Для використання в паливній промисловості і для комунально-побутових потреб
	Вугілля	1–40 %	
	АСПВ	72–78 %	
	Вуглець відкладів	22–28 %	

Представлені напрями використання відкладів визначаються їх специфічними властивостями, обумовленими компонентним складом.

АСПВ характеризуються антикорозійними властивостями і можуть використовуватися в якості захисних покриттів, з гарною адгезією до поверхні завдяки присутності поверхнево-активних речовин [259].

Одним з раціональних шляхів утилізації відкладів може стати використання їх в якості основи для приготування спеціальних консерваційних покриттів, зокрема, як альтернативи плівкоутворюючим інгібуючим нафтовим складам.

Незважаючи на значну кількість напрямів боротьби з АСПВ, універсального і ефективного методу немає, оскільки відклади істотно відрізняються за своїми властивостями і складом, що змушує до постійного пошуку оптимальних шляхів запобігання та їх видалення. Діяльність підприємств, що займаються переробкою відкладів, в основному спрямована на те, щоб перетворити їх в товарний нафтопродукт для повторного використання.

У зв'язку зі зниженням запасів нафти, і як наслідок, сировинної бази компонентів для консерваційних матеріалів, АСПВ завдяки високому вмісту органічної частини і корисним властивостям можна розглядати як цінну, доступну і дешеву сировину.

Пошук напрямів переробки відкладів особливо актуальний в контексті розширення ресурсної бази важких високов'язких і високопарафіністих нафт, з підвищеним вмістом смол, асфальтенів і парафінів, схильних до осадоутворення, переробка яких супроводжується утворенням істотних об'ємів відкладів.

Розроблення і впровадження ресурсозберігаючих технологій утилізації АСПВ з отриманням цінних продуктів є прикладною задачею, рішення якої дозволить, з одного боку, знизити техногенне навантаження на природні геосистеми через зменшення кількості або ліквідації об'єктів розміщення нафтовмісних відходів, а з іншого боку, забезпечить більш раціональне

використання невідновлюваних природних ресурсів через заміну первинної сировини вторинною.

### 1.8 Дослідження компонентного складу нафтових дисперсних систем

Якісні та кількісні характеристики потенційно твердих компонентів нафти: парафінів, смол і асфальтенів, а також їх співвідношення істотно впливають на характер кристалізаційних процесів. З цієї точки зору, важливе значення набувають методи якісного і кількісного визначення компонентів нафтової системи для розуміння механізму кристалізації в системі, що досліджується для подальшої розробки рекомендацій щодо його регулювання.

Стандартні методи визначення групового хімічного складу нафтових систем базуються на застосуванні селективних розчинників і адсорбентів та характеризуються високою трудомісткістю і значною похибкою результатів визначення. Найбільш важливим і «проблемним» етапом під час проведення даного аналізу є відділення парафінових вуглеводнів від вуглеводневої частини нафти, яка в основному складається із смоло-асфальтенових речовин. Під час осадження асфальтенів петролейним ефіром у багатьох випадках одержують фракцію, що містить значні кількості мікрокристалічних парафінів ( $>C_{40}$ ), які випадають разом з асфальтенами [260], тим самим, найбільш високомолекулярна частина твердих парафінів втрачається під час їх визначення.

Складніше протікає розділення парафінів і смол. Хімічна будова смол, виділених з нафти різного походження, дещо відрізняється залежно від умов генезису нафти і геохімічних факторів. Фракція смол містить, як більш полярні сполуки (фенольні смоли), так і менш полярні [6], з довгими алкільними ланцюгами, що характеризуються меншою сорбційною здатністю на силікагелі і, як наслідок, мають високу розчинність в бензині поряд з вуглеводнями. В цьому випадку велика ймовірність попадання смолистих речовин у фракцію, підготовлену для виділення твердих парафінів. Для підвищення точності розділення вуглеводневих компонентів розроблено та запропоновано

вдосконалені методики, які включають додаткові операції в порівнянні зі стандартними методами [261, 262].

В роботі [263] для кількісного визначення кожного класу сполук, в тому числі асфальтенів, смол, насичених парафінових, ароматичних, неорганічних мінералів, використано поєднання методів осадження, розділення центрифугуванням, фільтрації і газової хроматографії.

Схема фракціонування асфальтенів з залишку нафти з температурою кипіння вище 250 °С в процесі послідовного використання ацетону, н-гептану, суміші н-гептан / толуол в об'ємному співвідношенні 1,85 : 1. запропонована в роботі [264]. Такий підхід дозволив виділити чотири фракції асфальтенів, відмінності в складі яких показані ІЧ Фур'є спектроскопією, мас-спектрометрією матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації і УФ спектрофотометрії. Метод екстракції, адсорбційної хроматографії і хімічної деструкції застосований для вивчення макромолекул асфальтенів нафти [265].

Однак, селективні розчинники дозволяють тільки виділити окремі групи нафтових компонентів, подальша їх ідентифікація і детальне вивчення здійснюється за допомогою сучасних інструментальних методів.

Сучасні інструментальні методи дослідження багатокомпонентних нафтових систем відкривають нові можливості у вивченні складу нафтових систем, включаючи найбільш складні для дослідження важкі і залишкові нафтопродукти.

Основним методом дослідження насичених вуглеводнів є газова хроматографія і різні її модифікації. Так, в роботі [266] описані газовий хроматограф і оригінальна методика визначення відносного вмісту н- і ізо-парафінів. Авторами [267] показана можливість використання газової хроматографії і мас-спектрометрії з електронною іонізацією для детального визначення групового складу важких і залишкових нафтопродуктів. Визначення групового складу цим методом може здійснюватися без



попереднього розподілу на насичену і ароматичну частини, що підвищує швидкість і точність аналізу.

Метод інфрачервоної спектроскопії в даний час є одним з поширених способів ідентифікації органічних і неорганічних речовин і їх структурного аналізу, що обумовлено простотою і швидкістю вимірювань, компактним обладнанням, високою точністю і відтворюваністю результатів. Метод заснований на поглинанні, відображенні і розсіюванні енергії інфрачервоного випромінювання під час проходження через речовину, через власні коливання молекул і окремих структурних груп в молекулі [268, 269].

Оскільки кожен вуглеводень має чітко визначені смуги поглинання в інфрачервоному спектрі, ІЧ спектроскопія широко застосовується у фундаментальних і прикладних дослідженнях вуглеводнів та для встановлення структурно-групового складу нафти і нафтопродуктів [270, 271, 272, 273, 274].

Структурно-груповий склад нафти визначається за інтенсивністю характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах з використанням загальної базової лінії з фіксованими точками  $1850$  і  $650\text{ см}^{-1}$ , в які потрапляє область специфічна для кожної сполуки нафти так звана «область відбитків пальців». На підставі смуг поглинання в цій області можна ідентифікувати будь-який вуглеводень нафти, порівнюючи спектр нового зв'язку зі спектром індивідуальних сполук в атласі спектрів [275].

Для характеристики нафти і нафтопродуктів часто використовують смуги поглинання: смуга при  $720 - 730\text{ см}^{-1}$ , свідчить про наявність відкритих насичених аліфатичних ланцюгів з числом  $\text{CH}_2$  – груп  $\geq 4$ , смуга в області  $1200 - 1300\text{ см}^{-1}$  – відповідає коливанню  $\text{CH}_2$  – групи. Смуги в області  $1375 - 1460\text{ см}^{-1}$  відповідають за симетричні і антисиметричні деформаційні коливання метильної і метиленової груп. Коливання ароматичних фрагментів (зв'язку  $\text{C} - \text{H}$  і  $\text{C} = \text{H}$ ) виявляються на різних ділянках спектра, їм відповідають смуги з частотами  $1600, 750, 810, 870\text{ см}^{-1}$  [276, 277, 278, 279, 280]. Для

нафтових вуглеводнів приймається оптична густина, яка відповідає смугам поглинання 1030 і 970  $\text{cm}^{-1}$  [281].

На підставі ІЧ спектру визначають оптичну густину для смуг, що характеризують коливальні рухи вуглецевих ланцюгів вуглеводнів, по яким розраховують відносний вміст різних структурних груп, характерних для даної нафти.

Однак, кількісні розрахунки, що зв'язують інтенсивність поглинання з вмістом тієї чи іншої функціональної групи, ускладнені внаслідок перекривання і накладення смуг поглинання, які супроводжуються спотворенням їх форми і інтенсивності [282]. Тому під час аналізу ІЧ спектрів нафти найбільший інтерес представляє розрахунок спектральних коефіцієнтів, що представляють собою відношення оптичної густини для смуг поглинання, що характеризують різні структурні групи або зв'язки в молекулах компонентів нафти [283, 284, 285].

ІЧ спектрометрія дозволяє спрогнозувати стійкість структурних складових нафти. Так, наприклад, нафти, в складі середньої молекули яких, збільшений вміст окиснених і знижений вміст аліфатичних структур, мають більшу схильність до випадіння асфальтенів; для нафт, схильних до випадіння парафінів, характерно збільшення частки периферійних замісників в конденсованих ароматичних структурах [286].

Розглядаючи можливості ІЧ спектрометрії в дослідженні нафтових систем слід зазначити, що інфрачервона спектроскопія як метод дослідження структурно-групового складу парафіно-нафтових вуглеводнів низькокиплячих фракцій не поступається, а під час аналізу висококиплячих фракцій перевершує по інформативності хроматографічні методи аналізу. Розроблені методики аналізу якісних характеристик нафти і нафтопродуктів на основі хемометричної обробки їх ІЧ спектрів дозволяють проводити експрес-визначення більшості фізико-хімічних і експлуатаційних показників і фіксувати їх зміни в нафтових системах.

## Висновки до розділу 1

1. Здійснено критичний аналіз вітчизняних і закордонних джерел стосовно існуючих методів та методик оцінювання стабільності нафти і нафтових сумішей залежно від групового складу. Встановлено факт недостатньої вивченості процесу утворення асфальто-смоло-парафінових відкладів та існуючих способів запобігання осадоутворенню.

2. Аналіз літературних даних показав відсутність будь-яких загальних закономірностей і конкретних рекомендацій щодо визначення кількісних і якісних змін в процесі спільної перегонки різних видів сировини, що обумовлює важливість розробки наукових основ формування сумішевої нафтової сировини для забезпечення стабільно високих виходів цільових фракцій та інтенсифікації процесу первинної перегонки.

3. Виявлені розрізнені відомості про принципи підбору присадок для регулювання структурно-механічних характеристик нафтових дисперсних систем, свідчать про недостатність уваги до питань цілеспрямованого підбору ефективних інгібіторів флокуляції по відношенню до потенційно твердих компонентів.

4. Вивчення питання щодо утилізації нафтових відкладів показало недосконалість існуючих способів використання їх органічної частини та виявило необхідність подальшої розробки раціональних технологій використання накопичень для умов нафтопереробних підприємств.

## Розділ 2

## ОБ'ЄКТ, ПРЕДМЕТ І МЕТОДИ ВИКОНАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для досягнення визначеної у дисертації мети, вирішено низку завдань, а для забезпечення раціональної методичної роботи сформульовані об'єкт і предмет та обґрунтовано методи досліджень. Об'єкт дослідження – процеси формування сумішевої нафтової сировини та запобігання утворенню твердих відкладів в умовах нестабільності сировинної бази нафтопереробних підприємств України. Предмет дослідження – сукупність теоретичних і практичних аспектів формування сумішевих нафтових дисперсних систем різного рівня складності.

## 2.1 Характеристика нафтових систем, які досліджувалися

Для дослідження обрані нафти, що видобуваються в східному та західному нафтогазоносних районах України – суміші східноукраїнської нафти із Прилукського, Охтирського та Полтавського НГДУ. (СУН 03.16, СУН 09.15); суміші західноукраїнської нафти із Надвірнянського, Долинського та Бориславського НГДУ (ЗУН 03.16) та нафта західного Казахстану (СРС Blend 03.16, СРС Blend 09.15). Цифри позначення нафти відповідають хронології відбору проб – місяць, рік, відповідно. Суміші цих марок нафти переважно переробляється на потужностях ПАТ «Укртатнафта».

Характеристики нафтової сировини, яку використовували для досліджень, наведені в табл. 2.1.

Фракційний склад СУН 03.16, СУН 09.15, ЗУН 03.16, СРС Blend 03.16, СРС Blend 09.15 наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні властивості зразків нафти

Найменування показника	Нафта				
	СРС Blend 03.16	СРС Blend 09.15	СУН 03.16	СУН 09.15	ЗУН 03.16
Масова частка води, %	0,03	Відс.	Відс.	0,03	0,12
Вміст солей, мг/дм <sup>3</sup>	3,07	5,0	14,6	-	66,8
Густина при 20 °С, кг/ м <sup>3</sup>	795,0	795,9	845,2	842,8	843,8
Масова частка сірки, %	0,56	0,59	0,79	0,68	0,43
Температура застигання, °С	мінус 11	мінус 14	мінус 10	мінус 9	13
Вміст сірчаноокислих смол, об.%	4,0	3,0	6,0	5,07	4,02
Вміст парафінів, об.%	1,25	3,04	2,21	1,1	12,0
Вміст асфальтенів, % об	0,36	0,42	5,0	3,18	4,93
В'язкість умовна при 50°С, гр. ВУ	1,0	1,24	1,2	1,2	1,2
Вміст розчинених газів, % мас.	2,88	0,82	0,39	0,38	0,82
Вихід бензинової фракції до 180°С, % мас	44,63	42,53	31,83	26,32	25,7
Вихід фракції до 360°С, мас.%	78,7	76,62	59,52	57,92	55,85
<b>Класифікація за вмістом потенційно твердих компонентів</b>					
За вмістом смол (С) і асфальтенів (А)	мало смолисті	мало смолисті	смолисті	смолисті	смолисті
За вмістом парафінів (П)	мало парафіністі	парафіністі	парафіністі	мало парафіністі	високо парафіністі

Таблиця 2.2 – Фракційний склад зразків нафти

Температура, °С	Фракційний склад, %				
	№1 СРС Blend 03.16	№2 СРС Blend 09.15	№3 СУН 03.16	№4 СУН 09.15	№5 ЗУН 03.16
1	2	3	4	5	6
Всього газів	2,88	0,82	0,39	-	0,82
п.к.-62	11,65	9,47	5,59	3,55	4,85
62-85	15,63	13,79	9,91	6,86	6,95
85-105	22,63	19,41	16,3	12,05	11,54
105-120	26,45	24,16	19,9	14,51	14,24
120-140	32,22	30,19	24,01	18,53	18,57
140-160	39,22	35,55	27,71	22,61	22,65
160-180	44,63	42,53	31,83	26,32	26,59
180-200	48,63	48,03	34,6	28,97	30,29
200-220	53,13	51	36,48	33,08	32,12
220-240	55,82	53,21	39,41	36,18	33,92
240-260	59,39	56,86	41,84	40,44	37,15
260-280	63,68	61,32	45,7	43,74	40,89
280-300	68,50	65,57	49,76	48,22	45,76
300-340	74,58	72,47	54,62	54,19	53,17
340-360	78,70	76,62	59,52	57,92	55,74
360-370	79,90	77,74	61,5	60,26	57,52
Температура, °С	Фракційний склад залишку нафти (фракція 370 та вище)				
п.к.	381	381	388	385	377
420°С	10,8	12,1	6,1	6,3	16,7
430°С	20,1	19,8	13,1	12,8	22,8
440°С	27,6	26,7	18,0	19,2	28,8
450°С	34,5	33,3	22,6	25,8	35,1
460°С	40,6	39,7	27,6	30,1	40,3
470°С	45,8	45,4	32,1	34,3	45,6
480°С	50,4	50,8	36,2	38,2	49,7
490°С	55,4	55,4	40,3	42,1	53,6
500°С	59,4	59,3	44,1	45,4	56,8
510°С	63,2	62,8	47,4	48,6	60,2

## 2.2 Стандартні методи виконання досліджень

Під час досліджень використовували стандартизовані та нестандартні науково обґрунтовані методи визначення фізико-хімічних властивостей речовин [287]. Стандартні методи визначення показників якості зразків нафти та мазуту зведено в табл. 2.3

Таблиця 2.3 – Методи визначення показників якості зразків нафти

Найменування показника	Методи визначення
1	2
Фракційний склад нафти	Метод визначення фракційного складу ГОСТ 2177-99 (ІСО 3405-88) [288]
Масова частка води, %	Метод визначення вмісту води ГОСТ 2477-65 [289]
Вміст хлористих солей, мг/дм <sup>3</sup>	Метод визначення вмісту хлористих солей ГОСТ 21534-76 [290]
Густина при 20 °С, кг/ м <sup>3</sup>	Метод визначення густини ГОСТ 3900-85 [291]
Масова частка сірки, %	Прискорений метод визначення вмісту сірки ГОСТ 1437-75 [292]
Температура застигання, °С	Метод визначення температури плинності і застигання ГОСТ 20287-91 [293]
Вміст асфальтенів і смол	Метод визначення вмісту асфальто-смолистих речовин ГОСТ 11858-66 [294]
Вміст парафінів, % об	Метод визначення парафінів ГОСТ 11851-85 [295]
В'язкість умовна	Метод визначення умовної в'язкості ГОСТ 6258-85 [296]
Кінематична в'язкість	Метод визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості ДСТУ ГОСТ 33-2003 [297]

1	2
Визначення фракційного складу нафти в апараті АРН-2-ЛАБ-2	Метод визначення фракційного складу в апараті АРН-2 ГОСТ 11011-85 [298]
Молекулярна маса	Керівництво до лабораторних занять: навчальний посібник [299]
Показник заломлення	Метод визначення показника заломлення ГОСТ 18995.2-73 [300]
Коксівність	Метод визначення коксованості по Конрадсону ГОСТ 19932-1999 [301]
Вміст механічних домішок	Метод визначення механічних домішок ГОСТ 6370-83 [302]
Визначення компонентного складу отриманої присадки	
Газова хроматографія	ГОСТ 30623-98, ГОСТ 30418-96 ДСТУ EN 14517 [303]

Визначення вмісту води в нафті визначали методом Діна-Старка [304]. Його суть полягала у відгонці з наважки зразка нафти води разом з розчинником. В якості розчинника використовували прямогонний бензин згідно з ТУ 38. 401-67-108-92 [305].

Вміст води в нафті розраховували за формулою:

$$w = \frac{V\rho}{C} \cdot 100, \quad (2.1)$$

де  $w$  – вміст води, % мас.;

$\rho$  – густина води, г/мл;

$V$  – об'єм води у вловлювачі, мл;

$C$  – наважка нафти, взята для визначення, г.

Розчинники, які використовували у дослідженнях, наведені у табл. 2.4



Таблиця 2.4 – Розчинники та їх методи визначення

Назва розчинника	Методи визначення
1. Бензол	ГОСТ 9572-93
2. Толуол	ГОСТ 5789–78
3. Н-гептан	ГОСТ 25828–83
4. Гексан	ТУ 2631-003-05807999-98

### 2.3 Приготування та дослідження присадки рослинного походження

Для синтезу присадки попередження парафіноутворення використовували побічний продукт виробництва біодизеля (ВАТ «Запорізький біопаливний завод») – гліцеринвмісну фракцію (складні ефіри жирних кислот  $C_{16} - C_{22}$ ). Характеристику фракції представлено в табл.2.5). Синтез складних ефірів гліцерину проводили перетерифікацією ріпакової та рицинової олій очищеною гліцеринвмісною фракцією у присутності гідроксиду калію.

Для приготування та дослідження депресорно-диспергуючої присадки рослинного походження використано побічний продукт виробництва біодизелю (ВАТ «Запорізький біопаливний завод») – гліцеринвмісну фракцію (складні етери жирних кислот  $C_{16} - C_{22}$ ). Переетерифікацію ріпакової та рицинової олій проведено очищеною гліцеринвмісною фракцією у присутності гідроксиду калію.

Перед проведенням синтезу з вихідної технічної гліцеринвмісної фракції [306] (52 г), яка містила: 54,3% мас. гліцерину, 35,5% мас метанолу, 10,2% мас. КОН відігнано метанол та відділено мила. В очищеній гліцеринвмісній фракції, яка містить 99,5% гліцерину, нагрітій до температури 100 – 120°C, розчинено 0,7 г КОН та додано 540 г суміші ріпакової та рицинової олій у пропорції 8:2, що відповідало мольному співвідношенню гліцерин : олія 1:2. Для виведення води, що утворювалася в реакторі, додано азеотропотвірний

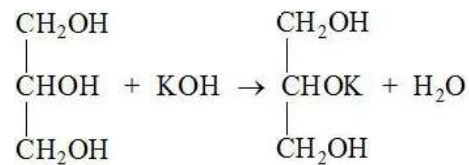
агент – толуол (50 г). Реакційну масу перемішували за температури 140 – 145 °С протягом п'яти годин.

Таблиця 2.5 – Характеристика гліцеринвмісної фракції, що використовували для приготування присадки

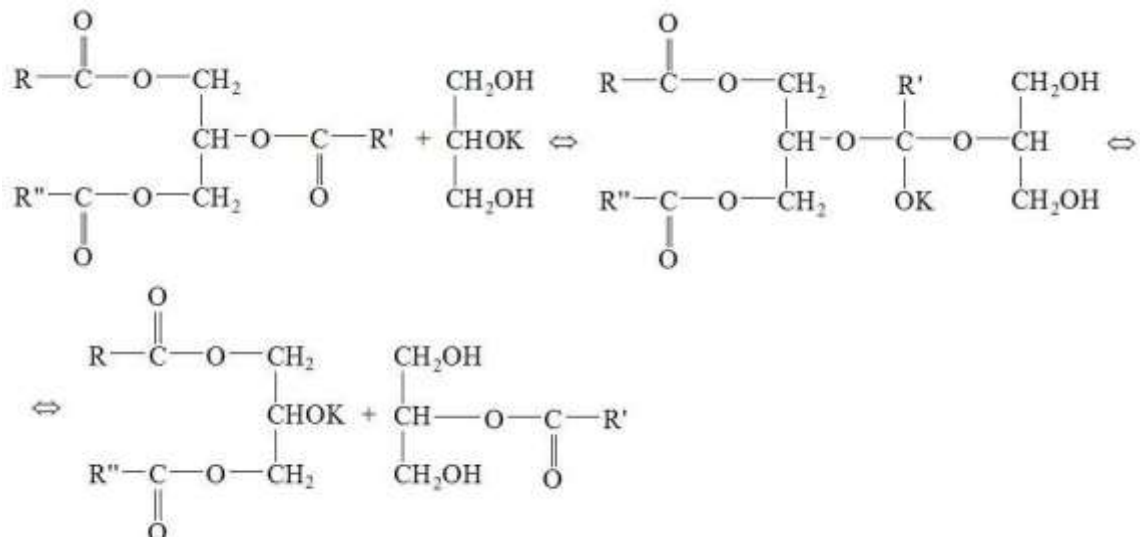
Вид гліцерину	Вміст, % мас				
	Гліцерин	Метанол (етанол)	Арени	Солі	Вода
Технічний	60 – 80	10 – 25	0 – 10	3 – 30	0 – 15
після попереднього очищення	> 80	< 0,5	0 – 5	0 – 5	10 – 15
Очищений	99,5	–	Сульфатна зола не більше 0,01		–

Синтез продукту переробки рослинної олії поводили за наступною схемою [307]:

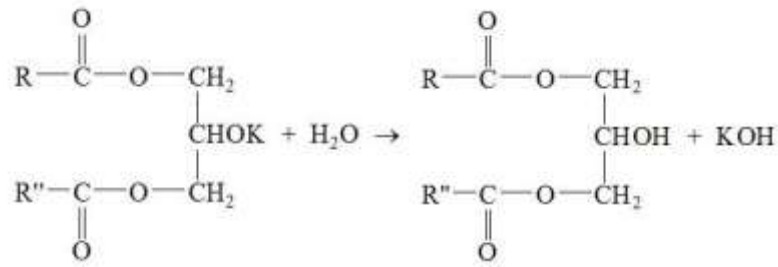
- 1) утворення нуклеофільно-активної сполуки – гліцерату калію



- 2) бімолекулярне нуклеофільне заміщення жирного залишку гліцеридним з утворенням діацилгліцеридів;



## 3) рекомбінація каталізатора



## 2.4 Визначення хімічного складу одержаної присадки

Визначення хімічного складу, структурних властивостей діацилгліцеридів та нафти з присадкою виконували методом ІЧ-спектроскопії на спектроскопі Spectrum VX II в діапазоні 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . По співвідношенню характеристичних смуг поглинання оцінювали: ступінь розгалуженості парафінів ( $C_p$ ); співвідношення ароматичних вуглеводнів до нормального парафіну ( $C_{ap}$ ), а також співвідношення ароматичних вуглеводнів до розгалужених парафінових вуглеводнів – аліфатичність системи ( $C_{ал}$ ).

Для цього використовували смуги поглинання: 1605  $\text{cm}^{-1}$ , що характеризують наявність ароматичних структур в нафті; 727 і 1377  $\text{cm}^{-1}$  – смуги поглинання нерозгалужених парафінових структур і розгалужених парафінових структур [308, 309, 310, 311, 312].

$$C_p = \frac{T_{1377\text{cm}^{-1}}}{T_{727\text{cm}^{-1}}} \quad (2.1)$$

$$C_{ap} = \frac{T_{1605\text{cm}^{-1}}}{T_{727\text{cm}^{-1}}} \quad (2.2)$$

$$C_{ал} = \frac{T_{727} + T_{1377\text{cm}^{-1}}}{T_{1605\text{cm}^{-1}}}, \quad (2.3)$$

де  $T_{727}$  – довжина піку за частоти коливань 727  $\text{cm}^{-1}$ , %;

$T_{1377}$  – довжина піку за частоти коливань 1377  $\text{cm}^{-1}$ , %;

$T_{1605}$  – довжина піку за частоти коливань 1605  $\text{cm}^{-1}$ , %.

Визначення компонентного складу отриманої присадки проводили методом газової хроматографії на апараті HP 6890 з полуменево-іонізаційним детектором виробництва Hewlett Packard. Оскільки газовий хроматограф не призначений для роботи із гліцеридами жирних кислот, для проведення аналізу пробу присадки піддавали переетерифікації метанолом згідно [313]. Для цього відібрані піпеткою 2 – 3 краплі присадки розводили в 1,9 мл гексану, після чого вводили 0,1 мл розчину метилату натрію в метанолі концентрацією 2 моль / л та інтенсивно перемішували протягом 2 хв, відстоювали протягом 5 хв та фільтрували через паперовий фільтр.

#### 2.4.1 Визначення оптимальної кількості присадки методом турбідиметрії

Діацилгліцериди додавали до нафти в концентраціях 0,07; 0,09 і 0,12 % об. Результати впливу присадок на стабільність нафти оцінювали за зміною середнього діаметра часток дисперсної фази на фотоколориметрі КФК-3 за значеннями довжини хвиль 530 та 680 нм вимірюванням оптичної густини нафти з толуолом (у співвідношенні 1:1) із додаванням діацилгліцеридів у визначених концентраціях.

Приймали, що частки дисперсної фази сферичні і розраховали їх середній діаметр  $d_n$  (нм) за формулою [314, 315, 316]:

$$d_n = 6000 / (\rho \cdot S), \quad (2.4)$$

де  $\rho$  – густина частинок дисперсної фази,  $\rho=1,2$  г/см<sup>3</sup>;

$S$  – питома міжфазова поверхня, м<sup>2</sup>/г, яку розраховували за рівнянням:

$$S = 8,08 \cdot 10^3 \cdot \frac{\lg D_{\lambda_1} - \lg D_{\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad (2.5)$$

де  $D_{\lambda_1}$  і  $D_{\lambda_2}$  – оптична густина за значеннями довжини хвиль  $\lambda_1$  та  $\lambda_2$ .

Формування та випадіння АСПВ прискорювали центрифугуванням розчину нафти у толуолі (розчинник) з н-гексаном (осаджувач) протягом 12 хв на центрифугі Т – 24 (рис. 2.1, а). Швидкість обертання центрифуги 4000 об. / хв. Визначали фактор стійкості, який являє собою відношення концентрацій компонентів (або властивостей) нафтової дисперсної системи після центрифугування у двох шарах, віддалених один від одного на певній відстані в напрямку сил осадження.

Фактор стійкості розраховували за формулою [317]:

$$F = \frac{D_1}{D_2}, \quad (2.6)$$

де  $D_1, D_2$  – оптична густина верхнього та нижнього шарів, відповідно, за значенням довжини хвилі 680 нм.

Дослідні зразки із додаванням синтезованої присадки поміщали в попередньо зважені пробірки, після чого доливали розчинник і ретельно перемішували його з нафтопродуктом.

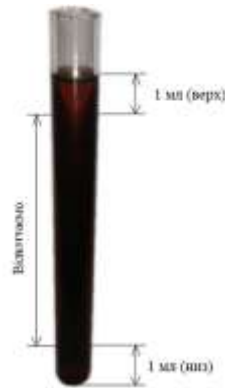
Центрифугування суміші розчинника, що складається з толуолу і н-гексану у співвідношенні 7:3, проводили на лабораторній центрифугі (рис. 2.1, а) з частотою обертання ротора 6000 об. / хв, протягом 30 або 60 хв (з урахуванням часу розгону 1 – 2 хв).

Визначення оптичної густини зразків верхнього та нижнього шару (рис.2.1, б) центрифугату проводили на фотоелектричному спектрофотометрі ULAB 102 (рис.2.1, в). Вимірювання оптичної густини розчинів здійснювали зі світлофільтром, який відповідає довжині хвилі  $\lambda = 700$  нм.

Характеристики промислових присадок, які використовували в дослідженнях: PACHEM P – 501; PACHEM P – 505; PACHEM PS – 603/X представлено в табл 2.6. Промислові присадки дозували в кількостях згідно до рекомендацій виробника по їх використанню – 0,1 % об.



а)



б)



в)

а) центрифуга Т – 24; б) пробірка з центрифугатом; в) спектрофотометр ULAB 102.

Рисунок 2.1 – Прилади та засоби дослідження

Таблиця 2.6 – Стандартні фізико-хімічні властивості промислових присадок

Показники	Промислові присадки		
	Pachem P-501	Pachem P-505	Pachem PS-603/X
1	2	3	4
Зовнішній вигляд при 20 °С	прозора гомогенна рідина жовтого кольору	прозора рідина жовтого кольору	рідина бурштинового кольору
Температура втрати текучості, °С	нижче мінус30	нижче мінус 30	нижче мінус 30
Густина при 15 °С, г/см <sup>3</sup>	0,895	0,920-0,950	830 - 900
Температура застигання, °С	нижче мінус 30	нижче мінус 42	нижче мінус 40
Розчинність	сира нафта	сира нафта,	сира нафта
Сумісність з інгібітором	осад не випадає	осад не випадає	осад не випадає

## Продовження табл. 2.6

1	2	3	4
Температура займання, °С	-	-	нижче мінус 23
В'язкість кінематична при 20 °С мм <sup>2</sup> /с	нижче 7	нижче 5	нижче 5

### 2.5 Визначення потенційно твердих компонентів у сумішевій нафтовій сировині

Суміші та індивідуальні нафти розганяли на лабораторній установці та виділяли фракції 350 – 420 °С, 420 – 500 °С та > 500 °С. Визначали кількість смол, асфальтенів, парафінів.

Після відбору легких фракцій, які википають до 200 °С, залишок у колбі охолоджували до 100°С. Потім проводили вакуумну ректифікацію та відбирали фракції, які википали до температури 320 °С. Подальшу розгонку проводили у вакуумі під тиском 700 – 900 Па з відповідним приведенням значень температури до атмосферного тиску. Ректифікацію під вакуумом проводили до початку розкладання осаду, який фіксували по виникненню в колбі білих чи жовтих парів. Для гальмування кристалізації високомолекулярних сполук за температури 400 °С включали обігрів вакуумної головки.

Для деасфальтизації в конічну колбу ємністю 1000 см<sup>3</sup> поміщали 65 г продукту, нагрівали до 80 °С та під час ретельного перемішування додавали 10-ти кратний надлишок гексанового розчинника марки П–1–63/75 [318]. Розчин залишали на 12 годин для остаточного осадження асфальтенів, які відфільтровували через попередньо зважений фільтр, після чого багаторазово промивали порціями гексану (100 см<sup>3</sup>). Масове співвідношення осад : розчин складало 1:15. Промитий осад сушили за температури 120 ± 5 °С до постійної маси. Фільтрат збирали у зважену круглдонну колбу і відганяли в потоці

вуглекислого газу. Вихід (% мас.) деасфальтизату  $a_o$  і асфальтенів  $a_a$  розраховували за формулами:

$$a_o = \frac{M_o}{M_n} 100 \text{ та } a_a = \frac{M_{a\phi} - M_\phi}{M_n} 100, \quad (2.7)$$

де  $M_n$  – маса наважки, взятої для деасфальтизації, г;

$M_o$  – маса одержаного деасфальтизату, г;

$M_{a\phi}$  – маса фільтра з асфальтенами, г;

$M_\phi$  – маса фільтра, г.

Від пентанового розчину відганяли розчинник. Одержані після відгону вуглеводні і смоли змішували з силікагелем (розмір часток 0,1 – 0,25 мм) у співвідношенні 1 : 8 (мас.). Суміш витримували протягом 6 – 8 годин для поглиблення адсорбції. Суміш в патроні з фільтрувального паперу завантажували в апарат Соклетта. Вуглеводні екстрагували гексаном до появи безбарвного розчинника. Смоли з силікагелю екстрагували хлороформом. Від розчинів вуглеводнів і смол відганяли розчинники. Колби з органічними залишками доводили до постійної маси в сушильній шафі. Вміст вуглеводнів та смол визначали за формулами 2.6, 2.7, відповідно:

$$a_{\text{вуглев.}} = \frac{M_{\text{вф}} - M_\phi}{M_{\text{АСПВ}}} \cdot 100, \quad (2.8)$$

де  $a_{\text{вуглев.}}$  – вміст вуглеводнів, % мас.;

$M_{\text{вф}}$  – маса фільтра з вуглеводнями, г;

$M_\phi$  – маса фільтра, г;

$M_{\text{АСПВ}}$  – маса зразка АСПВ, г;



$$a_{\text{смол}} = \frac{M_{\text{сф}} - M_{\text{ф}}}{M_{\text{відкл}}}, \quad (2.9)$$

де  $a_{\text{вуглев.}}$  – вміст смол, % мас.;

$M_{\text{сф}}$  – маса фільтра зі смолами, г;

$M_{\text{ф}}$  – маса фільтра, г;

$M_{\text{відкл}}$  – маса зразка відкладів, г.

Депарафінізацію фракцій проводили в кристалізаторі, яким служив металевий стакан [70]. Наважку нафтопродукту масою 31 г нагрівали на водяній бані до 60 °С і додавали половину порції розчинника (суміш метилетилкетону з толуолом), підігрітого до тієї ж температури. Співвідношення нафтопродукт : розчинник обирали таким чином: для фракції 350 – 420 °С – 1:3, а для фракцій 420 – 500 і >500 – 1 : 4. Пробу перемішували і охолоджували зі швидкістю (1–2) °С/хв до температури (мінус 27 °С) та додавали другу порцію розчинника, охолодженого до тією ж температури. Суміш витримували 10–12 хв, після чого переносили на охолоджений до температури (мінус 33 °С) фільтр. Фільтрування здійснювали під вакуумом до повного зникнення слідів рідини на поверхні осаду, після чого осад знов промивали охолодженим розчинником у співвідношенні 1:1. Розчинник відганяли в потоці вуглекислого газу під вакуумом, а осад (петролатум) сушили за температури 110 ± 5 °С до постійної маси, після чого визначали температуру плавлення.

Вміст парафінів  $a_{\text{параф}}$  (% мас.) розраховували за формулою:

$$a_{\text{параф}} = \frac{M_{\text{параф}}}{M_{\text{н}}} 100, \quad (2.10)$$

де  $M_{\text{параф}}$  – маса одержаного парафіну, г;

$M_{\text{н}}$  – маса наважки, взятої для аналізу, г.

### 2.5.1 Видалення асфальтенів, смол і парафінів з асфальто-смоло-парафіністих відкладів

Джерелом асфальтенів, смол та парафінів служили донні відклади.

Методика розділення АСПВ на органічну і мінеральну частини для приготування модельних сумішей базувалась на різниці розчинностей компонентів та їх сорбційній активності [319]. Для визначення вмісту мінеральної частини АСПВ зразок попередньо розплавляли і перемішували для досягнення однорідності. Пробу АСПВ в кількості 5 – 10 г зважували і поміщали в патрон з декількох шарів фільтрувального паперу. Патрон з наважкою переносили в апарат Соклетта. Екстракцію органічної частини АСПВ проводили хлороформом до появи безбарвного розчинника. Далі патрон із залишком зразка висушували за температури 100 °С і знову зважували. Вміст мінеральної частини відкладів визначали за формулою:

$$a_{\text{мінер.}} = \frac{M_{\text{пм}} - M_{\text{п}}}{M_{\text{відкл}}} \cdot 100, \quad (2.11)$$

де  $a_{\text{мінер.}}$  – вміст мінеральної частини, % мас.;

$M_{\text{пм}}$  – маса патрона з мінеральною частиною, г;

$M_{\text{п}}$  – маса патрона, г;

$M_{\text{відкл.}}$  – маса зразка відкладів, г.

Для виділення та визначення вмісту асфальтенів розчин органічної частини АСПВ в хлороформі переганяли до повного відгону хлороформу і визначали масу органічної частини відкладів. Органічну частину АСПВ заливали пентаном в об'ємному співвідношенні 1 : 40, ретельно перемішували і залишали на 15 – 16 годин в темному місці. У пентані розчинялися вуглеводні і смоли. Асфальтени осаджувались і їх відділяли від пентанового розчину фільтруванням під вакуумом через заздалегідь зважений фільтр. Асфальтени, які залишилися в колбі, змивали на фільтр свіжою порцією пентану.

Асфальтени на фільтрі промивали 100 мл пентану. Фільтр з асфальтенами висушували при 80 °С до постійної ваги. Визначали вміст асфальтенів за формулою:

$$a_{\text{асфальт.}} = \frac{M_{\text{аф}} - M_{\text{ф}}}{M_{\text{відкл.}}} \cdot 100, \quad (2.12)$$

де  $a_{\text{асфальт.}}$  – вміст асфальтенів, % мас.;

$M_{\text{аф}}$  – маса фільтра з асфальтенами, г;

$M_{\text{ф}}$  – маса фільтра, г;

$M_{\text{відкл.}}$  – маса зразка відкладів, г.

Виділення та визначення вмісту смол та вуглеводнів проводили за методикою, представленою у підрозділі 2.5 за формулами 2.8, 2.9.

### 2.5.2 Методика приготування модельних сумішей

Закономірності процесів флокуляції встановлювали аналізом і зіставленням взаємного впливу наступних пар речовин: смол/парафінів та асфальтенів/парафінів. Експеримент проводили на бінарних модельних сумішах, які готували на основі гасу з додавання певної кількості смол, парафінів та асфальтенів. Характеристика гасу представлено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Основні фізико-хімічні показники гасу

Найменування показника	Норма за нормативним документом	Результат випробування
1	2	3
Густина при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	775	787
Фракційний склад:		
а) температура початку перегонки, °С	не норм.	148
б) температура перегонки 10%, °С	175	158
в) температура перегонки 50%, °С	225	179
г) температура перегонки 90%, °С	270	210
д) температура перегонки 98%, °С	280	236

Продовження табл. 2.7

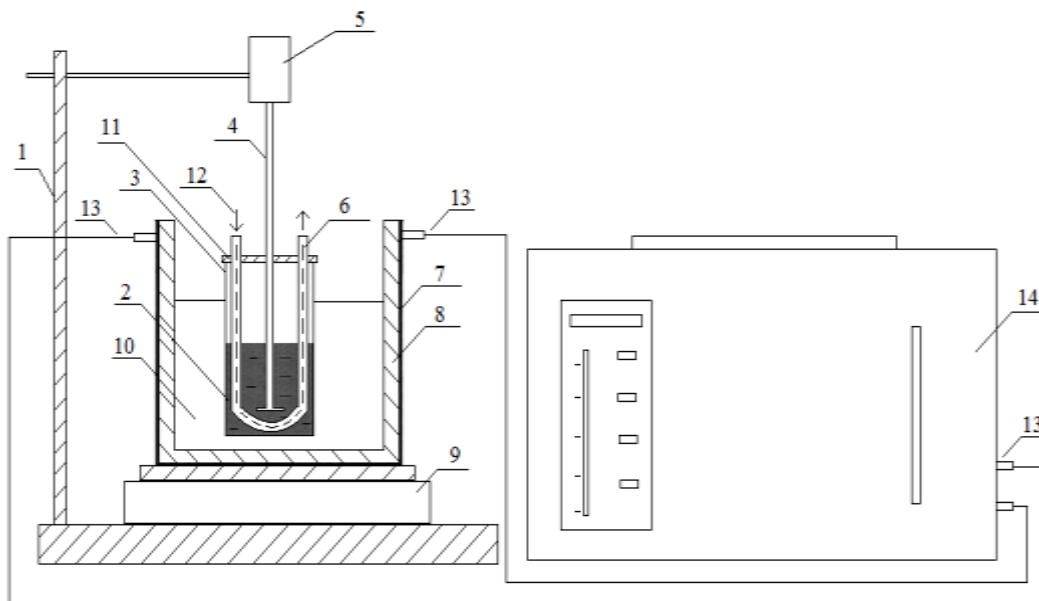
1	2	3
В'язкість кінематична		
- при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	1,25	1,5
- при мінус 40°C, мм <sup>2</sup> /с	16	6,6
Висота не кіптявого полум'я, мм	25	25,3
Кислотність, мг КОН на 100 мл палива	0,7	0,1
Температура спалаху, яка визначається у закритому тиглі, °С	28	42
Вміст фактичних смол, мг на 100 мл палива	5,0	1,0
Вміст меркаптанової сірки, %	0,003	0,0005
Вміст сірководню	відсутність	відсутність
Вміст механічних домішок та води	відсутність	відсутність
Вміст водорозчинних лужних сполук	відсутність	відсутність
Вміст водорозчинних кислот та лугу	відсутність	відсутність
Вміст мил нафтових кислот	відсутність	відсутність
Випробування на мідній пластинці	витримує	витримує
Термоокислювальна стабільність (статична) мг на 100 мл палива	18,0	6,8
Йодне число, г йоду на 100г палива	3,5	0,3
Температура початку кристалізації, °С	мінус 55	мінус 55
Масова частка загальної сірки %, не більше	0,25	0,0320
Взаємодія з водою, стан поверхонь розділу, бали	1,0	1,0
Зольність, %	0,003	0,001

Для приготування модельних сумішей у газово-парафіновий розчин додавали смоли в кількостях 8, 10 і 15% мас., одержуючи смоло-парафінові суміші. Кількість парафінів залишали стабільною – 6% мас. Асфальтено-парафінові суміші готували додаванням в парафіно-газовий розчин асфальтенів в кількостях 0,1; 0,5 та 1,0% мас.

2.6 Дослідження кінетики утворення асфальто-смоло-парафінистих відкладів

Формування АСПВ в нафті вивчали методом «холодного стрижня». Схема установки приведена на рис. 2.2.

Склянку з нафтою (200 мл) поміщено у термостатну баню, де у процесі перемішування зі швидкістю 120 об. / хв нагріто сировину до температур 30, 40 і 50 °С. Попередньо зважену і знежирену мідну U-подібну трубку (далі – стрижень) з площею поверхні 744,45 мм<sup>2</sup> охолоджено проточною водою до температури 10°С і занурено в центр склянки з нафтою. Трубку виймали з нафти кожні 5 хв і зважували. Невеликі інтервали експозиції (5 хв) були прийняті для мінімізації впливу термічного опору шару осаду..



1 – штатив; 2 – нафта; 3 – мірна склянка; 4 – мішалка; 5 – електродвигун;  
6 – стрижень мідний; 7 – металева ємність; 8 – сорочка; 9 – електричний обігрівач; 10 – водяна баня; 11 – кришка; 12 – холодоагент (вода); 13 – теплоносій (вода); 14 – термостат

Рисунок 2.2 – Схема установки вивчення кінетики відкладів з нафти

## 2.7 Визначення стабільності сумішевої сировини

### 2.7.1 Методика оцінювання стійкості нафтових систем до розшарування

В основі методу лежить взаємозв'язок між стійкістю асфальтенових речовин у вихідній нафтовій системі і об'ємом речовини осаджувача, під час додавання якого відбувається випадання асфальтенів в осад.

Суть методу полягає у визначенні розшарування нафти на фази у процесі додавання осаджувача, яке встановлюється по появі гетерогенної плями асоційованих частинок асфальтенів під час нанесення аналізованої суміші на фільтрувальний папір.

Кількісною мірою стійкості приймався коефіцієнт флокуляції, який визначався за об'ємом н-гептану, у процесі додавання якого з'являлася гетерогенна пляма [320, 321]:

$$K_F = V / (V + x_{\min}) , \quad (2.13)$$

де  $x_{\min}$  – об'єм н-гептану для осадження, мл;

$V$  – об'єм проби нафти, мл.

Чим менша кількість гептану потрібна для появи плями, тим нижче стійкість системи. Збільшення вмісту ароматичних вуглеводнів в нафті і зниження концентрації смолисто-асфальтенових речовин підвищує стійкість нафтових сумішей.

Для визначення коефіцієнту флокуляції в пробу нафти об'ємом  $V$ , мл додавали ароматичний розчинник – толуол у необхідній кількості до зникнення гетерогенної плями з фільтрувального паперу. Додаючи по 1 мл осаджувача, в ролі якого використовували н-гексан, визначали об'єм, необхідний для появи плями в центрі краплі знову. В іншу пробу тієї ж нафти додавали на 1 мл толуолу більше, ніж у попередньому випадку. Додавали гексан, фіксуючи необхідну його кількість для повторної появи гетерогенної плями.

Одержані дві експериментальні точки дозволяли побудувати пряму в координатах: вісь абсцис – кількість введеного толуолу (мл), вісь ординат – кількість введеного гексану (мл), необхідного для появи плями в центрі краплі. Екстраполявання отриманої прямої на вісь ординат, відсікав відрізок  $x_{\min}$ , який дорівнював гіпотетичному об'єму н-гептану для осадження (мл) за

нульовим значенням концентрації толуолу і являвся необхідним параметром в рівнянні 2.13 для визначення коефіцієнту флокуляції.

Вплив на процес флокуляції нафти (модельних сумішей) вивчали після введення синтезованої присадки у кількості 0,1, 0,4, 1,2, 2 та 3,2 % об. Пробу нафти (модельної суміші) з доданою присадкою протягом 30 хв витримувано за температури 70 °С і постійному перемішуванні. Далі визначали коефіцієнт флокуляції нафти кожної проби.

## 2.8 Метод визначення інтенсивності кипіння

Вихід вузьких фракцій у процесі перегонки нафтової суміші залежно від температури представляли у вигляді функції  $G = f(t)$  (крива істинних температур кипіння (ІТК) на проміжку від початку до кінця кипіння. Функція  $G = f(t)$  неперервна, що дало можливість її диференціювати по аргументу [208, 195].

Для аналізу потенційного вмісту вузьких цільових фракцій ввели поняття нафтової сировини, яка має постійну швидкість кипіння у інтервалі нескінченно вузьких фракцій. Крива ІТК такої сировини – пряма лінія і зміна виходу вузьких фракцій зі зміною температури носить постійний характер. Для такої вуглеводневої суміші справедливо:

$$\frac{dG}{dt} = const \qquad \frac{d^2G}{dt^2} = 0, \qquad (2.14)$$

де  $dG$  – нескінченно мала зміна виходу вузької фракції сировини (гіпотетичного компонента) за відповідний нескінченно малий інтервал температур кипіння  $dt$ .

Для реальної сировини функція  $\frac{dG}{dt}$  відповідає кривій ІТК в диференційній формі. Залежність  $\frac{d^2G}{dt^2}$  назвали інтенсивністю кипіння (ІК)

сировини.

Інтенсивність кипіння прив'язали до загальноприйнятого в нафтопереробці поняття кривої істинних температур кипіння. Це означає, що інтенсивність кипіння – це зміна виходу фракції під час поступової перегонки з ректифікацією на апараті АРН-2 за відповідний вузький інтервал температур:

$$IK = \frac{\Delta G}{\Delta t}, \quad (2.15)$$

де  $\Delta G$  – зміна виходу вузької фракції сировини (гіпотетичного компонента) у процесі поступової перегонки за відповідний інтервал температур кипіння  $\Delta t$ . Інтенсивність кипіння носить коливальний характер.

Такий підхід дав можливість оцінити відносний вміст вузьких фракцій в сировині, а також визначити температури найбільш енергетично вигідного розділення суміші ректифікацією, які відповідають області локальних мінімумів ІК.

Представлення фракційного складу у вигляді графіків ІК дозволило визначати оптимальні склади сумішевої сировини. У процесі оптимізації перегонки сумішевої сировини, компоненти якої значно розрізняються між собою за фракційним складом, необхідно визначити таке їх співвідношення, яке забезпечить максимальний вихід цільових фракцій від потенціалу.

Для графоаналітичного методу визначення оптимального співвідношення компонентів суміші вихідними даними були криві ІТК компонентів, що змішуються. За цим методом розраховували і будували графічні залежності других похідних кривих ІТК кожної сировини і їх сумішей з кроком 1 % мас.

Інтенсифікатором процесу ректифікації приймали компонент, який знижував інтенсивність кипіння цільової фракції (в якості якої обрали суму світлих в інтервалі кипіння 140-240 °С) і збільшував її вихід відносно адитивно розрахованого. Компонент-інтенсифікатор визначали через відношення сум



площ, які обмежені кривими ІК вище і нижче лінії умовної сировини, що рівномірно википає:

$$\varphi(IK) = \frac{\int_{t_1}^{t_2} IK(t)dt \text{ при } IK(t) > 0}{\int_{t_1}^{t_2} IK(t)dt \text{ при } IK(t) < 0}, \quad (2.16)$$

Величину  $\varphi(IK)$  назвали потенціалом інтенсивності кипіння. Потенціал ІК показує характер поведінки конкретної фракції. Якщо він менше 1, то в процесі перегонки ця фракція схильна до процесів конденсації, якщо більше – до процесів випаровування. Для отримання більшого виходу цільової фракції з суміші нафти з різними потенціалами інтенсивності кипіння, нафту з меншим значенням  $\varphi(IK)$  розглядали як інтенсифікатор, з більшим – базовою, що встановлювало порядок змішування. До базової нафти додавали у визначеній кількості компонент-інтенсифікатор.

За лінію адитивності приймали лінійну інтерполяцію отриманих значень. Відхилення від адитивності визначали як різницю функцій  $v_{IK}$  і  $V_{ad}$ :

$$V_{ad} = \sum v_{IKi} \times \omega_i; \quad (2.17)$$

$$v_{IK} = \int_{t_1}^{t_2} IK(t)dt \text{ (при } IK(t) > 0) - \int_{t_1}^{t_2} IK(t)dt \text{ (при } IK(t) < 0), \quad (2.18)$$

де  $V_{ad}$  – середня швидкість википання фракцій суміші розрахована адитивно;

$v_{IKi}$  – середня швидкість википання фракцій  $i$ -ї нафти розрахована за ІК;

$v_{IK}$  – середня швидкість википання сумішевої сировини розрахована за ІК;

$\omega_i$  – масова частка  $i$ -ї нафти в суміші.

Нафта – складна молекулярна система, яка характеризується стійкістю. Ознакою будь-якої стійкої системи є мінімум потенційних енергій всередині

системи. Якщо взяти вуглеводневу систему А, яка піддається інтенсифікації і додати в неї систему Б (інтенсифікатор), то після змішування вихід вузьких фракцій буде зростати порівняно з адитивно розрахованим до досягнення деякого критичного значення. Якщо в систему Б, яка піддається деінтенсифікації додавати систему А – деінтенсифікатор, то вихід фракцій буде зменшуватися порівняно з розрахунковим до деякого значення.

З практичної точки зору, під час визначення оптимального складу суміші з декількох компонентів необхідно знайти область максимально ефективної дії інтенсифікатора. Обчислення оптимального складу обраної суміші в кількісному співвідношенні проведено відповідно до блок-схеми (рис. 2.3) за розробленим алгоритмом [322].

#### Алгоритм та блок-схема розрахунку та оптимізації сумішей

співвідношення компонентів нафтових сумішей  $x_1 : x_2 : \dots : x_n \in$  оптимальним за умови  $\Delta v(x_1 \dots x_n) \rightarrow \max$

$$\Delta v(x_1 \dots x_n) = v(x_1 \dots x_n) - v_{ad}(x_1 \dots x_n),$$

де  $v(x_1 \dots x_n)$  – швидкість википання суміші  $(x_1 \dots x_n)$ ;  $x_1 \dots x_n$  – масові частки компонентів суміші;  $v_{ad}(x_1 \dots x_n)$  – адитивно розрахована швидкість википання суміші складу  $(x_1 \dots x_n)$

$$v(x_1 \dots x_n) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} > 0) - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} < 0) < 0)$$

$\frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2}$  – друга похідна кривої ІТК  $G=f(t)$  суміші складу  $(x_1 \dots x_n)$

$$v_{ad}(x_1 \dots x_n) = \sum_{i=1}^n \left( \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} > 0) - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} < 0) \right) \cdot x_i$$

$\frac{d^2 G(t)_i}{dt^2}$  – друга похідна кривої ІТК  $G=f(t)$   $i$ -го компонента суміші

$$\Delta v(x_1 \dots x_n) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} > 0) - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t, x_1 \dots x_n)}{dt^2} < 0) - \sum_{i=1}^n \left( \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} > 0) - \int_{t_1}^{t_2} \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} dt \quad (npu \frac{d^2 G(t)_i}{dt^2} < 0) \right) \cdot x_i$$



Рисунок 2.3 – Блок-схема обчислення оптимального складу нафтової суміші

Аналогічним чином розраховували зміну швидкості википання цільової фракції для трикомпонентної суміші нафт. Для проведення подібних обчислень оперували процентним вмістом не однієї, а двох зразків нафти, інші етапи обчислень залишилися без змін.

Всі необхідні обчислення проводили на платформі середовища Mathcad. За допомогою додаткової програми, що дозволила визначити оптимальний склад обраної суміші в кількісному вигляді [323]. Текст програми представлено в додатку А. Частина тексту даної програми наведені на рис.2.4.

Приклад вигляду отриманих результатів розрахунків щодо кількісного складу трикомпонентної суміші нафти представлено нижче:

$$\text{Max} := \left[ \begin{array}{l} a \leftarrow \Delta \\ \max \leftarrow a_{2,2} \\ \text{for } i \in 2..102 \\ \quad \text{for } j \in 2..102 \\ \quad \quad \text{if } a_{i,j} > \max \\ \quad \quad \quad \left[ \begin{array}{l} \max \leftarrow a_{i,j} \\ \max\_i \leftarrow i \\ \max\_j \leftarrow j \end{array} \right] \\ \quad \quad \quad \left( \begin{array}{l} \max \\ a_{\max\_i,1} \\ a_{1,\max\_j} \\ 100 - a_{\max\_i,1} - a_{1,\max\_j} \end{array} \right) \end{array} \right]$$
  

$$\text{Max} := \left[ \begin{array}{l} (1.439 \cdot 10)^{-3} \\ 19 \\ 41 \\ 41 \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{максимальне відхилення швидкості википання} \\ \text{доля СУН 09.15} \\ \text{доля СУН 03.16} \\ \text{доля CPC Blend 03.16} \end{array}$$

Рисунок 2.4 – Визначення значення максимального відхилення швидкості википання ітераційним методом

## 2.9 Методи комплексного аналізу даних фізико-хімічних показників нафтових сумішей

### 2.9.1 Кластерний аналіз

В ході дослідження провели регресійний аналіз властивостей і складу нафти з метою визначення можливих кореляцій між ними. В якості інструменту для аналізу використана програма пакету STATISTIKA версії 10.0.

Для об'єднання в однорідні групи (кластери) на першому етапі нафтові суміші аналізували за близькістю значень відповідних фізико-хімічних показників (густина, в'язкість, масова частка води, вміст солей, масова частка сірки, температура застигання, вміст сірчаноокислих смол, вміст парафінів, вміст асфальтенів, вміст розчинених газів, вихід бензинової фракції до 180°C,

вихід фракції до 360°C табл.2.1). Для цієї операції використовували метод кластерного аналізу [324, 325].

Кластерний аналіз дозволив згрупувати нафтові суміші у класи (кластери), залежно від 12 критеріїв (табл.2.1). В якості правила об'єднання показників обрано метод повного зв'язку, в якості міри близькості – Евклідова відстань [326]. Метод повного зв'язку або метод «далекого сусіда» передбачає, що новий об'єкт приєднується до того кластеру, найдавший елемент якого знаходиться ближче до нового об'єкту, ніж найдавший елементи інших кластерів. Метод повного зв'язку визначає відстань між кластерами як найбільшу відстань між будь-якими двома об'єктами в різних кластерах. Міра близькості, визначалась відстанню  $d$  і обчислювалась за формулою:

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}, \quad (2.19)$$

де  $x, y$  – змінні;

$n$  – мірність простору.

Через те, що одиниці виміру фізико-хімічних показників нафти неоднорідні, з різними одиницями вимірювання, виникла необхідність у попередній стандартизації змінних. Стандартизацію проводили за формулою :

$$z = \frac{(x - \bar{x})}{(x_{\max} - x_{\min})}, \quad (2.20)$$

де  $z$  – значення стандартизованого фізико-хімічного показника;

$\bar{x}$  – середнє відхилення  $x$ ;

$x_{\max}$  – найбільше значення  $x$ ;

$x_{\min}$  – найменше значення  $x$ .

## 2.9.2 Застосування факторного аналізу для виявлення особливостей нафти

Аналіз характеристик нафти з урахуванням багатовимірності даних фізико-хімічних параметрів виявила потребу в їх більш компактному описі, в стисненні інформації до більш важливих характеристик. Стиснення інформації відбувалось через те, що число факторів менше, ніж вихідних параметрів. Основна ціль факторного аналізу – зниження числа змінних і наочна візуалізація отриманих даних.

Застосування факторного аналізу для виявлення особливостей і поведінки комплексних об'єктів таких як нафтові дисперсні системи слід враховувати, що сумарна вага обраних головних факторів (сума навантажень) не перевищує  $70 \div 85\%$ , в той час як для ідеальних об'єктів вона становить  $90 \div 100\%$ .

Метод головних компонент [327, 328] у статистичній програмі STATISTIKA 10.0 включав процедуру отримання матриці факторних навантажень на змінні (фізико-хімічні параметри нафти). Матриця дозволила виявити узагальнені головні фактори, незалежні між собою, і значимі параметри, які стоять за цими факторами.

Факторний аналіз заснований на багатовимірному нормальному розподілі. Кожен з параметрів дослідного об'єкта повинен мати нормальний закон розподілу. Факторний аналіз досліджує внутрішню структуру кореляційної матриці системи параметрів дослідного об'єкта [329, 330, 331, 332, 333, 334].

В основі факторного аналізу лежить математичний метод знаходження власних значень і власних векторів кореляційної матриці [335], для знаходження яких використовували чисельний метод роботи з матрицями – LU-розкладання [336, 337].

Алгоритм факторного аналізу включав наступні кроки:

Вхід: таблиця фізико-хімічних параметрів.

крок 0. Завантаження даних і вибір параметрів для аналізу;

- крок 1. Стандартизація даних;
  - крок 2. Розрахунок матриці кореляції;
  - крок 3. Обчислення власних чисел і власних векторів;
  - крок 4. Розрахунок факторів, обчислення частки впливу кожного з факторів на значення параметрів;
  - крок 5. Виявлення найбільш значимих факторів;
  - крок 6. Відтворення в факторному координатному просторі об'єкту дослідження;
  - крок 7. Якщо досягнута умова завершення аналізу крок 8, інакше крок 0.
  - крок 8. Вихід.
- Вихід: таблиці з розрахованими даними.

Інтерпретація отриманих результатів в рамках визначеного числа компонент.

## 2.10 Дослідження розчинення утворених асфальто-смоло-парафінових відкладів та можливостей їх використання

### 2.10.1 Методика дослідження розчинення відкладів

Ефективність розчинників визначали в лабораторних умовах за методиками [338].

Дослідження проводили за методом «кошиків». Відмінність полягала в тому, що дротяні кошики замінили патронами з фільтрувального паперу. Експерименти проводили в статичному і динамічному режимах.

За умовами статичного методу об'єм розчинника, його склад, температура та тривалість досліду не змінювали. Патрон із зразком АСПВ занурювали у розчинник об'ємом 40 мл на 1,5 – 2 години. По закінченню визначеного часу зразок вилучали, висушували на відкритому повітрі і зважували.

Ефективність розчинника оцінювали по ступеню розчинення за формулою:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_1}, \quad (2.21)$$

де  $\alpha$  – ступінь розчинення, частка одиниці;

$m_1$  – маса зразка АСПВ до розчинення, г;

$m_2$  – маса зразка АСПВ після розчинення, г.

Розчинення проводили за фіксовані температури 10 °С, 25 °С, 35 °С, які стабілізувались термостатом. Максимальне значення температури та тривалість дослідження обумовлені необхідністю розробки технології утилізації АСПВ в промислових умовах.

В методі за динамічним режимом оцінювали ефективність розчинників залежно від тривалості експозиції.

Для кожного дослідження готували 6 зразків АСПВ масою до 1 г. Кожен зразок загортався у патрон з фільтрувального паперу. Розчинник або композицію розчинників заливали у 6 склянок. В кожну склянку з розчином занурювали патрон зі зразком АСПВ та фіксували час. Через кожні 20-30 хв виймали по черзі один патрон. Після повного просушування визначали залишкову масу відкладів. Ступінь розчинення визначали формулою 2.21.

### 2.10.2 Застосування асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості компонента сировини вісбрекінгу

На лабораторній установці (рис. 2.6) досліджували вплив добавок органічної частини АСПВ до гудрону на вихід світлих продуктів та якість залишку в процесі вісбрекінгу [339].

Вісбрекінг проводили за температури 713К і об'ємній швидкості подачі сировини 3,0 год<sup>-1</sup>. Продукт, що утворювався розганяли під атмосферним тиском на бензинову (п.к. –453 К) і газойлеву фракцію (453 – 623 К) та залишок



з температурою початку кипіння вище 623 К.

Проби АСПВ розбавляли у співвідношенні 1:3 нафтовим розчинником С155/200, підігрівали до температури 323 – 328 К і відфільтровували. Органічну частину АСПВ, яка містилась у фільтраті, відділяли від нефрасу простою перегонкою.

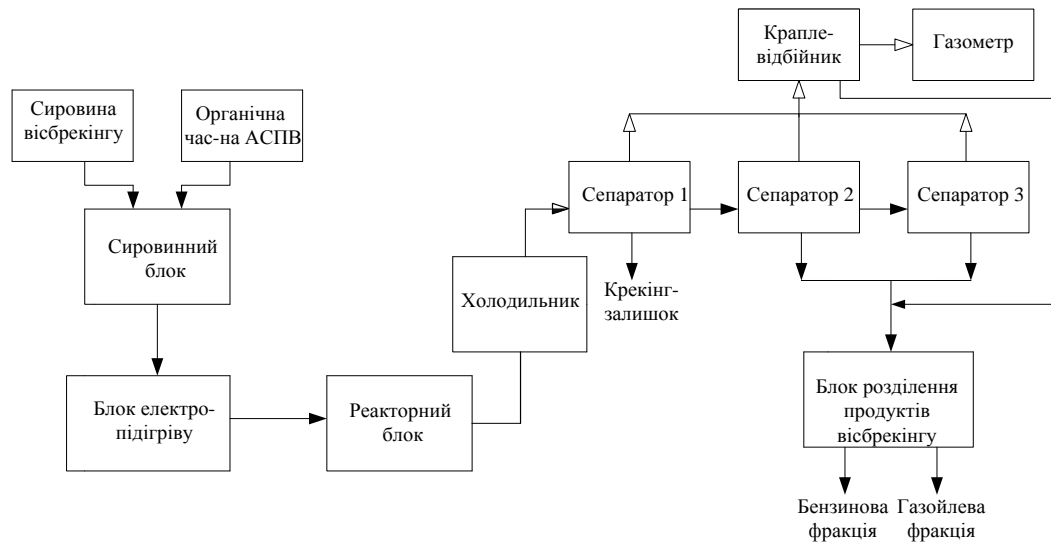


Рисунок 2.6 – Блок-схема лабораторної установки процесу вісбрекінгу із залученням органічної частини АСПВ

Гудрон з температурою 343 – 373 К і органічну частину АСПВ у визначеній кількості змішували у сировинному блоці. Температуру сумішевої сировини в ємності підтримували в інтервалі 423 – 453 К, за допомогою електричного обігріву.

Утворену суміш гудрону з органічною частиною асфальто-смоло-парафінових відкладів з сировинної ємності дозуючим насосом направляли до блоку підігріву. В печі суміш гудрону з АСПВ нагрівали до температури процесу (703 – 723 К) і направляли в реакторний блок, де протікав процес вісбрекінгу. Температуру в реакторі підтримували в межах 723 К за допомогою додаткового електропідігріву, тиск в реакторі підтримували на рівні 0,3 МПа. Відбір парів світлих фракцій, що утворюються в процесі, здійснювали через прямий холодильник. Отриманий конденсат збирали в послідовно з'єднаних сепараторах, а газову фракцію – через відвід направляли до газометру.

У всіх експериментах фіксувано кількість відібраних бензинових і газойлевих фракцій, газу і кубового залишку та розраховували матеріальний баланс.

Фізико-хімічні властивості сировини та продуктів оцінювано за наступними параметрами: кінематична в'язкість, за вуглеводневим складом важких нафтових залишків (визначення проводили в умовах лабораторії нафтопереробного підприємства), коксованістю, вмістом сірки, густиною, температурою застигання, фракційним складом, молекулярною масою, показником заломлення.

Дослідження процесу проведено з додаванням до гудрону 10, 20, 30 та 40 % (мас.) АСПВ. Фіксовано вихід цільових фракцій та визначено кінематичну в'язкість сировини і вісбрекінг-залишку. Після проведення кожного експерименту контрольовано кількість утвореного коксу в реакторі.

Вплив АСПВ на якісні показники сировини вісбрекінгу оцінювано по зміні дисперсних характеристик суміші (формули 2.4, 2.5), кінематичної в'язкості, температури застигання, густини в залежності від вмісту відкладів, виходу світлих дистилатів, ступінню коксоутворення та за якісними показниками залишку.

2.10.3 Застосування асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості компонента кальцієвого мастила

Органічну частину АСПВ виділяли гарячою фільтрацією під вакуумом нафтовим розчинником нефрасом С – 155 / 200 із подальшим відділенням простою перегонкою.

Відмитою органічною частиною АСПВ (табл. 2.8.) заміняли від 2 до 10% нафтової оливи І – 40 [340]. В якості інших інгредієнтів використовували кальцієве мило та технічну воду у наступному співвідношенні компонентів, % мас.:

- органічна частина відмитих АСПВ – 2 – 10 (в'язкість 18 – 33 сСт);
- кальцієве мило – 12 – 18;

– вода технічна – 2 – 5;

– нафтова олива (в'язкість 18-33 сСт) – решта.

Для дослідження готували зразки № 1, 2 та 3, розділяючи на три складових відмиту органічну частину відкладів наступним чином: за необхідністю розплавляли тверді вуглеводні та вводили у базове мастило, попередньо нагріте до 50 °С і постійно перемішували.

Суміш нагрівали до 120 – 130 °С, потім охолоджували до 100 °С та піддавали фільтрації з наступною гомогенізацією.

Таблиця 2.8 – Характеристика нафтових відкладів після відмивання

Показники якості	Зразок АСПВ	
	Вихідний	Відмитий
Вміст води, % мас.	14,85	4,8
Вміст механічних домішок, % мас.	5,44	Відсутні

Склад дослідних зразків наведений у табл. 2.9

Таблиця 2.9 – Склад дослідних зразків для приготування кальцієвого мастила

Найменування компонентів	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3
Кальцієве мило, % мас.	15	15	15
Вода технічна, % мас.	3	3	3
Нафтова олива, % мас.	80	77	72
Відмиті АСПВ, % мас.	2	5	10

2.10.4 Застосування асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості наповнювача графітного мастила

Підготовку та введення органічної частини АСПВ проводили аналогічно п.2.10.2. Додатково у суміш додавали лускатий графіт. Дослідження проведено з наступним співвідношенням компонентів, % мас.:

– органічна частина відмитих АСПВ – 5 – 10 (в'язкість 18 33 сСт);

- кальцієве мило – 12–18;
- вода технічна – 2–5;
- графіт лускатий – 5–10;
- нафтова олива (18-33 сСт) – решта.

Склад дослідних зразків наведений у табл. 2.10.

Таблиця 2.10 – Склад дослідних зразків для приготування графітного мастила

Найменування компонентів	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3
Кальцієве мило, % мас.	15	15	15
Вода технічна, % мас.	3	3	3
Нафтова олива, % мас.	72	72	67
Графіт лускатий, % мас.	10	5	5
Відмиті АСПВ, % мас.	-	5	10

Перевірку експлуатаційних показників мастила, що отримали, проводили за наступними методами контролю (табл. 2.11).

Таблиця 2.11 – Експлуатаційні показники якості мастила

Показники якості	Метод контролю
Пенетрація при 25°C, мм · 10 <sup>-1</sup>	ГОСТ 5346-78 341
Температура краплепадіння, °С,	ГОСТ 6793 -74 342
Межа міцності на зрушення при 50°C, Па	ГОСТ 7143-73 343
Колоїдна стабільність,%	ГОСТ 7142- 74 344
Критичне навантаження, Н Навантаження зварювання, Н Діаметр плями зношування, мм	ГОСТ 9490-75 345

## Висновки до розділу 2

1. Відповідно до завдань, поставлених у дисертаційній роботі, в розділі 2 проаналізовано об'єкти досліджень та наведено методики дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

2. В'язкість, густину, температуру застигання, фізико-хімічні властивості нафти визначали стандартними методами. Фракційний склад нафти досліджували методом ІТК по ASTM D 2887 на газовому хроматографі HP 6890. Вміст води в нафтах визначали за методом Діна-Старка.

3. Представлена методика одержання присадки рослинного походження. Дослідження хімічного складу синтезованої присадки проводили методом ІЧ-спектроскопії на спектроскопі Spectrum BX II в діапазоні 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Визначення компонентного складу отриманої присадки проводили методом газової хроматографії на апараті HP 6890 з полуменево-іонізаційним детектором виробництва Hewlett Packard. Вплив синтезованої присадки та присадок промислового походження на стабільність нафти оцінювали оптичними методами.

4. Виділення та визначення вмісту асфальтенів, смол, парафінів та вуглеводнів в нафті та в нафтових відкладах здійснювали із застосуванням процесів розчинення, екстракції, адсорбції та ректифікації.

5. Кінетику формування АСПВ в нафті вивчали методом «холодного стрижня».

6. Стійкість нафтових систем до розшарування оцінювали крапельним методом із визначенням коефіцієнту флокуляції.

7. На базі сумішей східноукраїнської нафти (СУН 03.16, СУН 09.15); західноукраїнської нафти (ЗУН 03.16) та нафти західного Казахстану (CPC Blend 03.16, CPC Blend 09.15) представлені методики для виявлення закономірностей зміни потенційного вмісту вузьких фракцій сумішевої сировини.

8. Для теоретичного обґрунтування отриманих залежностей розроблена принципово нова форма графічного представлення фракційного складу сировини за допомогою залежностей інтенсивності кипіння та способи інтенсифікації процесу фракціонування раціональним змішуванням нафти.

9. Для класифікації і групування властивостей нафти з метою визначення можливих кореляцій між ними та виявлення особливостей нафти запропоновані алгоритми проведення кластерного і факторного аналізів.

10. Представлені методики дослідження кінетики розчинення відкладів та виділення компонентів органічної частини АСПВ.

11. Наведені способи використання органічної частини відкладів у процесах вісбрекінгу, виробництва бітумів, одержання кальцієвих та графітних мастил.

## Розділ 3

ДИНАМІКА УТВОРЕННЯ АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФІНОВИХ  
ВІДКЛАДІВ

Утворення і накопичення асфальто-смоло-парафінових відкладів (АСПВ) впливає на екологічну безпеку, безперебійність, довговічність, а також економічність експлуатації обладнання, призводить до зменшення пропускної здатності трубопроводів, скорочує корисну ємність резервуарів, знижує ефективність роботи теплообмінної апаратури, що ставить питання про своєчасне запобігання формуванню відкладів [346]. Співвідношення парафінів, смол і асфальтенів в нафті, гідродинамічні і температурні умови її транспортування і експлуатації впливають на швидкість формування відкладів. Асфальтени, пептизовані і стабілізовані смолами, характеризуються високими температурами плавлення ( $\sim 300$  °C) і знаходяться в нафті частково в твердому стані. Вони не формують з вуглеводнями спільних кристалів або твердих розчинів, а являються лише центрами агрегації і кристалізації. Смоли утворюють в нафті істинні розчини і знаходяться в дисперсійному середовищі. Частина смол, температура застигання яких близька до температури застигання вуглеводнів, кристалізується, утворюючи змішані кристали або тверді розчини. Інша частина утворює сольватні оболонки навколо твердих частинок. Асфальтени поведуться як коагулянти, а смоли – як пептизатори, запобігаючи злиттю кристалів і утворенню просторової сітки [61, 320].

Формуванню відкладів сприяє зниження тиску і температури, а також розгазування нафти.

Профілактиці і боротьбі з відкладами приділяють значну увагу, але проблема зниження і усунення парафінових накопичень залишається невирішеною.

Для вибору найбільш ефективного методу боротьби з утворенням парафінових відкладів необхідно мати уявлення про механізм і кінетику формування АСПВ, а вже виходячи з цього, здійснювати підбір найбільш ефективного методу їх скорочення.

### 3.1 Механізм формування асфальто-смоло-парафінових відкладів

Механізм формування парафінових відкладів полягає у виділенні і рості кристалів парафіну на поверхні, яка контактує з нафтою, а потім на шарі АСПВ, що утворився. Існують різні механізми осадження парафінових вуглеводнів, серед яких молекулярна дифузія, зсувна дисперсія, броунівська дифузія, гравітаційне осадження [347]. Механізм молекулярної дифузії базується на перенесенні розчинених парафінових компонентів з об'єму нафти до стінки обладнання. В решті механізмів розглядають рух суспендованих частинок парафіну, що виділилися в об'ємі нафти в результаті зниження температури середовища нижче температури кристалізації [348].

Кристали парафіну, що утворилися в об'ємі нафти, практично не беруть участь в процесі утворення АСПВ, а переносяться в потоці нафти в зваженому стані. Дослідження динаміки розчинених частинок парафіну, які розташовані у в'язкому шарі поблизу стінки, показали, що вони, як правило, повторно захоплюються об'ємним потоком під дією підйомної сили, яка створюється турбулентними пульсаціями [349].

Численні експериментальні спостереження за осадженням парафінів показали, що основним механізмом формування АСПВ являється молекулярна дифузія [350, 351, 352].

За дифузійним механізмом, (рис. 3.1) у контакті з холодною поверхнею, нафта починає охолоджуватись. Виникає радіальний градієнт температур між внутрішньою стінкою обладнання і граничним шаром нафтового середовища (рис. 3.1, а). Під час зниження температури нижче температури насичення нафти парафіном починається процес кристалізації парафінових складових, що знаходяться в розчиненому стані, і їх осадження на внутрішній поверхні.



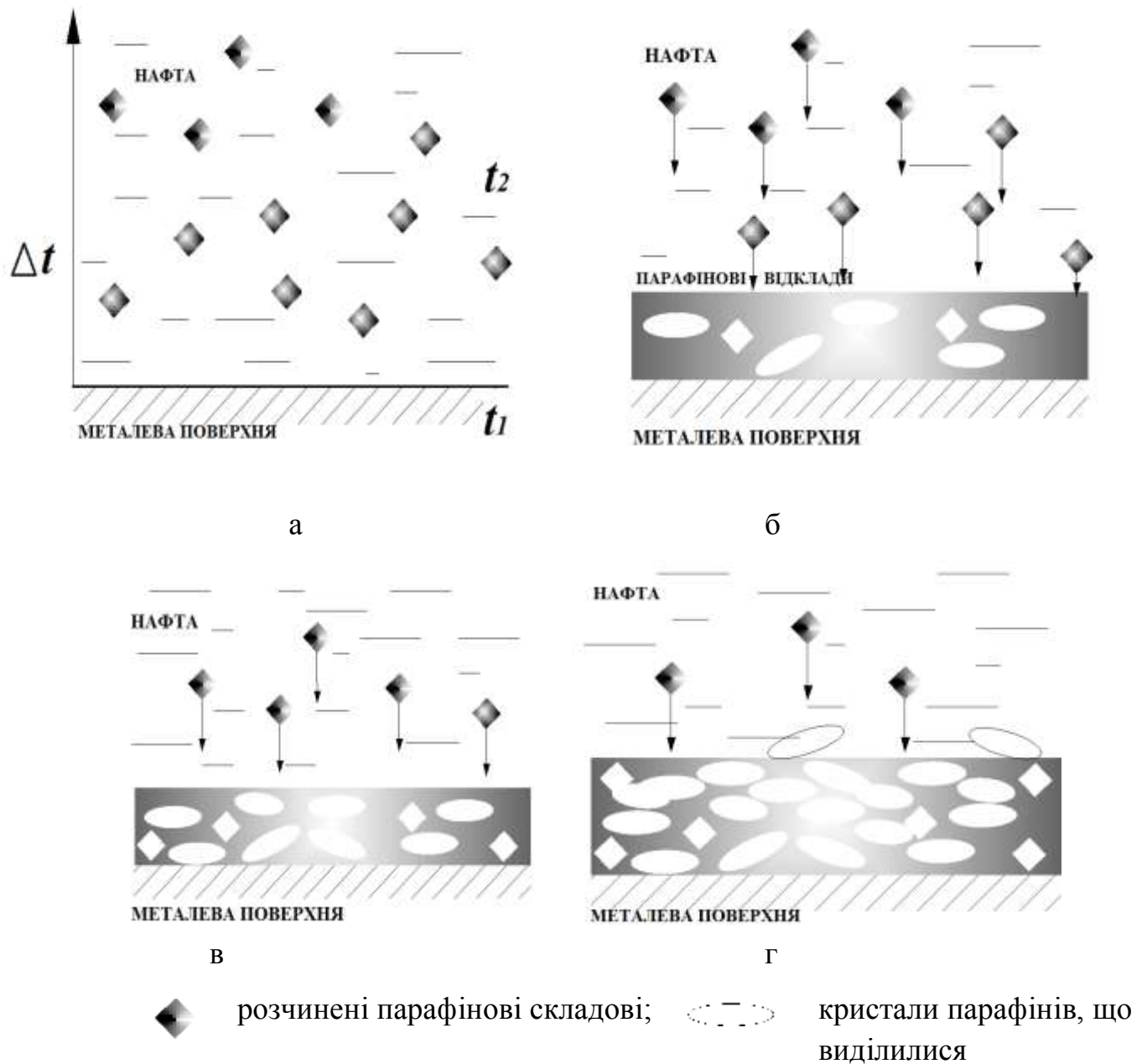


Рисунок 3.1 – Схематичне зображення дифузійного механізму утворення АСПВ

В результаті цього концентрація розчинених парафінів біля поверхні знижується порівняно з їх концентрацією в об'ємі нафти – виникає градієнт концентрації розчиненого парафіну.

Під дією дифузійного процесу відбувається переміщення розчинених парафінових складових з області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією, тобто з об'єму нафти до поверхні, де процес

кристалізації продовжується (рис. 3.1, б). Коефіцієнт молекулярної дифузії парафінових складових в нафті коливається в межах  $10^{-10} - 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с [353].

Після утворення першого шару парафінових відкладів процес осадження кристалів парафіну продовжується, але вже на пограничній поверхні нафтового середовища (рис. 3.1, в).

У процесі утворення шару відкладів не всі парафінові складові кристалізуються, деякі з них продовжують дифундувати в шарі АСПВ. Внутрішня дифузія розчинених парафінів сприяє збільшенню парафінової фракції в шарі відкладів (рис. 3.1, г). Перш ніж парафін виділяється на поверхні обладнання, відбувається перетворення структур кристалів, в результаті вони об'єднуються між собою, організують суцільну решітку. У такій формі адгезійні властивості парафіну посилюються у багато разів, і його здатність «прилипати» до твердих поверхонь значно інтенсифікується.

Більша частина парафінових складових відкладів, які мають підвищену межу розчинності, можуть у подальшому кристалізуватися, і викликати затвердіння шару АСПВ.

Таким чином, основною рушійною силою процесу формування АСПВ являється температурний градієнт. Кількість парафінових відкладів, які формуються на внутрішній поверхні обладнання, можна зменшувати, впливаючи на температурний градієнт.

### 3.2 Дослідження динаміки накопичення асфальто-смоло-парафінових відкладів методом «холодного стрижня»

На практиці, як правило, розглядають методи видалення відкладів, які вже утворилися без попереднього аналізу причин їх утворення та накопичення в різних вузлах промислового обладнання. Створення обґрунтованої кінетичної моделі утворення та росту АСПВ може полегшити прогнозування їх накопичення в конкретних умовах експлуатації нафти.

Формування АСПВ на базі зразків нафти типу СУН 03.16 вивчали методом «холодного стрижня» на установці, схема якої приведена на рис.2.2.

Основні характеристики нафти за вмістом потенційно твердих компонентів представлені в табл. 2.1. Динаміка формування відкладів залежно від різниці температур нафти і поверхні стрижня приведена в табл. 3.1 та фрагменти її візуалізації на рис.3.2.

Таблиця 3.1 – Маса відкладів на поверхні стрижня

Гradient температури, °C	Тривалість експерименту, хв					
	5	10	15	20	25	30
	Маса відкладів, мг					
20	1,45	2,8	4,1	5,15	5,86	6,1
30	1,87	3,53	4,93	6,13	7,1	7,4
40	2,73	5,27	7,53	9,53	10,15	10,25



а)

б)

в)

Рисунок 3.2 – Утворення відкладів АСПВ на холодному стрижні через а) 10; б) 20; в) 30 хв роботи установки

Результати експерименту показали, що на початковому етапі (15-20 хв) на стрижні формується основна маса осаду – приблизно 83-93% від маси всіх відкладів. Після двадцяти хвилин експерименту швидкість накопичення відкладів помітно знижується. Однією з причин уповільнення накопичення відкладів є виснаження об'єму нафти щодо потенційно твердих сполук.

### 3.3 Моделювання кінетики формування асфальто-смоло-парафінових відкладів

Обробку експериментальних даних проводили з використанням логарифмічної (1) і експоненційної (2) кінетичних моделей [354], обраних для опису кінетики формування АСПВ:

$$\frac{dm}{d\tau} = k_{1\log} \cdot k_{2\log}^{-m} \quad (3.1)$$

$$\frac{dm}{d\tau} = k_{1\exp} - k_{2\exp} \cdot m, \quad (3.2)$$

де  $m$  – маса осаду;

$k_{1\log}$ ,  $k_{1\exp}$ ,  $k_{2\log}$ ,  $k_{2\exp}$  – константи швидкості;

$\tau$  – тривалість осадження.

Константи  $k_{1\log}$ ,  $k_{1\exp}$  відповідають швидкості утворення маси осаду на стрижні в початковий момент часу. Значення констант, підбирали апроксимацією експериментальних даних за допомогою вбудованої функції `genfit` для нелінійної регресії загального вигляду в пакеті `Mathcad`. Результати розрахунку констант швидкості для обох рівнянь для трьох значень градієнта температури представлені в табл.3.2.

Таблиця 3.2 – Константи кінетичних моделей осадження АСПВ

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\frac{dm}{d\tau} = k_{1\log} \cdot k_{2\log}^{-m}$		$\frac{dm}{d\tau} = k_{1\exp} - k_{2\exp} \cdot m$		$T^*, ^\circ\text{C}$
	$k_{1\log}$	$k_{2\log}$	$k_{1\exp}$	$k_{2\exp}$	
20	0,379	1,181	0,356	0,039	-0,93
30	0,477	1,159	0,440	0,045	-0,70
40	0,806	1,138	0,720	0,053	-0,56

$T^*$  – безрозмірний температурний параметр, відповідний за рушійну силу процесу утворення відкладів:

$$T^* = \frac{T_z - T_n}{T_n}, \quad (3.3)$$

де  $T_z$ ,  $T_p$ ,  $T_n$  – температури застигання нафти, поверхні стрижня і нафти відповідно,  $^{\circ}\text{C}$ .

Якщо врахувати, що в обраних експериментальних умовах  $T_z$ , і  $T_p$  постійні, параметр  $T^*$  буде залежити тільки від температури нагріву нафти. При зниженні температури застигання, яку можливо забезпечити хімічними методами, значення температурного параметра  $T^*$  і рушійна сила процесу утворення відкладів зменшиться. Регулювання низькотемпературних властивостей нафти можна здійснити через управління міжмолекулярною взаємодією в ній, зокрема, за допомогою присадок-інгібіторів парафіноутворення.

З табл. 3.2 видно, що для СУН 03.16 чисельні значення констант  $k_1$  близькі для обох моделей, в той час як константи  $k_2$  істотно розрізняються. Таке порівняння дозволило пролити світло на механізм утворення відкладів безпосередньо на поверхні в початкові моменти часу і в процесі їх накопичення. Малі значення константи  $k_1$  свідчать, що швидкість миттєвого осадження досить низька для даного типу нафти, для якої значення  $C / (A+П) = 0,83$ , тобто співвідношення пептизаторів (смоли) до суми потенційно твердих компонентів, здатних кристалізуватися  $(П+А)=7,21$ , невелике.

За знайденим значенням констант вирішували пряму задачу моделювання кінетики формування АСПВ відповідно до рівнянь (3.1) і (3.2). Зіставлення розрахункових і експериментальних значень маси відкладів представлено на рис.3.3.

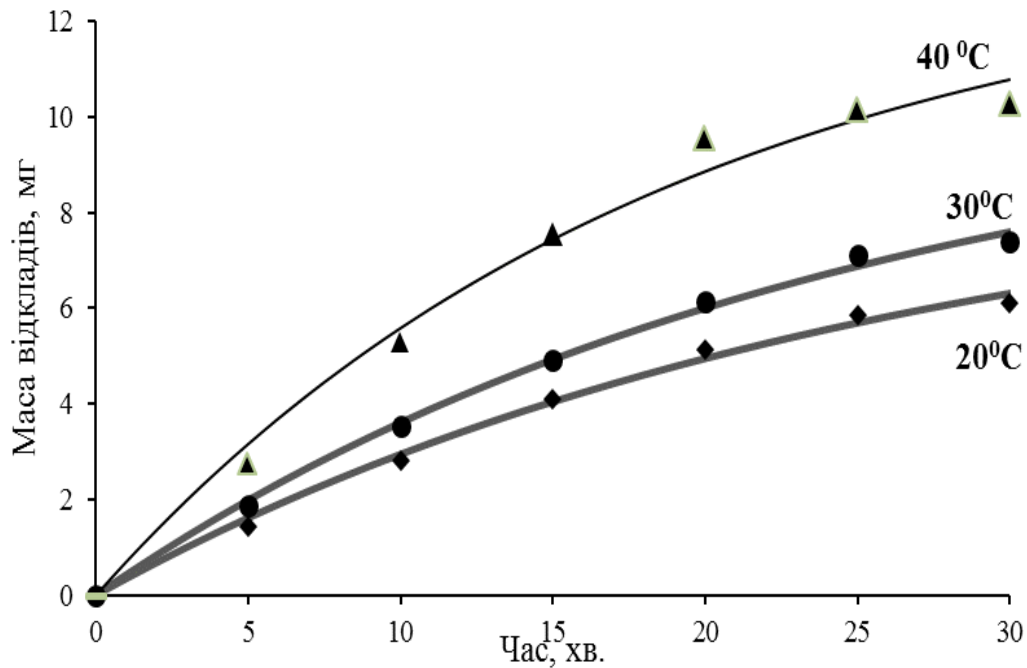


Рисунок 3.3 – Динаміка накопичення АСПВ залежно від різниці температур між нафтою і поверхнею стрижня (значення на кривих): точки відповідають експериментальним даним, лінії – розрахунковим кривим за рівняннями (3.1) і (3.2).

Аналіз даних рис.3.3 показує, що як логарифмічна, так і експоненційна моделі дають практично повний збіг з експериментом. Оцінку адекватності моделей проводили методом найменших квадратів (табл. 3.3).

Порівняння відхилень вказує, що під час використання логарифмічної моделі розходження експериментальних і розрахункових даних мінімальне. Для опису кінетики процесу формування відкладів більш точним є логарифмічна модель.

Таблиця 3.3 – Результати розрахунку відхилень експериментальних і розрахункових значень швидкості накопичення відкладів

	Логарифмічна модель			Експоненційна модель		
	20	30	40	20	30	40
ΔT, °C						
Сума квадратів відхилень	0,238	0,204	1,622	0,163	0,122	1,066

Залежності констант швидкостей  $k_1 = f(T^*)$  і  $k_2 = f(1/T^*)$  для обох моделей носять лінійний характер і описуються наступними рівняннями (табл.3.4).

Таблиця 3.4 – Зв'язок констант швидкостей з температурним параметром  $T^*$

Логарифмічна модель	Експоненційна модель
$k_{1\log} = 0,893 \cdot T^* + 0,130$	$k_{1\exp} = 1,02 \cdot T^* + 0,388$
$k_{2\log} = 1,294 / T^* - 0,261$	

Підстановка значень констант в рівняння (3.2) для експоненційної моделі, як більш точної, дозволяє отримати кінетичне рівняння, що зв'язує швидкість росту відкладів з температурним параметром  $T^*$ :

$$\frac{dm}{dt} = 1,02T^* + 0,388 - 1,294 / T^* - 0,261 \cdot m.$$

### 3.4 Дослідження впливу утворених АСПВ на швидкість осадження

Для оцінки впливу товщини шару утвореного осаду на швидкість осадження порівнювали динаміку одноразового (20 хв) і накопичувального (з проміжним вивантаженням кожні 5 хв) формування осаду (рис. 3.4).

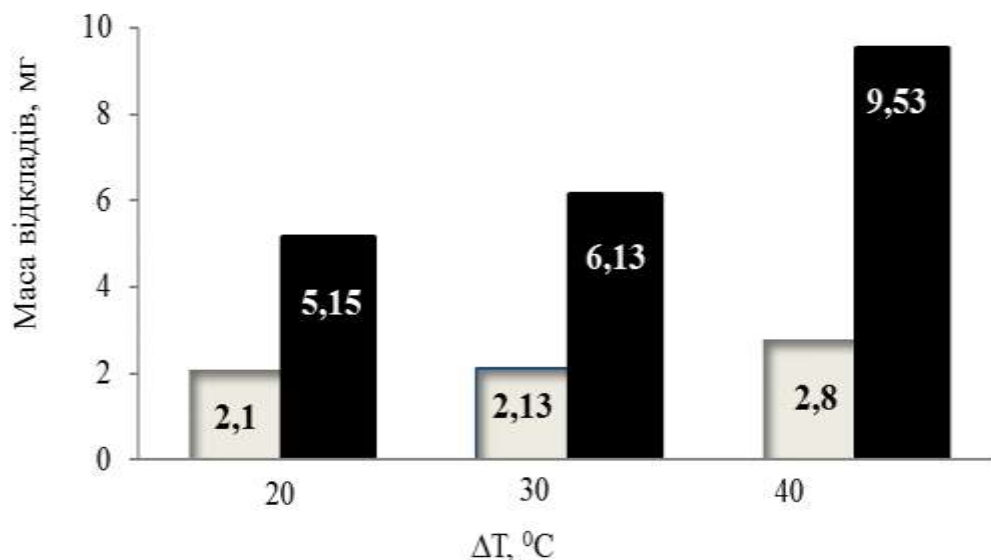




Рисунок 3.4 – Маса осаду, що утворився з одноразовим  і накопичувальним  формуванням осаду (20 хв) з СУН 03.16 залежно від градієнта температур між нафтовим середовищем і стрижнем ( $\Delta T$ ).

Видно, що маса осаду, отриманого у процесі безперервного осадження, в 2,5 – 3 рази менше, ніж під час його регулярного видалення. Це пояснюється зміною температурного режиму процесу. Природно, що зростання шару АСПВ на поверхні стрижня перешкоджає теплообміну між охолодженою поверхнею і стрижнем, змінюючи дійсний температурний градієнт, заданий в експерименті.

Результати модельних теплових розрахунків, виконаних за методиками [355, 356, 357], наведені в табл. 3.5.

Наведені в таблиці 3.5 дані свідчать про те, що в умовах турбулентного режиму збільшення товщини осаду на поверхні стрижня до 1 мм скорочує фактичну різницю температур вдвічі, а зростання товщини шару до 2 мм – втричі. В умовах ламінарного режиму і природної конвекції різниця температур становить лише 2,5 – 5,6 градусів.

Очевидно, що підвищення температури в поверхневому шарі осаду уповільнює процес формування твердих частинок АСПВ і їх накопичення.

Таблиця 3.5 – Температурний режим процесів осадження АСПВ залежно від гідродинаміки і товщини шару осаду за температури стрижня 10 °С

Температура нафти, °С	Коефіцієнт тепловіддачі, Вт/м <sup>2</sup> ·К		Товщина шару осаду, м	Термічний опір осаду $\frac{\delta}{\lambda}$ , м <sup>2</sup> ·К/Вт	Коефіцієнт теплопередачі К <sub>т</sub> , Вт/м <sup>2</sup> ·К	Фактична різниця температур нафти і стрижня, °С
	з боку стінки	з боку нафти				
1	2	3	4	5	6	7
<b>Турбулентний режим</b>						
30	500	300	-	-	187	12
			0,001	0,005	97	6,1
			0,002	0,01	65	4,1
40	500	300	-	-	187	18
			0,001	0,005	97	9
			0,002	0,01	65	6,3



Продовження табл. 3.5

1	2	3	4	5	6	7
50	500	300	-	-	187	25
			0,001	0,005	97	12,6
			0,002	0,01	65	8,5
Ламінарний режим і природна конвекція						
30	10	60	-	-	8,6	2,7
			0,001	0,005	8,2	2,6
			0,002	0,01	7,9	2,5
40	10	60	-	-	8,6	4,2
			0,001	0,005	8,2	4,0
			0,002	0,01	7,9	3,8
50	10	60	-	-	8,6	5,6
			0,001	0,005	8,2	5,3
			0,002	0,01	7,9	5,1
Природна конвекція						
30	9	30	-	-	6,9	4,4
			0,001	0,005	6,7	4,2
			0,002	0,01	6,5	4,1
40	9	30	-	-	6,9	6,7
			0,001	0,005	6,7	6,5
			0,002	0,01	6,5	6,3
50	9	30	-	-	6,9	9,0
			0,001	0,005	6,7	8,7
			0,002	0,01	6,5	8,4

Умови, відповідні турбулентному режиму в реальних умовах, можна спостерігати під час роботи теплообмінного обладнання. Природна конвекція має місце у процесі транспортування нафтопродуктів трубопроводами, а також під час зберігання в резервуарах і ємностях.

### Висновки до розділу 3

1. Розглянуті механізми утворення АСПВ. Основним механізмом формування парафінових відкладів являється дифузійний, який базується на переносі розчинених парафінових складових із об'єму нафтового середовища до внутрішніх поверхонь обладнання. Формування парафінових відкладів являється результатом дії градієнта температур, від значення якого залежить їх кількість.

2. Встановлено, що швидкість утворення відкладів на металевих поверхнях в умовах значень градієнта температур 20 – 45 °С з найбільшою достовірністю описуються експоненційним кінетичним рівнянням, чисельні параметри якого залежать від співвідношення температур нафти, стрижня і температури застигання нафти.

3. Показано, що шар відкладів товщиною 1 мм знижує градієнт температур в 5 разів, в наслідок чого швидкість накопичення відкладів зменшується в 2,5 – 3 рази в порівнянні з чистим стрижнем.

4. Відмічено, що ефективним методом регулювання інтенсивності утворення парафінових відкладів, є поєднання зниження значення температурного градієнта і додавання присадок-інгібіторів парафіноутворення.

Результати роботи, описані в розділі 3, опубліковані в статтях у фахових і наукометричних виданнях [358, 359, 360, 361, 362, 363] та доповідались на міжнародних конференціях [364, 365, 366, 367, 368].

## Розділ 4

ФОРМУВАННЯ НАФТОВИХ СУМІШЕЙ ЗА УМОВИ СУМІСНОСТІ  
КОМПОНЕНТІВ

4.1 Фактори, які в процесі переробки нафти, сприяють формуванню відкладів

Нафта є складною, багатоконпонентною дисперсною системою, яка за певних умов може стати схильною до втрати стійкості, що супроводжується утворенням твердих дисперсних часток. І як наслідок вони укрупнюються, об'єднуються в агломерати, створюють просторові структури та формують осади.

Метою наступного дослідження став пошук на основі аналізу відомостей про фізико-хімічні характеристики, хімічний та груповий склад нафти, яка використовується в якості сировини на вітчизняних нафтопереробних підприємствах, надійних способів прогнозування можливості утворення АСПВ [369]. Для вирішення завдання вивчалась поведінка нафти, з врахуванням основних її показників, які наведені в табл. 2.1.

Стан нафти як дисперсної системи в момент виділення певної кількості твердої фази, достатньої для переходу нафти із золю в гель характеризує температура застигання, яка є важливою технологічною характеристикою.

Аналіз фізико-хімічних властивостей кожної нафти, яка вивчалася, дозволяє констатувати існування певної кореляції між температурою застигання і вмістом парафінів (табл.2.1). На перший погляд вплив вмісту смол і асфальтенів на температуру застигання, носить невизначений характер.

На рис. 4.1 представлено узагальнені дані про залежність температури застигання від вмісту потенційно твердих компонентів:

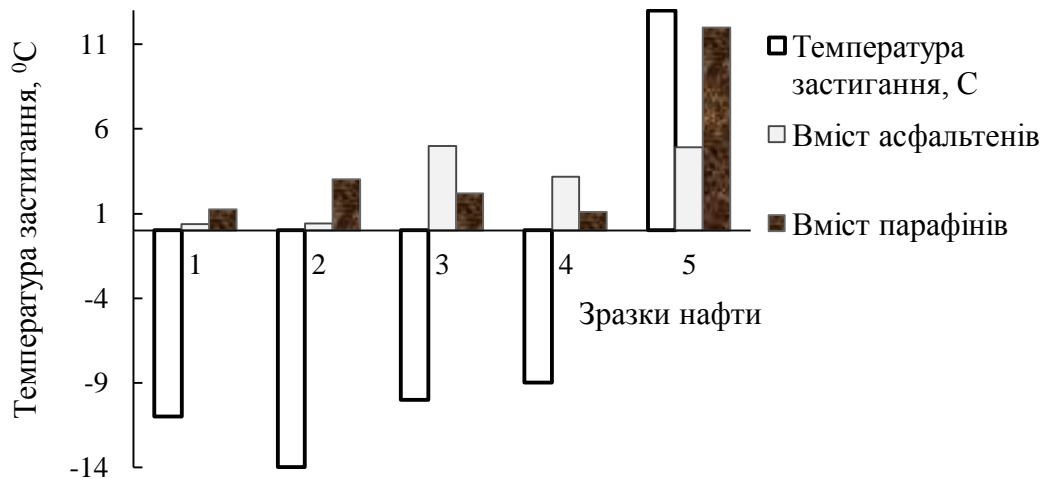


Рисунок 4.1 – Залежність температури застигання від вмісту потенційно твердих компонентів

Нульове значення температури ділить отриману графічну залежність умовно на дві частини. У верхній частині діаграми, за плюсових температур, спостерігається досить чітка залежність температури застигання від концентрації потенційно твердих компонентів у нафті і в першу чергу від вмісту парафінів, вміст яких складає 12 % об. Така залежність з деяким відхиленням показників зберігається як для парафінів, так і для їх суми з асфальтенами.

На другій ділянці, в нижній частині діаграми, зі зменшенням концентрації потенційно твердих компонентів, температура застигання знижується за незначної зміни їх вмісту. Це дозволяє зробити висновок про неоднозначність впливу на температуру застигання нафти вмісту потенційно твердих компонентів. Наявність деякої кореляції на першій ділянці для нафти з високою температурою застигання не дозволяє стверджувати про існування між цими показниками чіткої кількісної залежності. Можна говорити лише про існування якісної тенденції.

Залежність температури застигання нафти від вмісту потенційно твердих компонентів (П та П+А) з достатньою точністю описується емпіричними рівняннями, які можуть використовуватись для попередньої якісної оцінки стійкості нафтової дисперсної системи.

Залежність температури застигання від вмісту парафінових вуглеводнів описується наступним рівнянням:

$$T_{\text{заст}}=11,49\ln(X_1)-19,36, \quad (4.1)$$

де  $X_1$  – вміст П, об.%. Величина апроксимації  $R^2=0,77$ .

Вплив сумарного вмісту парафінів і асфальтенів на температуру застигання визначається рівнянням:

$$T_{\text{заст}}=9,68 \cdot \ln(X_2) - 22,37, \quad (4.2)$$

де  $X_2$  – вміст (П+А), об.%. Величина апроксимації  $R^2=0,61$ .

Для нафти, яка відноситься до другої частини діаграми, за незначного збільшення вмісту парафінових вуглеводнів температура застигання різко зростає. Розрахунок вмісту парафінів, за яких температура застигання нафти, відповідно рівнянню (4.1), переходить в область позитивних температур показав, що їх вміст перевищить 5,39 об.%. Однозначного впливу присутності асфальтенів на температуру застигання зафіксувати не вдалося. Це пояснюється особливостями формування часток дисперсної фази під впливом інших факторів, відповідальних за фазоутворення в нафтових системах.

Стійкість нафтових дисперсних систем залежить і від вмісту смолистих сполук, які у процесі формування дисперсних часток виступають в ролі сольватуючих компонентів. Але, як свідчить табл. 2.1, в зразках нафти з низькими температурами застигання вміст смол змінюється не суттєво. Можна зробити висновок, що у процесі формування дисперсної фази слід враховувати співвідношення смол до компонентів, які здатні потенційно утворювати ядро мікрочасток. Малий вміст смол не може забезпечити утворення міцної сольватної оболонки навколо зародків твердих часток, в першу чергу парафіну. Як наслідок, навіть за низького вмісту парафіну і більш високих

температур спостерігається формування просторових сіток і утворення гелю [370].

Залежність температури застигання від співвідношення вмісту смол до вмісту потенційно твердих компонентів в нафті (парафінів і суми парафінів асфальтенів) представлено на рис.4.2.

Вплив співвідношення вмісту смол до вмісту парафінів на температуру застигання визначається рівнянням:

$$T_{\text{заст}}=2,94(X_3)^2-18,06 X_3+13,07, \quad (4.3)$$

де  $X_3$  – співвідношення вмісту смол до вмісту парафінів. Величина апроксимації  $R^2=0,72$ .

Вплив співвідношення вмісту смол до сумарного вмісту парафінів і асфальтенів на температуру застигання апроксимується рівнянням:

$$T_{\text{заст}} = 12,06 \cdot (X_4)^2 - 37,97 X_4 + 21,19, \quad (4.4)$$

де  $X_4$  – співвідношення вмісту смол до сумарного вмісту парафінів і асфальтенів. Величина апроксимації  $R^2 = 0,9$ .

Аналіз одержаних залежностей свідчить, що за значенням  $C / П = 0,335$  температура застигання нафти становить  $13^\circ\text{C}$ , під час зростання цього співвідношення до  $2,71$  – температура застигання нафти знижується до мінус  $10^\circ\text{C}$ . Для цих же зразків співвідношення  $C / (П+А)$  складає  $0,24$  та  $0,83$ , відповідно. За вмістом парафінів вище  $5,39\%$  об. сольватуюча дія смол в даному випадку недостатня.

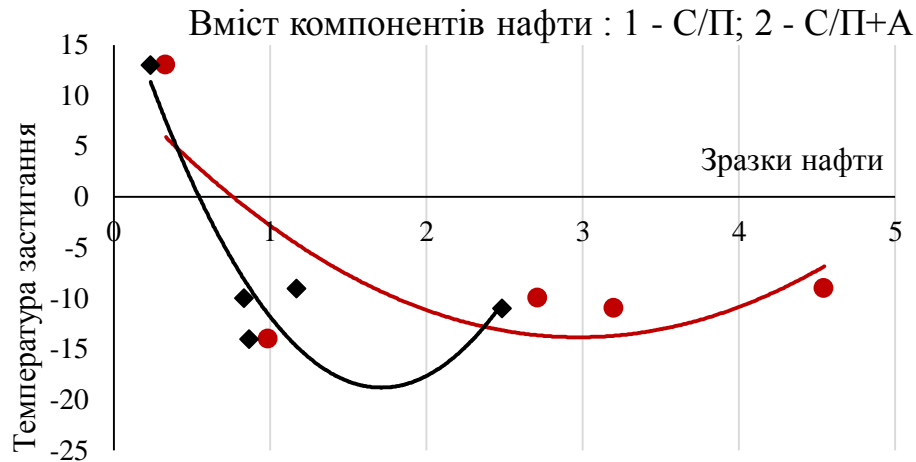


Рисунок 4.2 – Залежність температури застигання від співвідношення потенційно твердих компонентів

Отримані результати дозволяють вважати, що залежність температури застигання від концентрації парафінів та асфальтенів, яка відповідає їх плюсовим значенням справедлива для будь якої нафти з незначною концентрацією сольватоутворюючих компонентів (смола). Нафти з підвищеним вмістом сольватоутворюючих компонентів відповідає ділянка діаграми з мінусовими значеннями температури застигання. У цьому випадку під час охолодження в початковій стадії утворюються зародки кристалів, які, стабілізуються надлишком сольватотвірних компонентів, що попереджає утворенню просторових сіток через їх злипання.

Додаткові можливості для прогнозування дає класифікація нафти за співвідношенням  $\text{П} / (\text{С} + \text{А})$ . За цим показником, з урахуванням вмісту органічних складових, нафти розподіляються на три класи: асфальтенові –  $\text{П} / (\text{С} + \text{А}) < 1$ ; парафінові –  $\text{П} / (\text{С} + \text{А}) > 1$ ; змішані –  $\text{П} / (\text{С} + \text{А}) \approx 1$  [371].

До асфальтенових відносяться: суміші нафти СУН 09.15 ( $\text{П}/(\text{С}+\text{А})=0,13$ ); СУН 03.16 ( $\text{П} / (\text{С} + \text{А})=0,20$ ); СРС Blend 09.15 ( $\text{П} / (\text{С} + \text{А}) = 0,29$ ). Нафтова суміш СРС Blend 03.16 ( $\text{П} / (\text{С} + \text{А}) = 0,89$ ) близька до змішаного класу. Суміш ЗУН 03.16 ( $\text{П} / (\text{С} + \text{А}) = 1,34$ ) відноситься класу парафінових.

Відклади з парафінових і змішаних типів нафти можна видалити за допомогою розчинників, підігрівом чи механічним очищенням. Видалення вказаними вище способами асфальтенових відкладів проблематичне, вони густі, високов'язкі, під час нагрівання не плавляться.

#### 4.2 Сумішева сировина і її стабільність

На практиці в процесі переробки часто виникає необхідність змішування нафти різного походження, яка суттєво відрізняється хімічним і груповим складом, що може викликати утворення відкладів [372]. Здатність зберігати стійкість до утворення осадів під час транспортування, переробки та зберігання нафтових дисперсних систем має визначальне значення. На стійкість нафтових дисперсних систем впливає вміст смол, асфальтенів і парафінів. Легкі нафти містять невелику кількість ароматичних вуглеводнів і асфальтенів. Вони можуть знаходитись у стабільному стані, як в молекулярній формі, так і у вигляді об'єднаних молекул, наноагрегатів (від 8 до 10 молекул) і кластерів [373]. Важкі нафти, збагачені смолами, можуть містити значну кількість асфальтенів у вигляді стійкого колоїдного розчину.

Якщо температура нафти буде нижче температури конденсації парафінів слід очікувати, що в системі, будуть помічені АСПВ. Щоб визначити, які АСПВ з'являться, парафінові чи асфальтенові, необхідно оцінити можливість осадження із нафти асфальтенів. Стабільність нафти по асфальтенах – це її властивість утримувати в своєму об'ємі асфальтени без їх флокуляції, тобто об'єднання (агрегування) колоїдно розчинених часток у видимі маси, які можуть (але не обов'язково) випадати в осад.

Численні емпіричні критерії потенційної нестабільності нафтових дисперсних систем свідчать про недостатній об'єм експериментальних і теоретичних відомостей про властивості і закономірності перетворень колоїдної системи асфальтенів в нафті.

Для повної і об'єктивної оцінки факторів, які впливають на стабільність чи не стабільність нафтових дисперсних систем використали ряд тестів.



Стійкість нафти до випадіння асфальтенів оцінювали за параметром Хейтхауза [374], який визначається за методикою [375].

Характеристикою потенційної нестабільності нафти (нафтопродукту чи нафтової суміші) являється « $P_v$ -значення» ( $P$ -value, reptization value).

Для визначення параметра  $P_v$  готували стандартні розчини зразків нафти в різному співвідношенні нафта/толуол. Чотири однакових зразки нафти розчиняли в 1, 2, 4 і 6 мл толуолу і кожен розчин титрували н-гептаном дозованим, крок за кроком, введенням парафінового осаджувача до початку флокуляції асфальтенів. Початок флокуляції визначали за допомогою «крапельного тесту», тобто крапанням розчину (після додавання чергової порції н-гептану) на фільтрувальний папір і реєстрували початок осадження колоїдів по появі темної плями в центрі коричневого кола. Розчин, в якому починається осадження колоїдів, характеризується об'ємом толуолу (в мілілітрах) і об'ємом н-гептану (в мілілітрах). За результатами будували графічну залежність об'єму н-гептану, що витратили на титрування, від об'єму толуолу.

Параметр  $P_v$  розраховували за формулою:

$$P_v = (1 + X_{\min}), \quad (4.5)$$

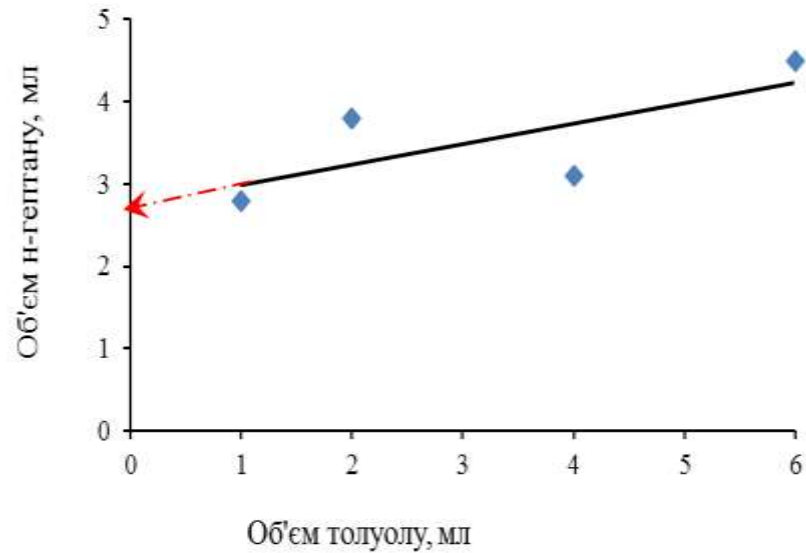
де  $X_{\min}$  – мінімальний об'єм н-гептану (мл), який необхідно додати до 1г чистої нафти, щоб викликати флокуляцію асфальтенів.

$X_{\min}$  знаходили екстраполяцією даних чотирьох вимірювань на нульову концентрацію толуолу.

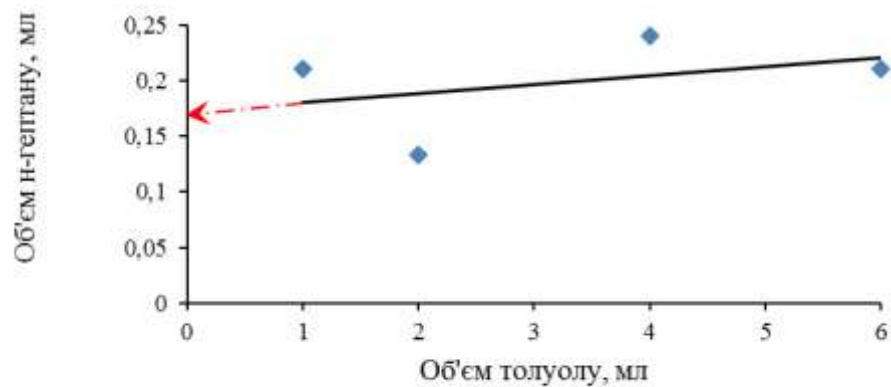
Мінімальне значення  $P_v=1$  свідчить про нестабільність нафти по асфальтенах. В даному випадку флокуляція асфальтенів можлива без додавання н-гептану. Стабільність нафти зростає під час збільшення значення  $P_v$ . Якщо значення  $P_v$  менше 2,5 то нафту вважають потенційно нестабільною, в інтервалі від 2,5 до 3 нафта відносно стабільна, а за значенням  $P_v$  вище 3 – нафтова дисперсна система стабільна.

Для оцінки найбільш інформативного критерію оцінювання стійкості нафтових сумішей до випадіння асфальтенів дослідили сировину, яка переробляється на вітчизняних підприємствах.

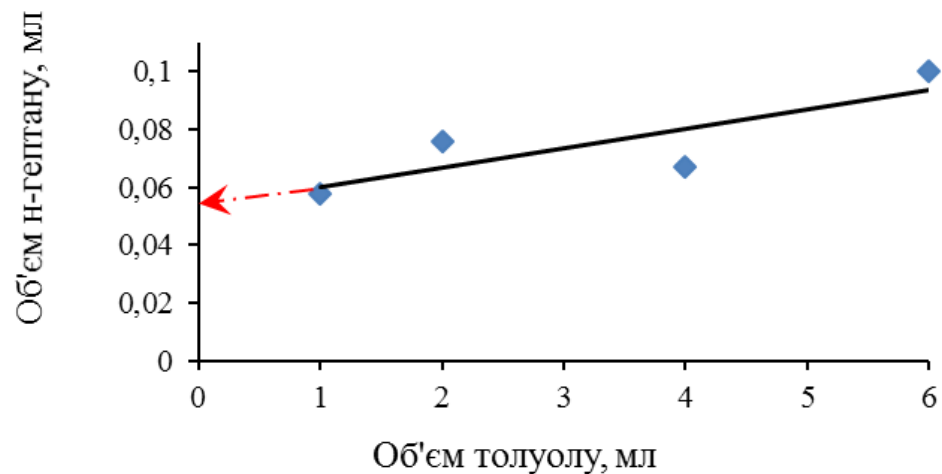
Для дослідження обрали три зразки нафтової сировини: СРС Blend 09.15, СУН 09.15, ЗУН 03.16 з різними температурами застигання. Компонентний склад нафти представлено в табл. 4.1.



а)



б)



в)

Рисунок 4.3 – Визначення мінімального об'єму н-гептану  $X_{\min}$  для зразків нафти: а) СРС Blend 09.15; б) СУН 09.15; в) ЗУН 03.16 нафти

Значення  $P_v$  для нафт, які досліджувались і результати центрифугування представлені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Характеристика стабільності нафти до випадіння асфальтенів по параметру Хейтхауза і за результатами визначення відносної кількості осаду під час центрифугування

Зразки нафтової суміші	$X_{\min}$ , мл	$P_v$	$\alpha$ , % мас.	Характеристика
СРС Blend 09.15	2,70	3,70	0,110	Стабільна
СУН 09.15	0,17	1,17	1,810	Потенційно нестабільна
ЗУН 03.16	0,052	1,052	3,530	Потенційно нестабільна

Як і передбачалося, найменша кількість осаду під час центрифугування була виділена із нафти СРС Blend 09.15, для якої параметр  $P_v$  найбільший і відповідає умові відносної стабільності. Частка осадів СУН 09.15 та ЗУН 03.16

свідчить про їх потенційну нестабільність. Ці дані співпадають зі значеннями  $P_v$ . Однак, встановленні показники нестабільності не дозволяють однозначно стверджувати, що формування осадів станеться. Одержанні характеристики показують лише про можливість їх утворення.

Інші критерії стійкості нафти по асфальтенах базуються на оцінці її групового складу, по індексу забрудненості –  $I_3$  і індексу нестійкості –  $I_H$ . Критерій  $I_3$  розраховано за формулою:

$$I_3 = A/C, \quad (4.6)$$

а значення  $I_H$  визначено за рівнянням:

$$I_H = (\Pi + A)/(C + Ap), \quad (4.7)$$

де  $Ap$  – вміст ароматичних вуглеводнів.

Відомо [192], що величина відношення  $A/\Pi > 0,35$  вказує на велику ймовірність випадіння твердого осаду з нафти. Нестабільними вважали нафти, для яких  $I_3 < (15-17)$  і  $I_H > 0,9$ . Розраховані значення критеріїв представлені у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Результати розрахункового визначення стійкості нафти до випадіння асфальтенів

Зразки нафтової суміші	Розраховані значення критеріїв стабільності		
	$A/\Pi$	$I_3$	$I_H$
СРС Blend 09.15	0,148 стабільна	0,14 стабільна	0,11 стабільна
СУН 09.15	2,89 нестабільна	0,83 стабільна	0,291 стабільна
ЗУН 03.16	0,41 нестабільна	1,23 стабільна	0,98 нестабільна

Нафта СРС Blend 09.15 за значеннями всіх трьох параметрів співвідношення  $A / \Pi$  вважається стабільною і виділення твердої фази за

температур вище температури застигання малоймовірно. СУН 09.15 має показник нестійкості по параметру А / П. Наявність навіть одного показника нестійкості говорить про можливість, за певних умов, випадіння осаду за температур вище температури застигання. ЗУН 03.16 має показники нестійкості по всіх трьох параметрах і може класифікуватись як потенційно нестабільна.

На рис.4.4 висвітлено результат оцінювання нестабільності всіх п'яти зразків нафти за критерієм індексу забрудненості.

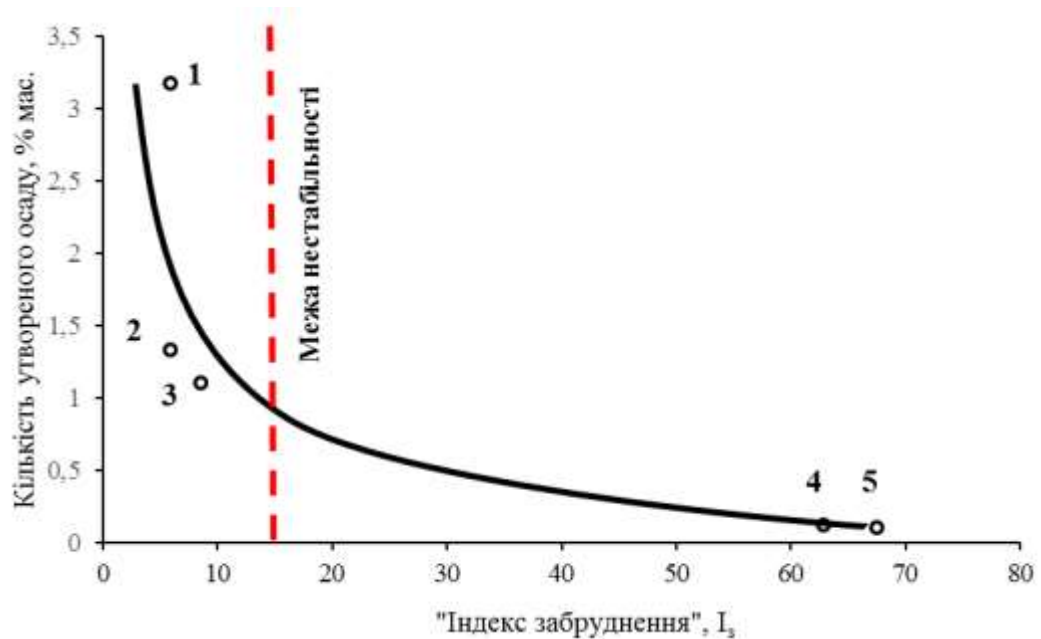


Рисунок 4.4 – Зв'язок між кількістю утвореного осаду і величиною «індексу забруднення» для зразків нафти: 1 – ЗУН 03.16; 2 – СУН 03.16; 3 – СУН 09.15; 4 – CPC Blend 03.16; 5 – CPC Blend 09.15

Кількість потенційно твердих компонентів та кількість відкладів, що утворились під час центрифугування зразків нафтових сумішей, виявили (рис.4.4), що за критерієм індексу забрудненості нафтові суміші ЗУН 03.16; СУН 03.16, СУН 09.15 підпадають до категорії нестабільних ( $I_3 = 5,87, 5,96, 8,61$  відповідно), а CPC Blend 03.16 та CPC Blend 09.15 з його значеннями 62,9 і 67,5 являються стабільними.

Запропоновано стабільність нафти оцінювати за її седиментаційній стійкості (СС) і знайденою максимальною критичною седиментаційною стійкістю ( $KCC_{\text{макс.}}$ ) для нафтових сумішей [192].

Оцінку СС проводили за емпіричним рівнянням, яке базується на експериментальних даних перегонки нафтової сировини ІТК з урахуванням її густини.

Криві ІТК інтегрували і розраховували середню об'ємну температуру кипіння  $T_{\text{сер}}$  за формулою:

$$T_{\text{сер}} = \int_0^{100} \frac{T(x)dx}{100}, \quad (4.8)$$

де  $T(x)$  – температура кипіння відповідних фракцій нафти, °F.

Визначали модифікований характеристичний фактор  $\Phi_{\text{мод}}$  за формулою:

$$\Phi_{\text{мод}} = \frac{(T_{\text{сер}})^{0,33}}{\rho_4^{20}}. \quad (4.9)$$

Седиментаційна стійкість асфальтенів СС визначали за емпіричним рівнянням:

$$CC = \left[ \frac{\Phi_{\text{мод}} - 12,79}{10,196 - 12,79} \right] \cdot 100. \quad (4.10)$$

У якості еталонів використовували н-гептан і толуол. Н-гептан має нульову здатність до розчинення по відношенню до асфальтенів, а толуол – 100 відсоткову.

Результати розрахунків узагальненні в табл. 4.3.

Для визначення КСС готували розчини нафта : н-гептан у співвідношенні (% мас.): 10:90; 30:70; 70:30; 90:10 100:0. Після часткового осадження асфальтенів відстоюванням протягом 60 хв, зразки центрифугували, промивали розчинником, просушували та зважували (табл. 4.4).

Таблиця 4.3 – Результати розрахунку параметра СС

Зразки нафтової суміші	$\rho_4^{20}$ , Г/см <sup>3</sup>	T <sub>сер.</sub> , °F	$\Phi_{\text{мод}}$	СС
СРС Blend 09.15	0,7959	697,1	11,14	63,59
СУН 09.15	0,8428	1008,8	11,87	35,61
ЗУН 03.16	0,8438	1050,97	12,05	28,41

Під час збільшення вмісту н-гептану у розчині кількість осаду в основному зростає і, як правило, перевищує його кількість, виділену з вихідної нафти (суміш 100 : 0). З розчинів усіх зразків нафти у н-гептані зі співвідношеннями 10 : 90 виділилась найбільша відносна кількість осаду.

Аналіз стійкості трьох сумішей нафта:н-гептан у співвідношенні 10:90 (табл. 4.4) проводили по показнику здатності до розчинення асфальтенів і визначали суміш з максимальним значенням КСС (табл. 4.5).

Таблиця 4.4 – Результати визначення частки осаду під час центрифугування розчинів нафти в н-гептані

Відношення нафта:н-гептан, % мас.	Кількість осаду, відносно маси зразка нафти, % мас.
1	2
СРС Blend 09.15	
100:0	0,11
90:10	1,78
70:30	1,91
50:50	5,93

## Продовження табл 4.4

1	2
30:70	44,15
10:90	48,14
СУН 09.15	
100:0	2,17
90:10	10,18
70:30	12,44
50:50	17,86
30:70	34, 22
10:90	38, 55
ЗУН 03.16	
100:0	1,69
90:10	2,32
70:30	3,92
50:50	5,62
30:70	6,02
10:90	11,04

Таблиця 4.5 – Результати розрахунку КСС для сумішей нафти з н-гептаном

Розчини нафти у н-гептані	Критичне відношення нафти і н-гептану, % мас.	$\rho_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{сер}$ , °F	$\Phi_{моб}$	КЗР
СРС Blend 09.15	10:90	0,6842	911,29	14,17	53,2
СУН 09.15	10:90	0,7131	951,19	13,79	38,6
ЗУН 03.16	10:90	0,7148	893,04	13,47	26,3

З табл. 4.5 видно, що максимальне значення параметру КСС має нафта СРС Blend 09.15. Ця нафта також має мінімальний індекс  $I_n$  (табл. 4.2).



Максимальну критичну седиментаційну стійкість ( $KCC_{\text{макс.}}$ )=53,2 має розчин нафти CPC Blend 09.15, який в подальшому прийнятий за базовий під час створення варіантів нафтових сумішей.

Основною умовою підготовки стабільної нафтової суміші є дотримання співвідношення:

$$CC_{\text{мін}} \geq KCC_{\text{макс.}}, \quad (4.11)$$

де  $CC_{\text{мін}}$  – сумарне значення здатності до розчинення нафтової суміші, розраховане за правилом адитивності по показниках індивідуальних компонентів.

В табл. 4.6 наведені результати розрахунку адитивної здатності до розчинення деяких комбінацій нафтових сумішей.

Таблиця 4.6 – Седиментаційна стійкість деяких комбінацій нафти (розрахункові дані)

Номер суміші	Частка нафти у суміші, % мас.			$CC_{\text{мін}}$
	CPC Blend 09.15	СУН 09.15	ЗУН 03.16	
1	2	3	4	5
1	78	6	16	56,28
2	71	13	16	54,32
3	69	11	20	53,47
4	65	17	18	52,5
5	55	20	25	49,21
6	74	5	21	54,81
7	70	5	25	53,40
8	60	5	35	49,88
9	66	3	31	51,84
10	58	14	28	49,82

Виходячи зі значення максимальної критичної седиментаційної стійкості до розчинення для нафти CPC Blend 09.15, стабільними сумішами є 1, 2, 3, 6 і 7, нестабільними – 4, 5, 8, 9 і 10.

Результати експериментальної перевірки стійкості нафтових сумішей (рис. 4.5) були виконані методом центрифугування по методиці, наведеній вище.

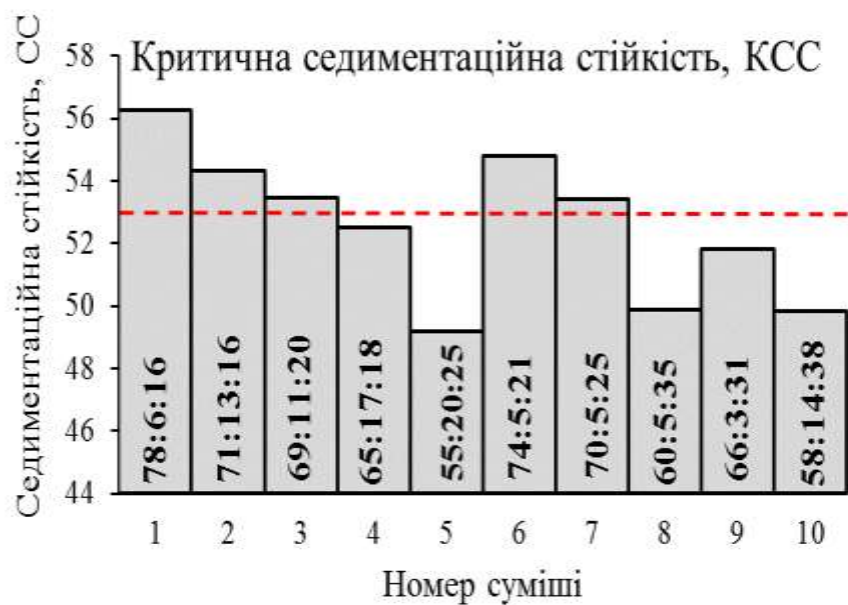


Рисунок 4.5 – Оцінка стабільності нафтових сумішей за показником сумарної здатності до розчинення CPC Blend 09.15 : СУН 09.15 : ЗУН 03.16

Експериментальна перевірка підтвердила можливість, прогнозування стійкості нафтових сумішей по показнику седиментаційної стійкості асфальтенів. Використання даного критерію дозволило підібрати найбільш стійкі композиції із нафти різного хімічного і групового складу і встановити кількісний зв'язок між масою утвореного осаду і значенням СС.

#### 4.3 Визначення сумісності компонентів нафтових сумішей

Експериментальну оцінку сумісності нафтової сировини здійснювали методом паперової хроматографії, «крапельним тестом», який описано у п. 2.5.1. Стабільність оцінювали по забарвленню плями, що утворилася та

наявності і вигляді ядра. Критерії якісної оцінки стабільності нафти наведені в табл. 4.7

Таблиця 4.7 – Вигляд стандартних плям та їх класифікація

Номер плями	Характеристичні властивості
1	Однорідна пляма (немає внутрішнього ядра)
2	Слабке, або ледь визначене ядро
3	Чітко визначене тонке внутрішнє ядро, трохи темніше, ніж загальний фон
4	Чітко визначене внутрішнє ядро, ширше порівняно з варіантом №3, та більш темне, ніж загальний фон
5	Дуже чітке ядро, набагато темніше ніж загальний фон

Наступні дослідження спрямованні на вивчення стабільності нафтових бінарних сумішей у різних співвідношеннях (рис.4.6 – 4.8).

Три зразки нафти: СУН 09.15, СРС Blend 09.15 та ЗУН 03.16 дослідили (рис.4.6) на стабільність за виглядом одержаних плям і їх відповідності характеристикам наведеним у табл. 4.7.

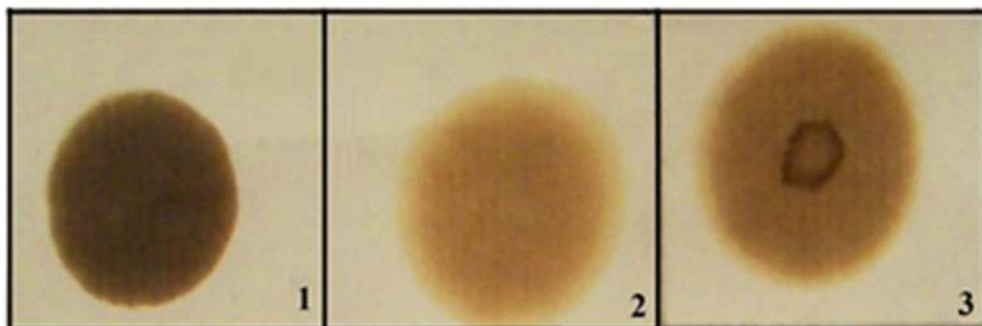


Рисунок 4.6 – Фото крапельного тесту на виявлення стабільності нафти: 1 – СУН 09.15; 2 – СРС Blend 09.15; 3 – ЗУН 03.16

З рис.4.6 видно, що зразки 1 та 2 відповідно до табл. 4.7 за класифікацією відповідає №1, що означає – «однорідна пляма (немає внутрішнього ядра)» вважаються стабільними, а зразок 3 – до №4 – «добре визначене внутрішнє

ядро, ширше ніж №3 та значно більш темне, ніж загальний фон» слід віднести до нестабільних нафтових систем

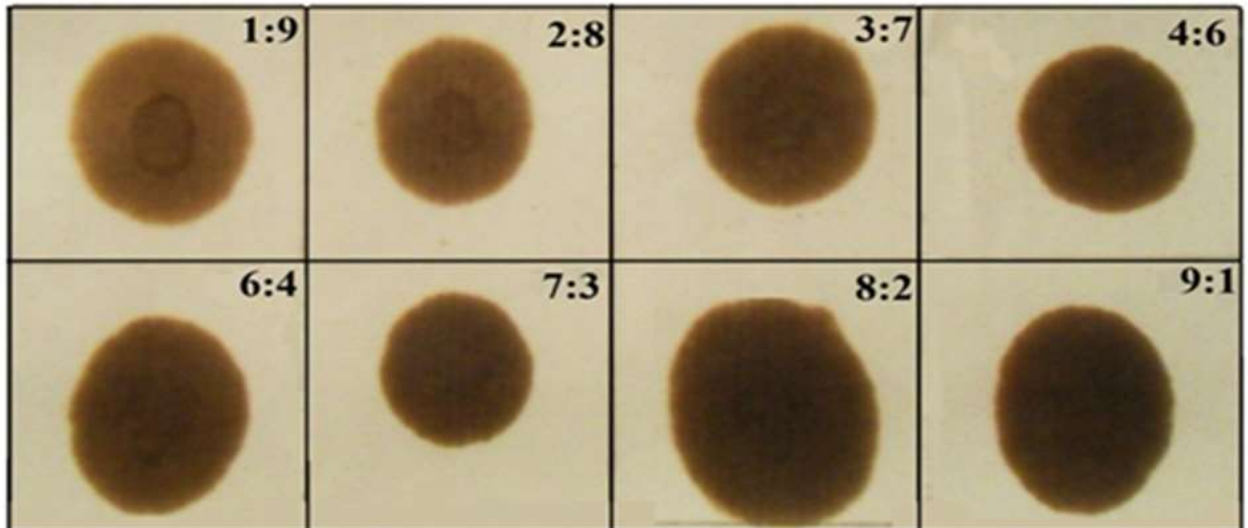


Рисунок 4.7 – Фото крапельного тесту на виявлення стабільності нафтових сумішей CPC Blend 09.15 та ЗУН 03.16 у співвідношеннях 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1.

Видно, що плями, які відповідають співвідношенням 1:9, 2:8, кваліфікуються як «добре визначене тонке внутрішнє ядро, трохи темніше, ніж загальний фон» (№3, табл.4.7), плями зі співвідношенням 3:7, 4:6, 6:4, – як «слабке, або ледь визначене ядро» ( №2, табл.4.7), а плями із співвідношенням 7:3, 8:2, 9:1 – «однорідна пляма (немає внутрішнього ядра)» (№1, табл.4.7). В результаті маємо висновок, що нафтові суміші CPC Blend 09.15 та ЗУН 03.16 сумісні і стабільні у всіх співвідношеннях окрім 1:9, 2:8.

Результати тестування сумішей СУН 09.15 та ЗУН 03.16 наведені на рис.4.8.

Плями, які відповідають співвідношенням 1:9, 2:8, 3:7, кваліфікуються як «добре визначене внутрішнє ядро, значно більш темне, ніж загальний фон» (№4, табл.4.7); плями з співвідношенням 4:6, 6:4, 7:3, як «добре визначене

тонке внутрішнє ядро, трохи темніше, ніж загальний фон» (№3, табл.4.7); пляма 8:2 – «слабке, або ледь визначене ядро» (№2, табл.4.7); а пляма 9:1 – «однорідна пляма (немає внутрішнього ядра)» (№1, табл.4.7).

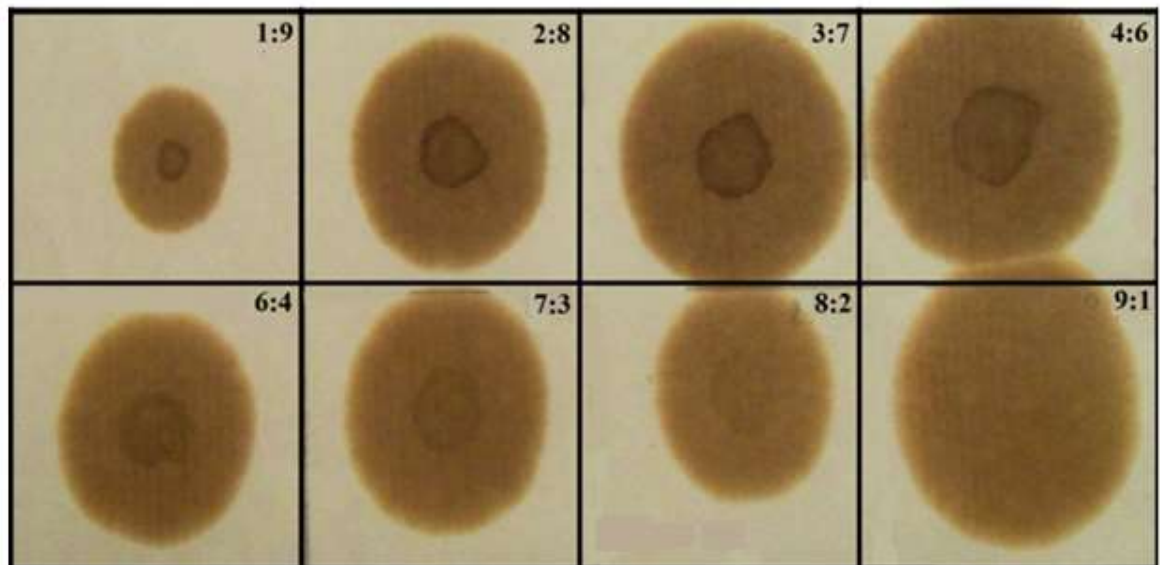


Рисунок 4.8 – Фото крапельного тесту на виявлення стабільності нафтових сумішей СУН 09.15 та ЗУН 03.16 у співвідношеннях 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1.

Отже, суміші СУН 09.15 та ЗУН 03.16 нафти будуть сумісними і стабільними у співвідношеннях 8:2, 9:1, а у всіх інших випадках вони будуть несумісними і за певних умов зберігання та транспортування ймовірно виділять осади.

#### Висновки до розділу 4

1. Проведено експериментальне і теоретичне вивчення факторів, які характеризують стабільність зразків нафтової сировини, а також сумішей, виготовлених на їх основі.

2. Показано, що підвищення температури застигання нафти однозначно залежить від вмісту парафінів і асфальтенів. Одночасно наявність

смола в помітних концентраціях супроводжується утворенням сольватних оболонок на поверхнях твердих часток парафінів і колоїдних утворень асфальтенів і, відповідно, зниженням температури застигання. Незначний вміст смол не гарантує утворення міцних сольватних оболонок і забезпечення стабільності дисперсної системи.

3. Проведено конкретизацію визначених тенденцій з використанням ряду тестів і методів оцінки стійкості нафтових дисперсних систем до випадіння асфальтенів, які базуються на фізико-хімічних характеристиках, груповому складі, експериментальних даних перегонки нафтової сировини.

4. Досліджено стійкість до випадіння асфальтенів трьох зразків нафти з різними значеннями температури застигання за параметром Хейтхауза ( $P_v$ ), по індексу забрудненості ( $I_3$ ), індексу нестійкості ( $I_n$ ) та по відношенню вмісту асфальтенів до парафінів ( $A / P$ ).

5. Встановлено, що нафта СРС Blend 09.15 стійка до випадіння асфальтенів відповідно до значень всіх обраних факторів. СУН 09.15 за двома факторами характеризується як потенційно нестійка, тобто, що вона, за певних обставин, здатна втратити стабільність. ЗУН 03.16 по всіх показниках є нестійкою.

6. Проведено оцінювання дослідних зразків нафти по їх седиментаційній стійкості ( $CC$ ), а їх сумішей по значенню критичної седиментаційної стійкості ( $KCC_{\max}$ ). Встановлено, що максимальне значення критичної седиментаційної стійкості ( $KCC_{\max}$ ) має нафта СРС Blend 09.15. На основі одержаних даних підібрано ряд стійких до випадіння осадів трикомпонентних сумішей дослідних зразків нафти.

7. Експериментальна оцінка стійкості та сумісності нафтової сировини методом паперової хроматографії, («крапельним тестом») підтвердила попередні висновки про стійкість нафти СРС Blend 09.15 і СУН 09.15 та нестійкість (нестабільність) ЗУН 03.16, а також дозволила підібрати на їх основі склади стійких бінарних сумішей.

8. Однозначна оцінка стійкості нафтових дисперсних систем можлива за умови використання численних методів і факторів їх аналізу.

Результати роботи, описані в розділі 4, опубліковані в статтях у фахових і наукометричних виданнях [376, 377, 378, 379, 380] та доповідались на міжнародних конференціях [381, 382, 383, 384, 385, 386, 387].

## Розділ 5

## ТЕХНОЛОГІЯ ПІДГОТОВКИ НАФТОВИХ СУМІШЕЙ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

### 5.1 Визначення взаємних залежностей між фізичними властивостями нафти

#### 5.1.1 Факторний аналіз і класифікація

Для виявлення значимих закономірностей між властивостями нафти та проведення комплексного аналізу багатовимірних фізико-хімічних характеристик використали метод факторного аналізу [388, 389]. Методика та алгоритм представлені в розділі 2.9.

Кореляційна матриця нормованих властивостей представлена в табл. 5.1. Значення параметрів відповідає списку в табл. 2.1. Нумерація властивостей наступна: 1 – масова частка води, %; 2 – вміст солей, мг/дм<sup>3</sup>; 3 – густина при 20 °С, кг/м<sup>3</sup>; 4 – масова частка сірки, %; 5 – температура застигання, °С; 6 – вміст сірчаноокислих смол, % об.; 7 – вміст парафінів, % об.; 8 – вміст асфальтенів, % об.; 9 – в'язкість умовна при 50 °С, гр. ВУ; 10 – вміст розчинених газів, % мас. 11 – вихід бензинової фракції до 180°С, % мас.; 12 – вихід фракції до 360°С, % мас.

Таблиця 5.1 – Кореляційна матриця фізико-хімічних властивостей

	Коефіцієнти кореляції											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1,00	<b>0,94</b>	0,54	-0,64	<b>0,99</b>	0,47	<b>0,95</b>	<b>0,94</b>	0,04	-0,07	-0,62	-0,61
2	<b>0,94</b>	1,00	0,46	-0,64	<b>0,97</b>	0,42	<b>0,98</b>	0,87	0,23	-0,18	-0,53	-0,53
3	0,54	0,46	1,00	0,25	0,52	<b>0,99</b>	0,39	0,24	0,47	-0,70	<b>-0,95</b>	<b>-0,99</b>
	<b>1</b>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4	-0,64	-0,64	0,25	1,00	-0,67	0,35	-0,76	-0,82	0,18	-0,38	-0,03	-0,13
5	<b>0,99</b>	<b>0,97</b>	0,52	-0,67	1,00	0,45	<b>0,98</b>	0,93	0,16	-0,15	-0,64	-0,61



## Продовження табл.5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
6	0,47	0,42	<b>0,99</b>	0,35	0,45	1,00	0,32	0,16	0,48	-0,71	-0,90	<b>-0,96</b>
7	<b>0,95</b>	<b>0,98</b>	0,39	-0,76	<b>0,98</b>	0,32	1,00	0,92	0,18	-0,12	-0,52	-0,49
9	<b>0,94</b>	0,87	0,24	-0,82	0,93	0,16	0,92	1,00	-0,20	0,23	-0,37	-0,32
10	0,04	0,23	0,47	0,18	0,16	0,48	0,18	-0,20	1,00	<b>-0,94</b>	-0,51	-0,51
11	-0,08	-0,18	-0,70	-0,38	-0,15	-0,71	-0,12	0,23	<b>-0,94</b>	1,00	0,70	0,72
12	-0,63	-0,53	<b>-0,95</b>	-0,03	-0,64	-0,90	-0,52	-0,37	-0,51	0,70	1,00	<b>0,98</b>

Примітка: коефіцієнти кореляції є значими ( $\beta = 0,05$ ) за їх абсолютним значенням не менше 0,94.

Аналіз коефіцієнтів кореляції показує, що параметр густини нафти прямо пов'язаний одночасно з вмістом смол (0,99), зворотно з виходом бензинової фракції до 180 °С (- 0,95) та фракції до 360 °С (- 0,99), але не пов'язаний з наступними ознаками: вміст парафінів (0,39), вміст асфальтенів (0,24), вміст розчинених газів (- 0,7). Температура застигання значно пов'язана з масовою часткою води (0,99), вмістом солей (0,97), пряма залежність із вмістом парафінів (0,98) та вмістом асфальтенів (0,93), але не виявилось парної залежності з умовною в'язкістю (0,16) та вмістом розчинених газів (- 0,15).

В'язкість нафти зворотно пропорційно пов'язана з вмістом розчинених газів (-0,94), але з іншими ознаками біполярна і не пов'язана. Вміст сірки з іншими ознаками не пов'язаний або біполярний.

Аналіз кореляційної матриці властивостей дозволив виявити структуру взаємозв'язків параметрів, яку графічно представлено у вигляді ієрархічної дендрограми (рис. 5.1).

Значна кількість кореляцій не є очевидною, так як вони можуть бути вторинними – не прямими, а наслідком більш складних залежностей.

На дендрограмі простежується наявність чотирьох груп поруч розташованих показників, які об'єднуються в кластери на невеликій відстані приблизно в 0,15 – 0,7 одиниць нормованої шкали (нижня шкала). Також визначається 4 група, яка включає в себе показники: вміст розчинених газів, вихід бензинової фракції, вихід дизельної фракції та об'єднується з усіма основними групами на відстані 2,88 одиниць. Таке значення свідчить про те,

що в принципі було б рівнозначно включити дані показники в будь-яку з груп, тому що вони аномальні в обраній мірі відстаней.

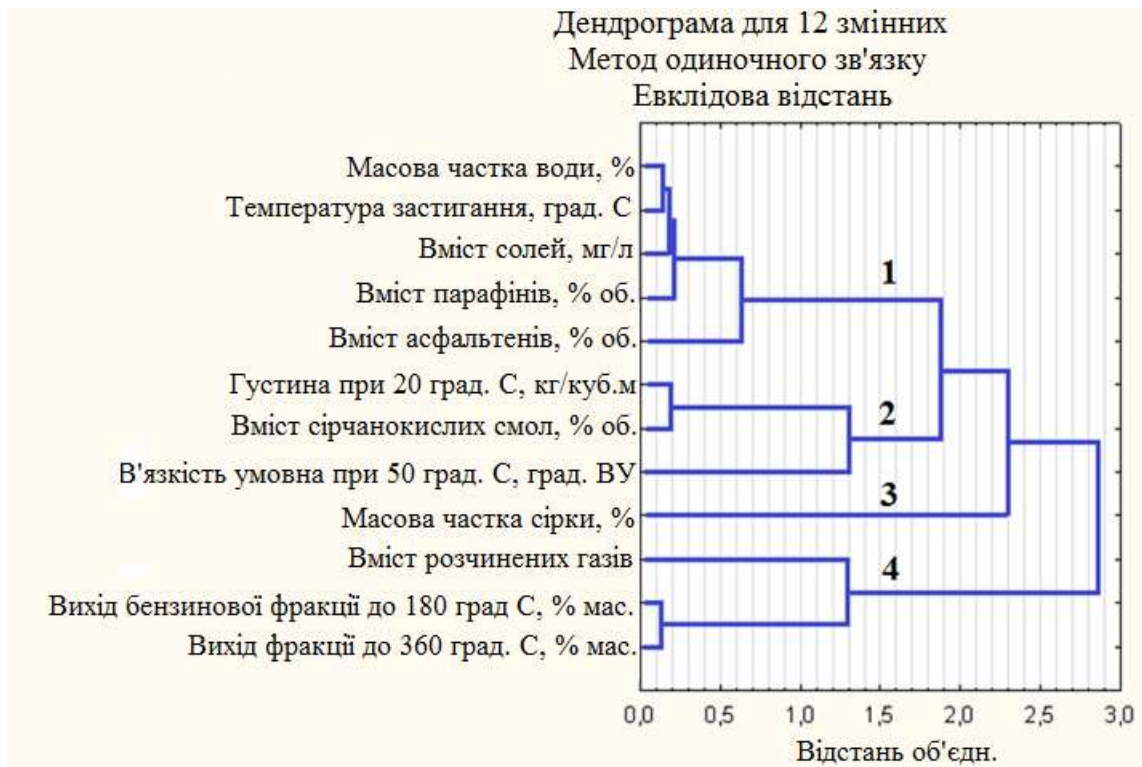


Рисунок 5.1 – Дендрограма взаємозв'язку властивостей нафти

Включення даної групи в будь-який кластер змстить його структурний центр і призведе до порушення класифікації, яке слід враховувати під час вибору компонентів нафтової суміші з оптимальними технологічними характеристиками.

За результатами класифікації 4 групу даних доцільно додати до 2 групи, як найбільш підходящому кластеру, який об'єднує ряд експлуатаційних характеристик (густина, в'язкість та вміст сірчаноокислих смол).

Власні вектори кореляційної матриці представлені в табл. 5.2. Вони показують факторні навантаження ознак (ваги факторів, %), які свідчать, що на результат компаундування впливають фактори  $F_1 = 62,78\%$ ,  $F_2 = 17,22\%$  і фактор  $F_3 = 4,58\%$ , які і визначають формування макроскопічних властивостей нафтових дисперсних систем.

Таблиця 5.2 – Факторні навантаження, власні вектора параметрів зразків нафти

Показники (змінні)	Факторні навантаження		
	$F_1$	$F_2$	$F_3$
1	2	3	4
Температура застигання, °С	<b>-0,914780</b>	0,005178	0,035731
Густина, кг/м <sup>3</sup>	-0,319949	-0,576579	-0,042852
В'язкість умовна, ВУ	0,474845	-0,384038	0,011651
Вміст асфальтенів, % мас.	0,127998	<b>0,773993</b>	0,079320
Вміст смол, % мас.	<b>-0,716146</b>	-0,387208	0,205985
Вміст парафінів, % мас.	-0,669233	<b>0,704493</b>	0,288110
Вміст сірки, масова частка	-0,600357	-0,373923	0,287342
Вміст бензинової фракції до 140 <sup>0</sup> С, % об.	<b>-0,854427</b>	-0,517152	0,160324
Вміст газової фракції 140-240 <sup>0</sup> С, % об.	<b>-0,985884</b>	0,099115	-0,153873
Вміст фракції до 300 <sup>0</sup> С, % об.	<b>-0,997527</b>	-0,057886	-0,037432
Вміст фракції до 360 <sup>0</sup> С, % об.	<b>-0,971417</b>	0,115001	-0,009118
Вміст оливної фракції вище 360 <sup>0</sup> С, % об.	<b>0,726240</b>	-0,574117	0,595117
Власні значення	5,7493	1,658	0,3411
Вага факторів, %	62,78	17,22	4,58

Примітка: факторні навантаження є значущими ( $\beta=0,05$ ) за їх абсолютним значенням не менше 0,682.

Аналіз фактора  $F_1$  показує, що його навантаження вагомо визначається вмістом фракції до 300 °С ( $-0,997527$ ), вмістом газової фракції 140 – 240 °С ( $-0,985884$ ), вмістом фракції до 350 °С ( $-0,971417$ ), температурою застигання ( $-0,914780$ ), вмістом бензинової фракції до 140 °С ( $-0,854427$ ), вмістом смол ( $-0,716146$ ).

Найбільш істотний вплив на регулювання переробки сумішей нафти даного виду має вміст фракцій до 300 °С, кількість яких створює необхідний тиск насиченої пари та забезпечує якість нафтопереробки. Так, світлі фракції нафти підтримують інтенсивність процесів кипіння та конденсації і

створюють додаткові технологічні умови під час переробки сумішевої сировини.

Для даних типів нафти виявлено, що у процесі збільшення вмісту будь-якої з легких фракцій в нафті спостерігається зростання вмісту смол та зниження температури застигання, водночас, зі збільшенням кожного з цих параметрів – зменшується вміст оливних фракцій. Нетиповим для більшості марок нафти, для даних зразків сировини, виявлена зворотня залежність між вмістом смол та вмістом оливної фракції.

За фактором 2 встановлена пряма залежність між вмістом асфальтенів (0,773993) та парафінів (0,704493), зв'язок незначний, але очевидний, між густиною (– 0,576579) та вмістом бензинової фракції (– 0,517152).

Найбільш часто число виділених факторів визначається кількістю власних чисел більших одиниці. Визначили мінімальне число чинників, які адекватно відтворюють кореляційні залежності. Як видно з табл. 5.2 – це власні значення 1 та 2 (5,7493 та 1,658, відповідно). Власне значення фактора 3 (0,3411) констатує невагомність коефіцієнтів дослідних властивостей. І тільки два фактори  $F_1$  і  $F_2$  найбільш повно характеризують структуру та зв'язок фізико-хімічних властивостей, так як описують сумарно близько 80 % сукупної інформації.

Візуалізація значимих параметрів: вмісту фракції, що википають до 140 °С; 140 – 240 °С; до 300 °С; до 350 °С; оливної фракції залежно від температури застигання та вмісту смол представлені на рис. 5.2 у вигляді тримірних графіків розсіювання.

В результаті регресійного аналізу виявлено взаємозв'язок між змінними, який апроксимується стандартизованими рівняннями множинної регресії :

$$\Phi_{n.k.-140} = 34,49 - 0,386 \cdot T + 2,757 \cdot C, \quad (5.1)$$

$$\Phi_{140-240} = 1,016 - 0,392 \cdot T + 4,608 \cdot C, \quad (5.2)$$

$$\Phi_{n.k.-300} = 77,782 - 0,632 \cdot T - 5,916 \cdot C, \quad (5.3)$$

$$\Phi_{n.k.-350} = 89,636 - 0,650 \cdot T - 6,331 \cdot C, \quad (5.4)$$

$$\Phi_{\text{олив}} = 76,448 + 0,096 \cdot T - 5,997 \cdot C,$$

де  $\Phi_{\text{п.к. - 140}}$  – вихід бензинової фракції до 140 °С, % мас.;

$\Phi_{140 - 240}$  – вихід газової фракції до 140-240°С, % мас.;

$\Phi_{\text{п.к. - 300}}$  – вихід фракції до 300 °С, % мас.;

$\Phi_{\text{п.к. - 350}}$  – вихід фракції до 350 °С, % мас.;

$\Phi_{\text{олив}}$  – вихід оливної фракції, % мас.;

$T$  – температура застигання, °С;

$C$  – вміст смол, %.

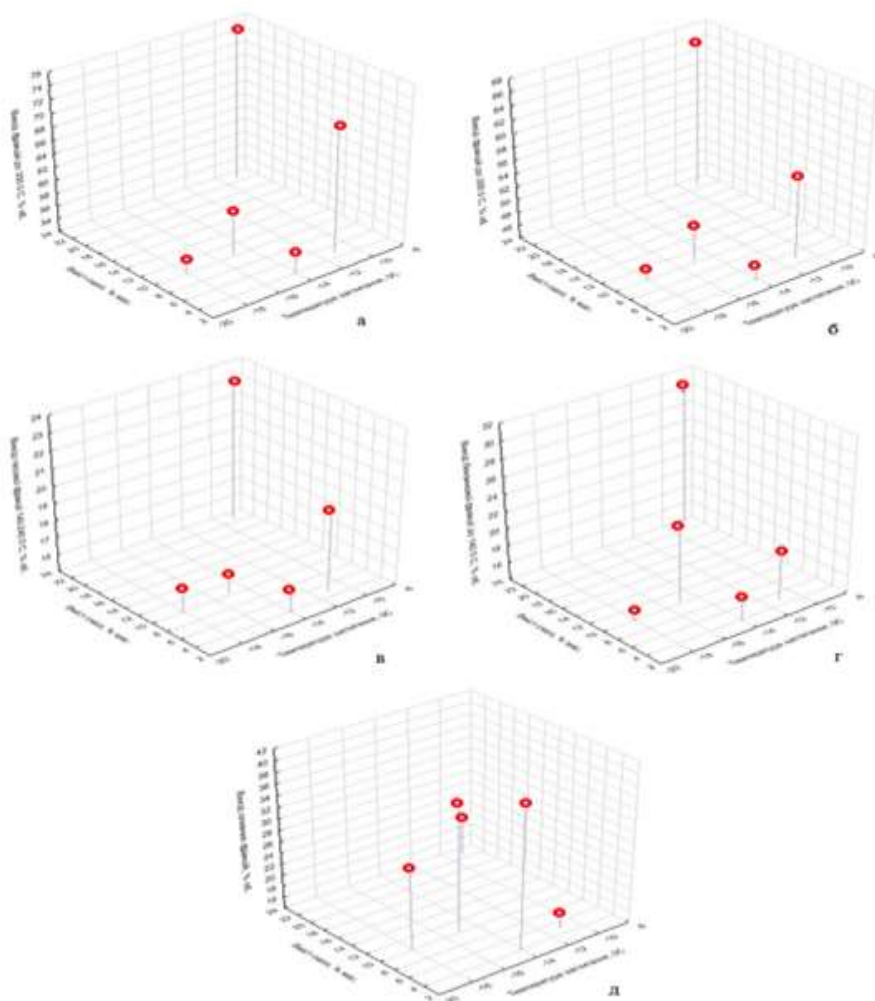


Рисунок 5.2 – Взаємозалежність вмісту фракцій, що википають:  
 а) до 140 °С; б) 140 – 240 °С; в) до 300 °С; г) фракції до 350 °С; д) оливної фракції від температури застигання та вмісту смол

На основі стандартизованих коефіцієнтів регресії і середніх коефіцієнтів еластичності ранжували фактори за ступенем їх впливу на результат взаємозв'язку факторів (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Результати регресійної статистики та дисперсійного аналізу

Показники	Рівняння регресії				
	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5
1	2	3	4	5	6
Множинний коефіцієнт кореляції	0,806	0,740	0,888	0,898	0,933
Коефіцієнт детермінації	0,649	0,548	0,789	0,807	0,872
Скоригований коефіцієнт детермінації	0,299	0,096	0,578	0,614	0,843
Фактичне значення критерію Фішера	1,853	1,211	3,743	4,177	6,779
Залишкова дисперсія	28,531	79,942	47,565	46,958	14,507
Стандартна похибка	5,341	8,941	6,897	6,853	3,809
Фактичні значення t - критерію Стьюдента для:					
<i>температури застигання</i>	1,574	0,955	1,994	2,066	0,549
<i>вмісту смол</i>	1,184	1,182	1,967	2,119	3,611
Довірчі інтервали для параметрів регресії:					
<i>температури застигання</i>					
– нижнє, 95%	0,670	1,375	0,732	0,704	0,657
– верхнє, 95%	1,442	2,160	1,995	2,005	0,849
<i>вмісту смол</i>					
– нижнє, 95%	12,778	12,167	18,856	19,187	13,142
– верхнє, 95%	7,264	21,383	7,023	6,526	1,149

1	2	3	4	5	6
Окреме значення критерія Фішера					
<i>температури застигання</i>	2,476	0,911	3,977	4,267	0,301
<i>вмісту смол</i>	1,401	1,397	3,870	4,489	13,036

Як видно з отриманих значень коефіцієнтів кореляції, для даних типів нафти (табл.5.3), найбільш наближеною до прямолінійної залежності від температури застигання та вмісту смол є вміст оливних фракцій, що википають вище 350°C (множинний коефіцієнт 0,933), а найбільш віддаленою від неї – вміст фракцій, що википають в межах 140 – 240 °C (множинний коефіцієнт 0,740). За найбільшим значенням коефіцієнта детермінації, виявилось, що 87,2% варіацій вмісту оливних фракцій в нафті ( $\Phi_{\text{олів}}$ ) пояснюється коливанням значень температури застигання ( $T$ ) і вмісту смол ( $C$ ). Під час оцінювання достовірності моделі в ряду рівнянь 5.1 – 5.5 за найнижчим показником стандартної похибки апроксимації (3,809) найвищу якість має регресія опису прямої залежності вмісту оливних фракцій від значень температури застигання та кількості смол, а найнижчу якість (8,941) – регресія моделі 5.2, що описує залежність вмісту фракцій 140 – 240 °C від значень температури застигання та кількості смол.

Перевірка статистичної значимості рівнянь регресії проведена за критерієм Фішера. Адекватність знайдених рівнянь для п'ятивідсоткового рівня значимості і ступеней свободи  $k_1 = 2$  і  $k_2 = 5 - 2 = 3$  підтверджено для виразів 5.3 – 5.5 (знайдені значення критерія Фішера 3,743; 4,177; 6,779, відповідно, вищі табличного показника – 3,18).

За оцінкою статистичної значимості параметрів регресії і кореляції, проведеної за допомогою  $t$  – статистики Стьюдента і розрахунку довірчого інтервалу кожного з параметрів (температура застигання та вміст смол) виявилось, що фактичне значення  $t$  – статистики (3,61) перевищує табличне

(2,78) лише для рівняння 5.5 і, відповідно, значимим є тільки показник по вмісту смол. Ці виявлені статистичною обробкою результати, підтвердились підвищеним значенням скоригованого коефіцієнту детермінації – 0,843. Низькі значення індексу для інших регресійних моделей множинної кореляції (від 0,096 до 0,614) означають, що в них не включені істотні фактори, а розглянута форма зв'язку не відображає реальні співвідношення між змінними, що включені в модель.

Таким чином, результати проведеної регресійної статистики та дисперсійного аналізу у сукупності з методом побудови дендрограми, дали можливість відобразити структуру та силу зв'язків фізико-хімічних показників і дозволили збільшити наочність результатів факторного аналізу. Це дозволило виявити приховані взаємозв'язки об'єкта, їх структурні особливості та збільшило їх практичну значимість.

## 5.2 Обґрунтування порядку змішування нафти з метою підвищення виходу цільових фракцій

Сучасна тенденція переробки сумішевої нафтової сировини обумовлює важливість вивчення впливу складу сировини і основних параметрів фракціонування на результати процесу. Використання виявлених закономірностей для інтенсифікації процесів перегонки сприятиме збільшенню глибини відбору цільових фракцій, чіткості погонорозділення у процесі значних коливань складу сировини.

Перспективним напрямом поліпшення показників процесів перегонки нафти є науково-обґрунтований підхід до підготовки сумішевої сировини.

Під час визначення потенційного вмісту цільових фракцій в сировинних сумішах традиційно користуються правилом адитивності [390]. Криві істинних температур кипіння (ІТК) компонентів суміші діляться на вузькі фракції, які потім об'єднуються в цільові продукти пропорційно часткам компонентів в суміші. Таке прогнозування часто дає великі похибки у



визначенні потенціалу цільових фракцій, що, як наслідок, знижує глибину вилучення.

Відомо, що у процесі перегонки нафтової суміші різної природи в оптимальному співвідношенні сумарний вихід світлих нафтопродуктів більше, ніж під час роздільної перегонки [198]. У зв'язку з цим виникає зацікавленість до дослідження процесу переробки нафтових сумішей з метою визначення способу формування оптимального співвідношення компонентів, які забезпечать більш ефективне використання ресурсів нафтового походження.

Експериментальне визначення оптимального співвідношення компонентів нафтової суміші є трудомістким процесом і вимагає багато часу. В умовах виробництва різні марки нафти найчастіше змішують довільно. Основним критерієм оптимальності цієї сировини є потенційний вміст цільових фракцій і відповідність їх характеристик вимогам стандартів на нафтопродукти.

Проблема інтенсифікації переробки може бути вирішена, якщо нафту розглядати як дисперсну систему. За такого підходу до нафтової сировини можна застосувати закономірності енергозберігаючої технології переробки на основі регулювання фазних переходів різними методами впливу з урахуванням її фізико-хімічних властивостей.

Способом модифікації перегонки є змішування сировинних потоків, що розрізняються хімічною природою. В цьому випадку відбувається неадитивна зміна властивостей суміші. Пропонується розрахунковим способом визначити таке співвідношення компонентів, яке забезпечить вихід того чи іншого цільового продукту вище адитивного.

### 5.3 Розрахунок потенціалу нафти та оптимального складу нафтових сумішей

Потенціали нафти та її сумішей визначали за методом, який описано в розділі 2.8 за рівняннями 2.15, 2.16. В якості об'єктів обрано суміші п'яти

нафт, характеристика яких представлена в табл.2.1.

Обрана методика дозволила оцінити відносний вміст вузьких фракцій в сировині, а також визначити температурні межі найбільш енергетично вигідного розділення суміші ректифікацією (області локальних мінімумів кривих ІК). За формою графіків ІК сировини обґрунтовано необхідність застосування та підбору інтенсифікатора.

На першому етапі провели класифікацію зразків нафти методом кластерного аналізу. Нафти групували за параметрами, представленими в розділі 2.9.1.

Оскільки показники фізико-хімічних властивостей обраних зразків мають різні одиниці вимірювання, вихідні дані стандартизували. Стандартизація дозволила значення всіх змінних привести до єдиного діапазону за формулою (2.20).

Стандартизовані дані представлені в таблиці 5.4.

За результатами кластерного аналізу, дендрограма класифікації представлена на рис. 5.3, зразки нафти розподілили на три кластери. Перший об'єднує нафти СУН 03.16 і СУН 09.15, які мають близькі значення всіх показників (табл. 2.1), з дистанцією 0,35. Другий кластер утворюється об'єднанням з першим нафти ЗУН 03.16. Дистанція зв'язку є найбільшою в 1,0, що пояснюється значною відмінністю показників температури застигання, вмісту парафінів, смол, асфальтенів та потенційного вмісту бензинових фракцій. Третій кластер об'єднує нафти Blend 03.16 і Blend 09.15 з найменшою дистанцією зв'язку 0,13.

Рекомендовано змішувати між собою нафти об'єднані в кластерах, дистанція зв'язку між якими максимальна, а саме Blend 03.16 з ЗУН 03.16 – двокомпонентна суміш. Для формування трикомпонентної суміші використовували ЗУН 03.16, СУН 03.16 та СРС Blend 09.15.

Нафтові суміші, одержані за пропонованою рекомендацією, зберігають свій потенціал та фізико-хімічні показники і стабільність під час змішування, що є важливою технологічною інформацією для нафтопереробників.

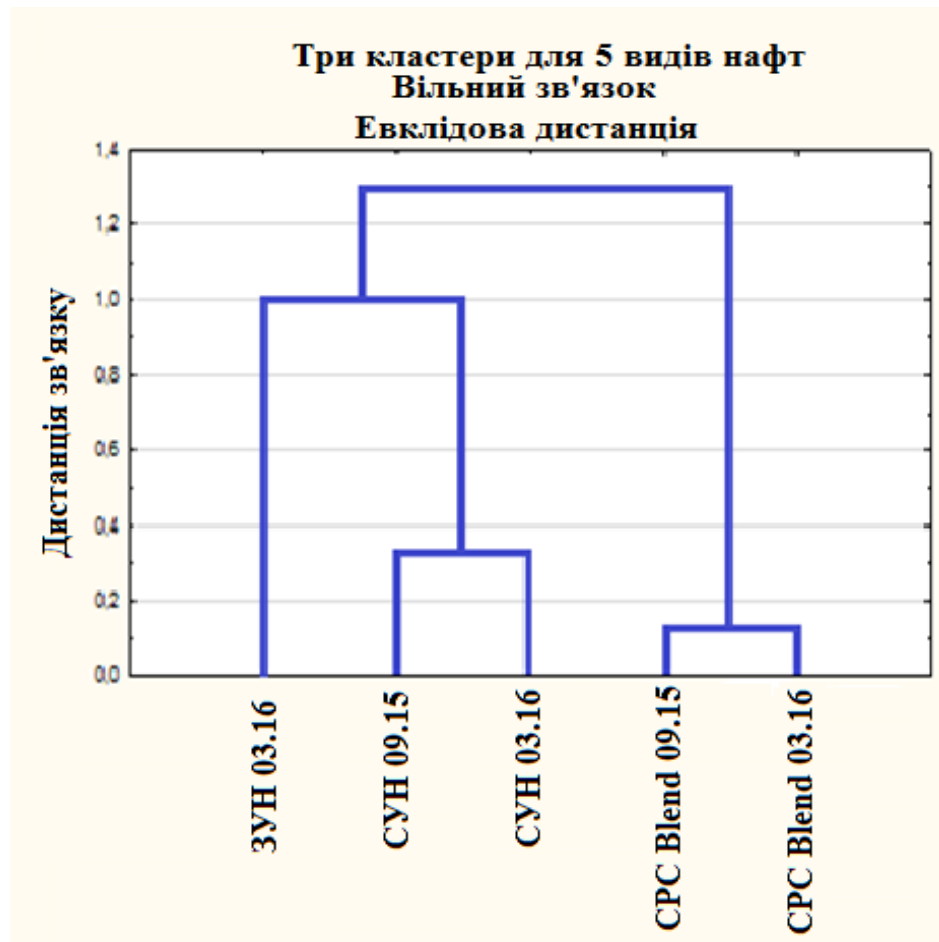


Рисунок 5.3 – Вертикальна дендрограма класифікації зразків нафти

В якості цільової фракції обрано газову з межами википання 140-240°C. Вибір базувався на продукті перегонки нафти, який користується більшим попитом споживачів сучасних нафтопереробних підприємств.

5.3.1 Результати розрахунково-експериментального дослідження двокомпонентних сумішей

Розрахунки та оптимізацію компонентного складу проводили створеним програмним продуктом за методикою п.п. 2.8, 2.9 [324]. Для нафт, що досліджували, будували залежність інтенсивності кипіння фракцій від їх середніх температур кипіння (рис. 5.4 – 5.8).

Таблиця 5.4 – Стандартизована матриця фізичних властивостей нафт

Нафта	Температура застигання, °С	Густина	В'язкість умовна	Вміст асфальтенів, % мас.	Вміст смол, % мас.	Вміст парафінів, % мас.	Вміст сірки, масова частка	Вихід бензинової фракції до 140	Вихід газової фракції 140-240 °С, % об.	Вихід фракцій до 300 °С, % об.	Вихід фракцій до 350 °С, % об.	Вихід олівних фракцій, % об.
Зразок 1	-1,20709	-0,0607	0,0479	1,0381	-0,1186	-0,7036	-0,2642	-0,8413	-0,4643	-0,5455	-0,5758	0,1017
Зразок 2	-1,0136	0,3441	0,6576	-0,2864	-0,0933	-0,8621	0,88731	0,53207	-0,5327	-0,0656	-0,1342	1,0401
Зразок 3	-0,9492	-1,5756	-0,8314	-0,4993	-0,9021	-0,7828	0,3365	-0,5626	-0,4835	-0,4892	-0,4957	1,3547
Зразок 4	-0,7557	-1,2012	-0,3674	0,9198	-0,7631	-0,6441	0,8873	-0,0386	0,4086	0,6699	1,0945	-1,2013
Зразок 5	-0,6268	0,4660	-0,8530	-0,3101	1,4988	-0,6421	0,7871	1,7286	1,3720	1,6742	1,4750	-0,6676

Нафтова суміш типу СУН 03.16 (рис.5.4) на проміжку п.к.  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  проявляє інтенсивність кипіння з позитивним значенням і нівелюється негативним гальмуванням процесу, після чого процес кипіння має явно виражений бурхливий характер в області позитивних значень

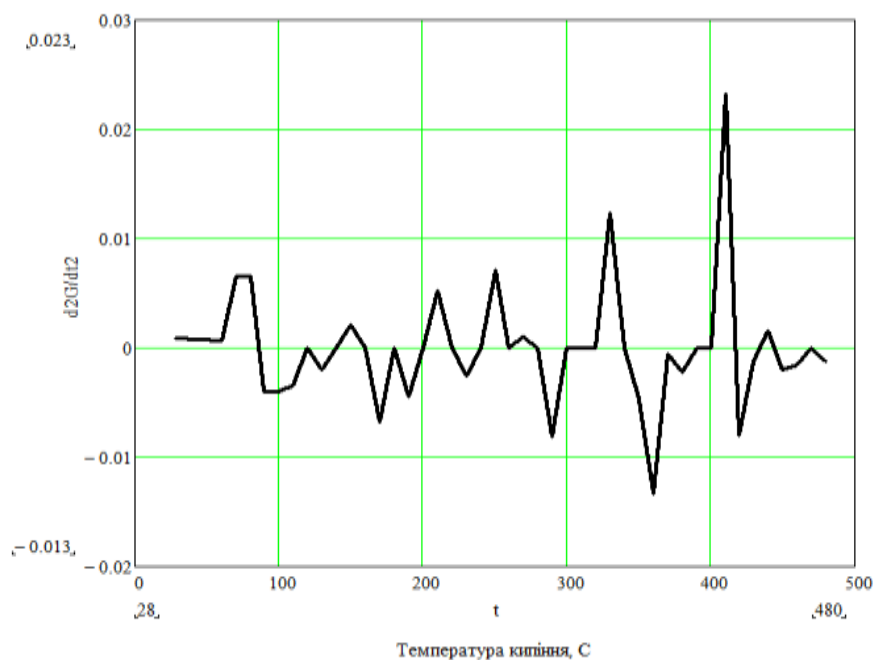


Рисунок 5.4 – Зміна інтенсивності кипіння СУН 03.16

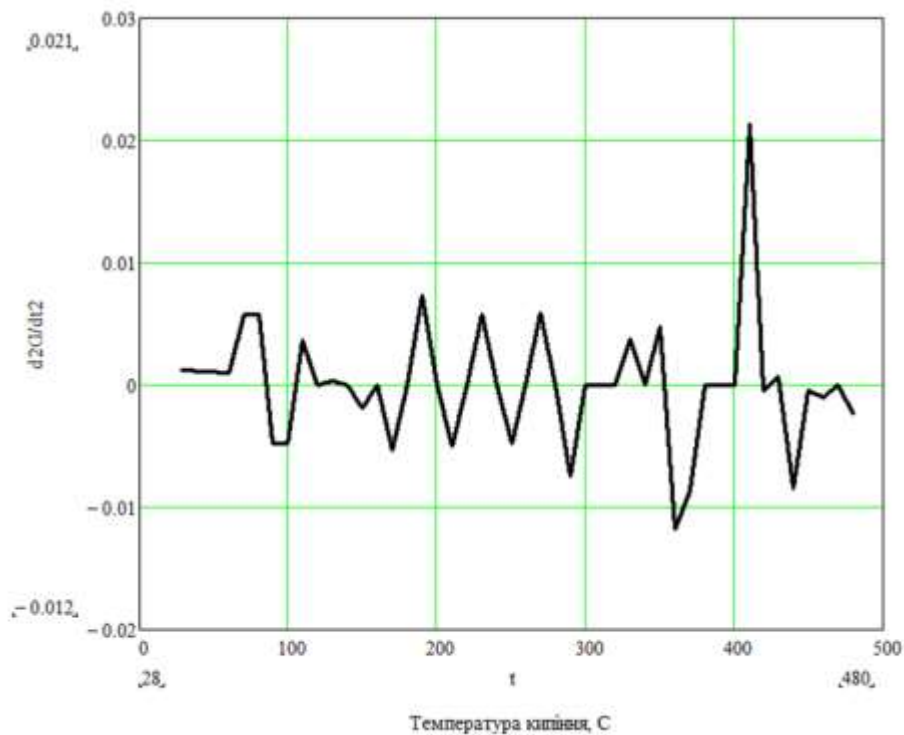


Рисунок 5.5 – Зміна інтенсивності кипіння СУН 09.15

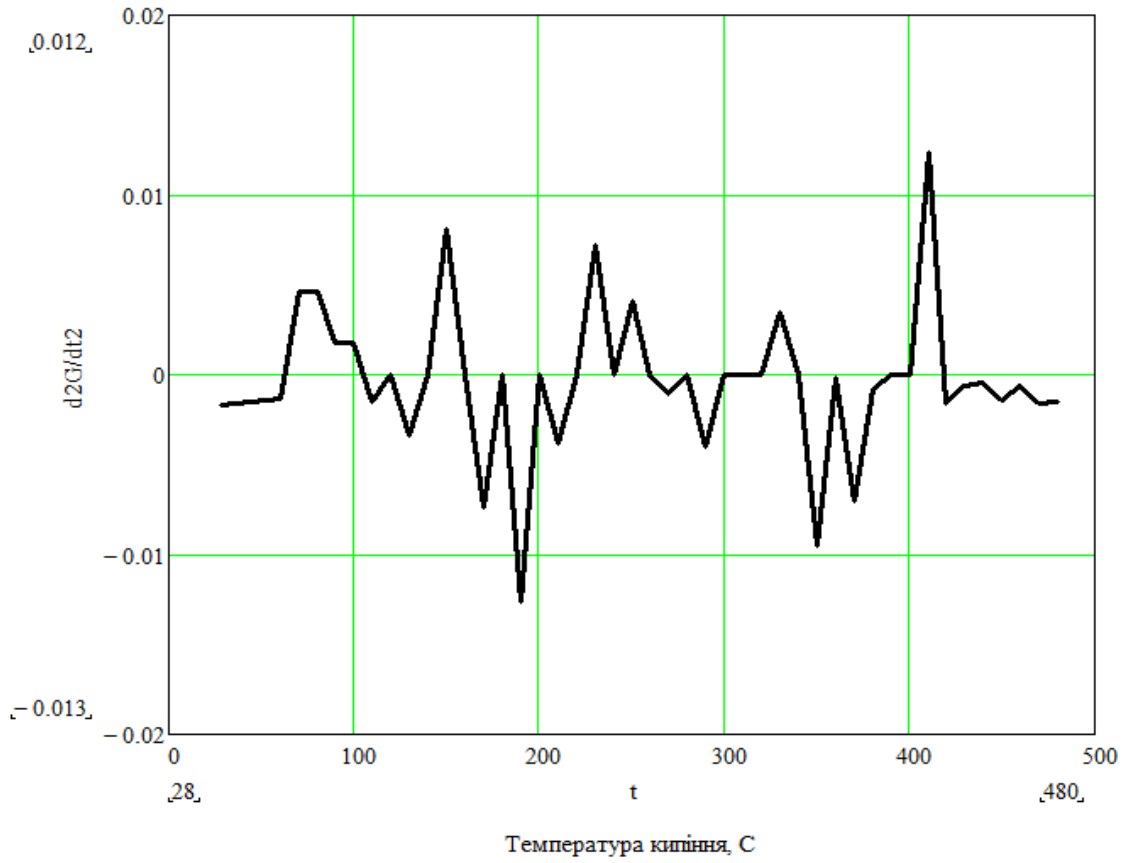


Рисунок 5.6 – Зміна інтенсивності кипіння CPC Blend 03.16

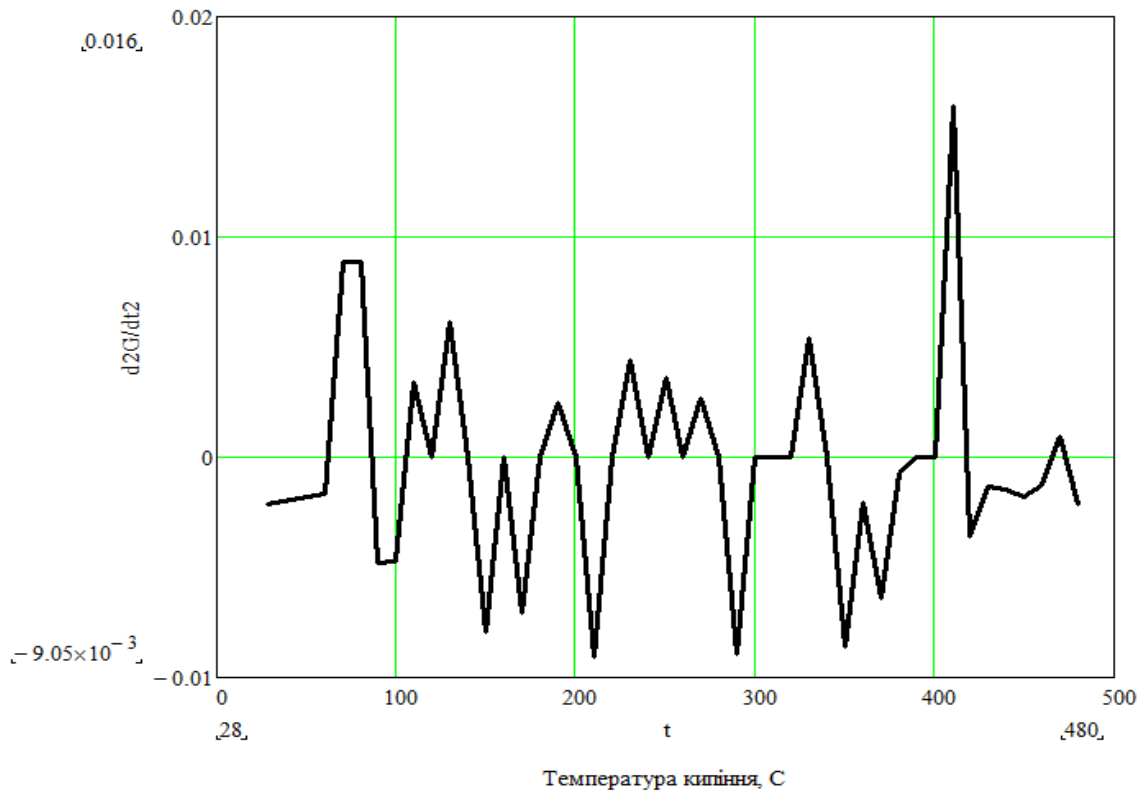


Рисунок 5.7 – Зміна інтенсивності кипіння CPC Blend 09.15

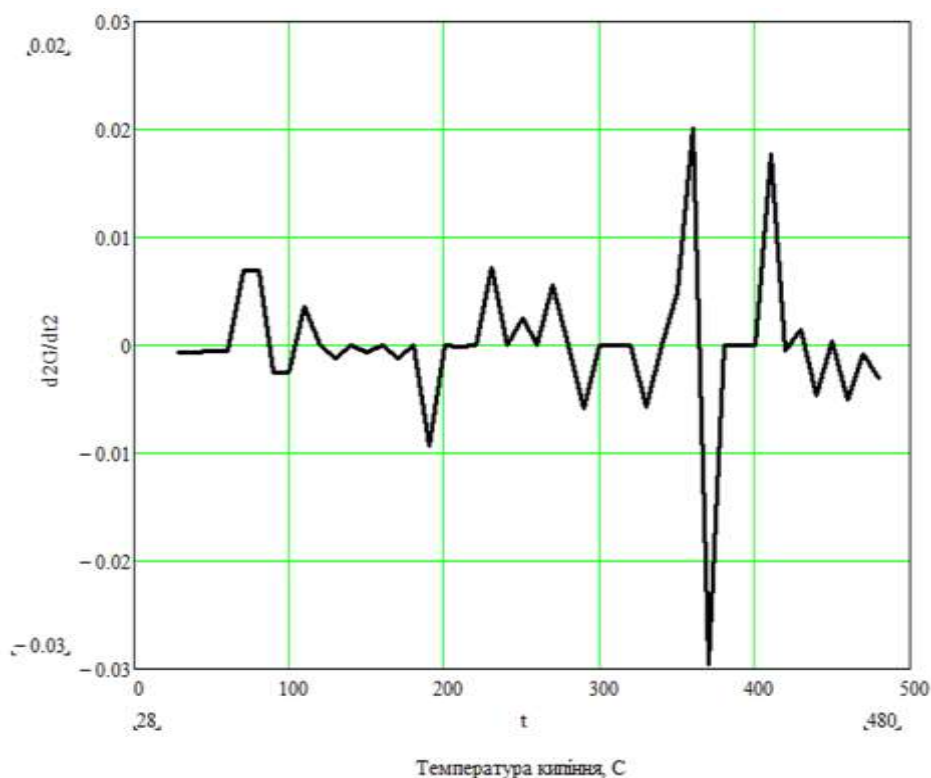


Рисунок 5.8 – Зміна інтенсивності кипіння ЗУН 09.16

Як видно з рис.5.4 – 5.8 у всіх нафтах інтенсивність кипіння фракції від п.к. до 400 °C має явно виражений коливальний характер. Для урівноваження процесу необхідно додавати нафти, які, наприклад, в області 140-240 °C мають більш стабільне википання – ЗУН 09.16. Всі нафти, що досліджуються, в області кипіння оливних фракцій (300-500 °C) мають підвищену інтенсивність кипіння, досягаючи максимальних значень відносно низькокиплячих фракцій даних типів нафти.

Інтенсивність кипіння СУН 09.15 (рис.5.5) в області кипіння фракції 140-240 °C спостерігається рівномірне коливання, яке у подальшому зменшується і за температури 350 °C кипіння різко гальмується. У процесі переробки нафти типу СУН 09.15 за паливно-оливним напрямом рекомендовано змішування з нафтами, для яких в області температур 350 – 420 °C спостерігається повільне кипіння і піки кривих ІК виходять у негативні значення.

Вид кривих ІК нафти типу СРС Blend 03.16 (рис.5.6) характеризує процес кипіння як інтенсивний на всьому температурному інтервалі, причому

величина піків і позитивних, і негативних достатньо велика. Для переробки даного типу нафти необхідно змішувати з нафтами більш стабільними для уповільнення інтенсивного кипіння та підвищення швидкості википання фракцій з негативними значеннями елементів кривих ІК.

Дистиляція нафти типу СРС Blend 09.15 (рис.5.7) практично від початку кипіння до 370 °С проходить відносно стабільно, піки кривих незначні, позитивні компенсовані негативними і, як наслідок, ефективний розподіл певних вуглеводнів нафтової суміші на цьому інтервалі.

На графіку ІК ЗУН 09.16 (рис. 5.8) чітко видно зони інтенсифікації та зони уповільнення процесу кипіння, але на інтервалі 140-240° С амплітуда коливань ІК значно збільшується і для підвищення виходу газового дистиляту ця нафта не може виступати інтенсифікатором.

Порядок змішування компонентів суміші нафти визначали порівнянням потенціалів інтенсивності кипіння кожного. Потенціал інтенсивності кипіння визначали математичною обробкою значень ІК в інтервалі температур кипіння газової фракції згідно методики розділу 2.8 за формулою 2.16. Результати розрахунків сум площ, якв обмежені кривими ІК вище і нижче лінії умовної сировини, що рівномірно википає та потенціалів кипіння для кожного зразка-компонента нафтових сумішей зведені в табл.5.5.

Таблиця 5.5 – Результати розрахунку потенціалів інтенсивності кипіння компонентів нафтових сумішей в температурному інтервалі 140-240°С

Компонент	$\int_{t_1}^{t_2} IK > 0$	$\int_{t_1}^{t_2} IK < 0$	$\varphi(IK)$
СУН 03.16	0,165	0,147	1,126
СУН 09.15	0,165	0,157	1,051
СРС Blend 03.16	0,181	0,283	0,640
СРС Blend 09.15	0,181	0,283	0,640
ЗУН 09.16	0,042	0,125	0,333



Для нафти типів CPC Blend 03.16, CPC Blend 09.15, ЗУН 09.16 потенціали інтенсивності кипіння менше 1 (0,640; 0,640; 0,333, відповідно), це свідчить, що в процесі перегонки газова фракція в інтервалі температур 140-240 °С схильна до процесів конденсації. Нафти СУН 03.16 та СУН 09.15 з потенціалами інтенсивності кипіння 1,126 і 1,051, відповідно, навпаки, схильні до процесів випаровування.

Для отримання найбільшого виходу суми цільових фракцій з суміші нафти з різними потенціалами інтенсивності кипіння нафту з меншим значенням розглядали як інтенсифікатор, а з більшим – як базову, тобто у процесі приготування нафтової суміші до базової додавали нафту – інтенсифікатор.

Для вивчення змін фракційного складу, що відбуваються під час змішування, в якості вихідних компонентів були обрані зразки нафти ЗУН 03.16 та CPC Blend 03.16. Вибір обумовлений результатами кластерного аналізу (рис.5.3).

В результаті використання розробленого програмного продукту [323] отримали математичні моделі зміни швидкості кипіння двокомпонентних нафтових сумішей різного складу, визначили оптимальний склад, який забезпечив максимальний вихід цільової газоподібної фракції 140 – 240 °С. Результати роботи програми представлені на рис.5.9.

Графік показує відхилення швидкості википання цільової фракції від розрахованого за правилом адитивності (формули 2.17, 2.1). Область найбільшого відхилення (Max) вважали оптимальною, а використання суміші даного складу дозволило отримати найбільший вихід цільової фракції.

Розрахунки показали, що для двокомпонентної суміші CPC Blend 03.16 і нафти ЗУН 03.16 найбільш оптимальним є співвідношення компонентів 51:49. Нафта ЗУН 03.16 виступила інтенсифікатором процесу перегонки (табл.5.5), потенціал інтенсивності кипіння 0,333 і її необхідно додавати до базової нафти CPC Blend 03.16, потенціал кипіння якої 0,640.

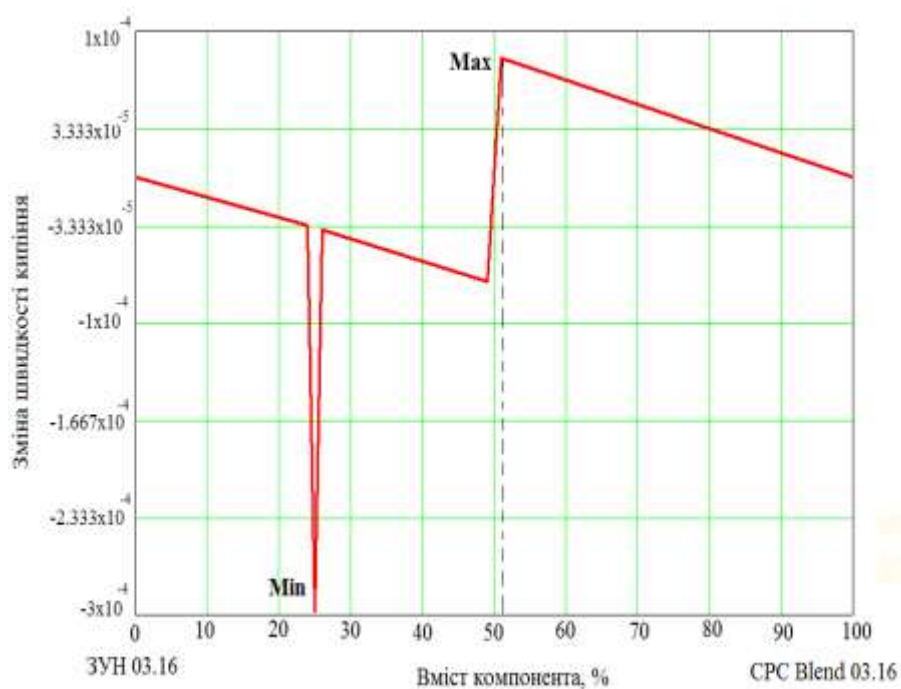


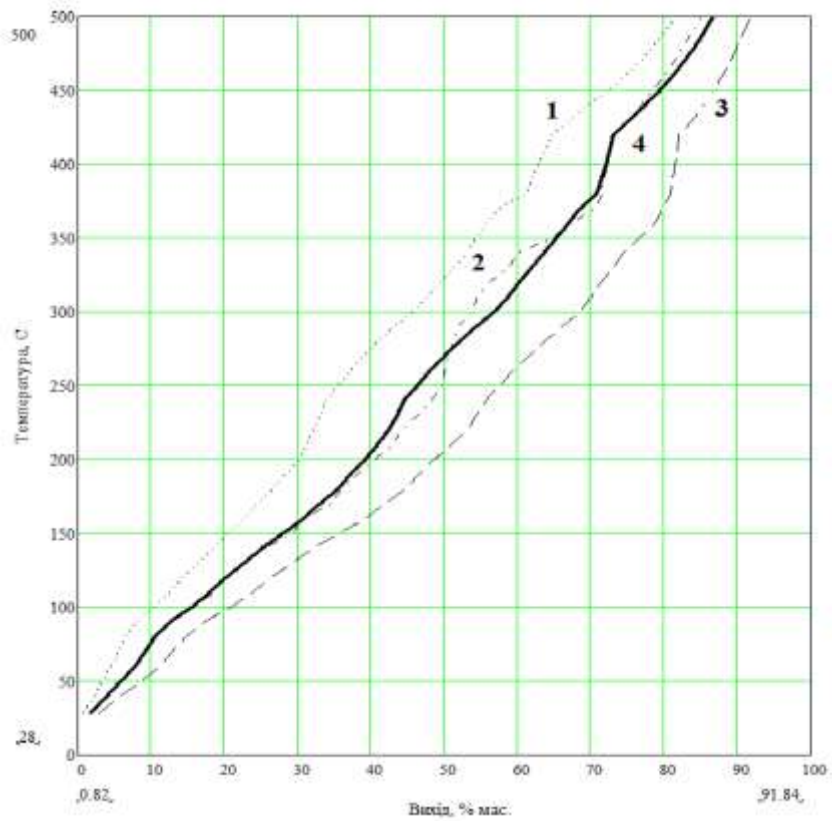
Рисунок 5.9 – Графічна інтерпретація відхилення розрахункової швидкості кипіння двокомпонентної нафтової суміші від адитивних значень та визначення оптимального складу суміші нафти CPC Blend 03.16 та ЗУН 03.16

Навпаки, під час змішуванні даних типів нафти у співвідношенні 25 : 75 вихід газової фракції за розрахунками буде мінімальним.

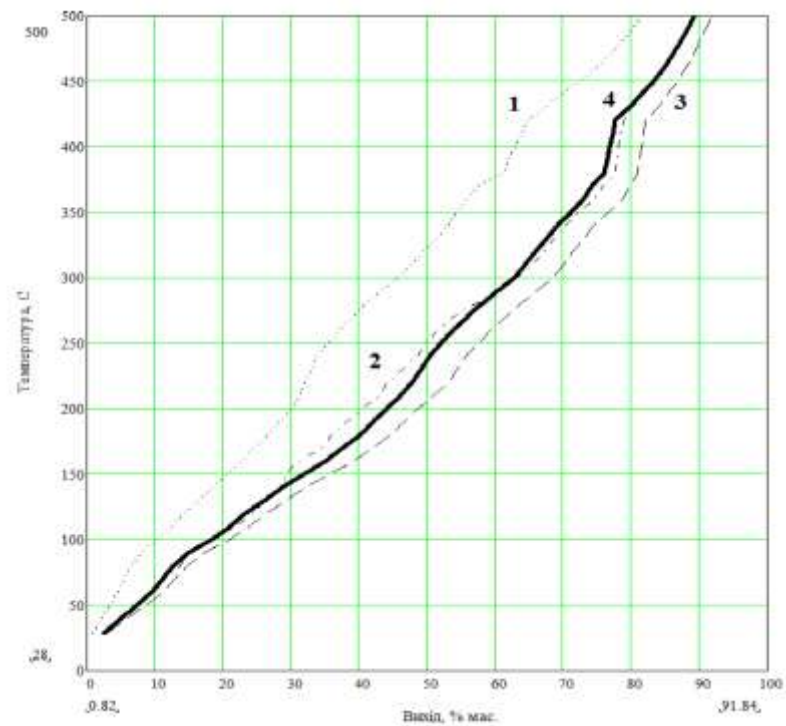
У процесі обробки даних порівняли фактичні результати перегонки двокомпонентної нафтової сумішей з результатами, розрахованими з використанням розробленої програми.

На рис. 5.10 а), б) зображені експериментальні криві ІТК досліджуваних зразків нафти ЗУН 03.16 та CPC Blend 03.16, їх сумішей у визначених співвідношеннях, в порівнянні з розрахованими.

Всі представлені експериментальні та розрахункові криві ІТК відрізняються один від одного, що свідчить про неадитивність властивостей нафти, яка являє собою складну вуглеводневу систему, а відповідно до загальної теорії систем [26] їм властива мультиплетність, тобто правила простого сумування у процесі з'єднання двох незалежних систем не діють.



а)



б)

Рисунок 5.10 – Співставлення кривих ІТК: 1– ЗУН 03.16; 2 – CPC Blend 03.163 – суміші, розрахованої за правилом адитивності; 4 – суміші у співвідношенні CPC Blend 03.16:ЗУН 03.16 51:49 (а); 25:75 (б)

Результати лабораторної перегонки двокомпонентної нафтової суміші у виявленому співвідношенні СРС Blend 03.16:ЗУН 03.16 як 51:49 (рис.5.9), підтвердили збільшення виходу фракції (140 – 240 °С) на 3,5 % об. вище адитивного (рис.5.10, а). Перегонка суміші даних зразків нафти у співвідношенні 75:25 (рис.5.9) знизила вихід газової фракції на 1,8 % об. (рис.5.10, б).

На рис. 5.11, 5.12 представлені другі похідні ІТК вихідної нафти і їх сумішей у визначеному співвідношенні (формули 2.15, 2.16).

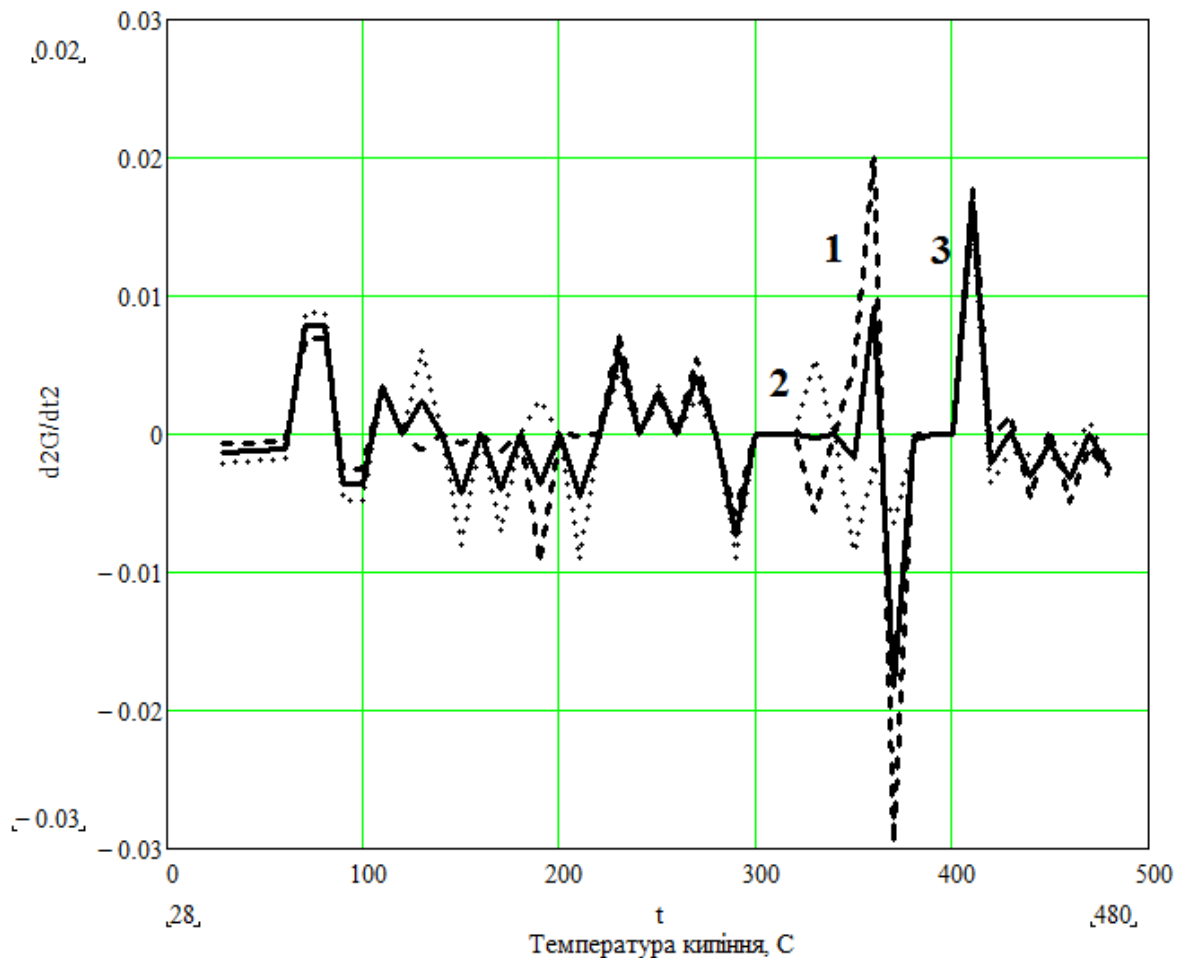


Рисунок 5.11 – Другі похідні кривих ІТК: 1– ЗУН 03.16; 2 – СРС Blend 03.16; 3 – оптимальна суміш у співвідношенні СРС Blend 03.16:ЗУН 03.16 як 51:49

Аналіз графічної залежності других похідних кривих ІТК ЗУН 03.16 та СРС Blend 03.16 (рис.5.11) показує, що збільшення виходу газової фракції обумовлено перерозподілом частини її більш важкої фракції 240 – 340 °С

(за рахунок вузьких фракцій 240 – 260 °С і 320 – 340 °С) і зниженням інтенсивності википання фракції 100 – 140 °С.

Механізм підвищеного виходу газової фракції наглядно пояснюється взаємним впливом компонентів на інтенсивність кипіння (конденсації) суміші. Нафти CPC Blend 03.16 (крива 2) в температурному інтервалі 140 – 180 °С має підвищене значення інтенсивності конденсації, другий компонент – ЗУН 03.16 (крива 1) характеризується рівномірною інтенсивністю кипіння.

Через взаємний вплив компонентів у визначеному співвідношенні відбувається відносно вирівнювання інтенсивності кипіння суміші (крива 3). В діапазоні 180 – 200 °С, навпаки, нафта CPC Blend 03.16 (крива 2) компенсує низьке значення ІК ЗУН 03.16 (крива 1) і забезпечує рівномірне кипіння і конденсацію (крива 3). В температурном інтервалі 200 – 240 °С в ролі компенсатора інтенсивності кипіння знову виступає нафта ЗУН 03.16.

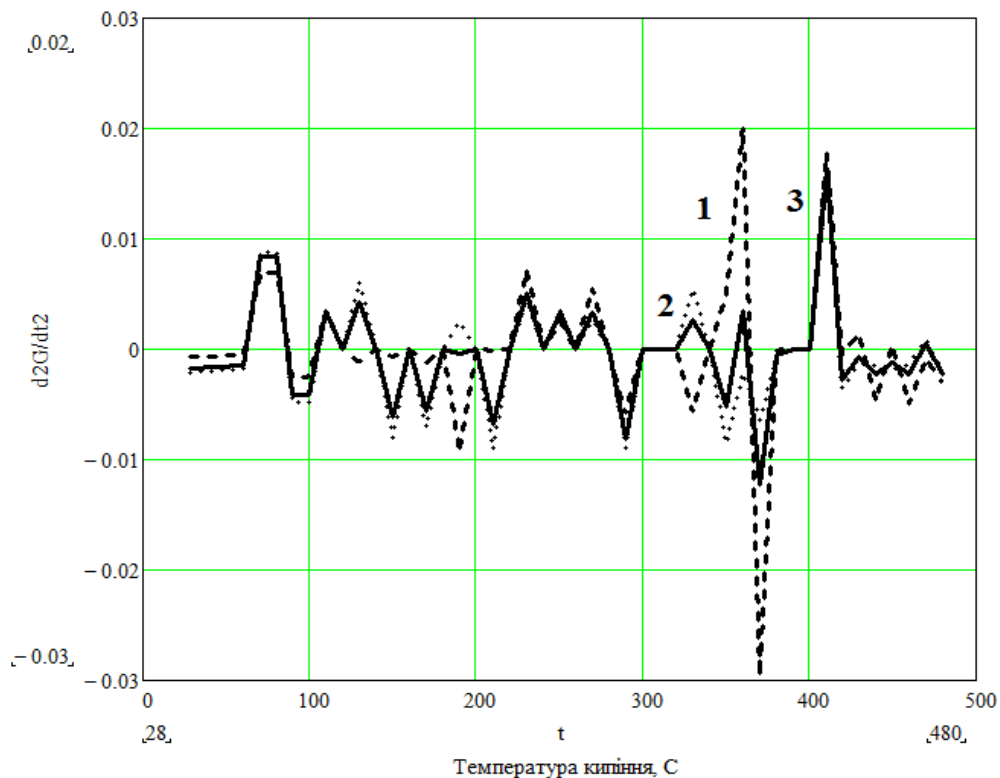


Рисунок 5.12 – Зміна інтенсивності кипіння: 1– ЗУН 03.16; 2 – CPC Blend 03.16; 3 – суміші у співвідношенні CPC Blend 03.16:ЗУН 03.16 як 25:75

З рис. 5.12 чітко видно, що піки графіка ІК суміші нафти CPC Blend 03.16 та СУН 03.16, які відповідають мінімальній зміні швидкості кипіння (рис.5.9), в інтервалі 140 – 190 °С практично співпадають з піками нафти CPC Blend 03.16 і перерозподіл вуглеводнів не відбувається. В подальшому, характер відхилень зростає, оптимізація інтенсивності кипіння настає тільки в інтервалі 320-380 °С.

Розрахункова швидкість кипіння двокомпонентної нафтової суміші від адитивних значень та визначення оптимального складу суміші нафти СУН 03.16 та CPC Blend 09.15, які згідно кластеному аналізу знаходяться на мінімальній відстані, представлена на рис. 5.13. Нафту типу CPC Blend 09.15 з потенціалом інтенсивності кипіння 0,640 додавали до базової – СУН 03.16 ( $\varphi(ІК) = 1,126$ ).

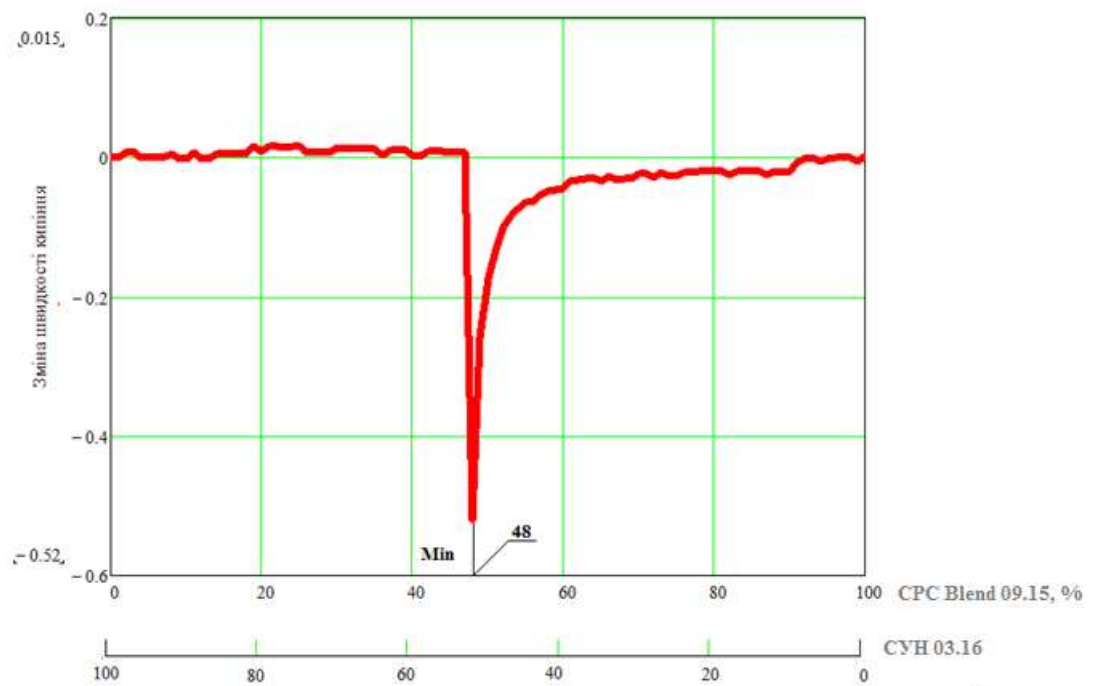


Рисунок 5.13 – Графічна інтерпретація відхилення розрахункової швидкості кипіння двокомпонентної нафтової суміші від адитивних значень та визначення оптимального складу суміші CPC Blend 03.16 та СУН 03.16

За результатами розрахунку (рис. 5.13) виявили екстремум у вигляді мінімального значення швидкості кипіння двокомпонентної нафтової суміші у співвідношенні CPC Blend 03.16 до СУН 03.16 як 48:52.

Перегонка суміші даних зразків нафти у виявленому співвідношенні показала зниження виходу газової фракції на 2,8 % об.

Графіки ІТК та ІК нафти СРС Blend 03.16 та СУН 03.16 у співвідношенні 48:52 наведені на рис. 5.14, 5.15.

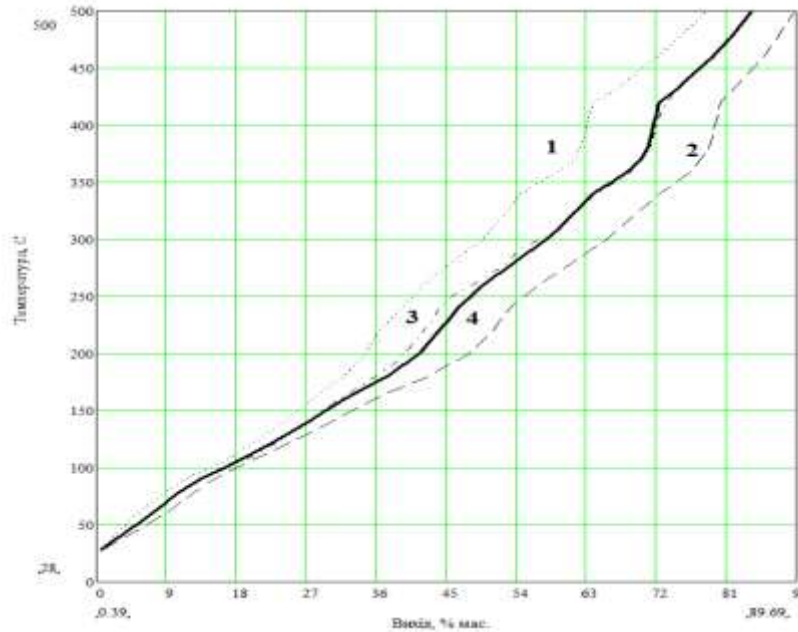


Рисунок 5.14 – Співставлення кривих ІТК: 1– СРС Blend 03.16; 2 – СУН 03.16; 3 – суміші, розрахованої за правилом адитивності; 4 – суміші СРС Blend 03.16:СУН 03.16 у співвідношенні 48:52, експеримент

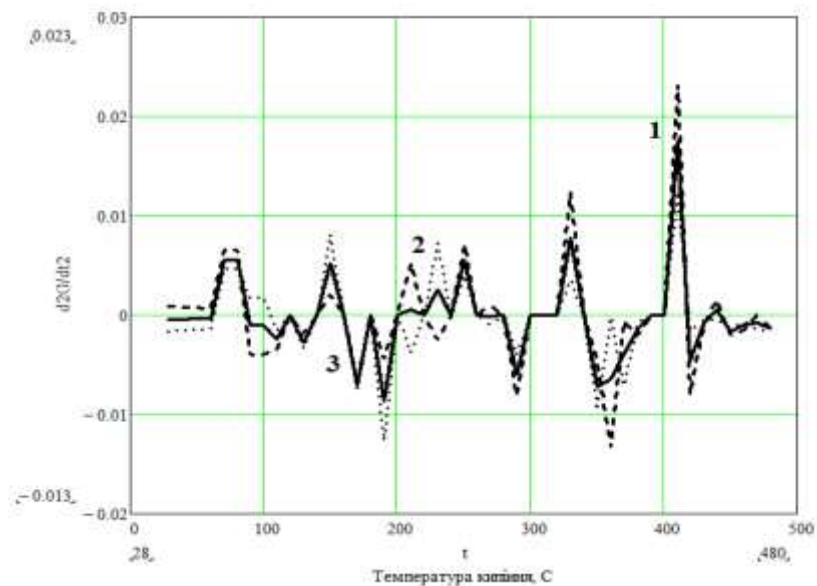


Рисунок 5.15 – Зміна інтенсивності кипіння: 1– СРС Blend 03.16; 2 – СУН 03.16; 3 – оптимальної суміші СРС Blend 03.16:СУН 03.16 у співвідношенні 48:52

Характер поведінки кривих істинних температур кипіння підтвердив відхилення експериментально визначеного фракційного складу від адитивно розрахованого в бік зниження виходу газової фракції.

Рівень коливання інтенсивності кипіння оптимізованої суміші (рис. 5.15) тільки на інтервалі 200 – 240 °С виявив регуляцію інтенсивності кипіння. Під час кипіння близько розташованих до визначеного інтервалу фракцій стабілізація не спостерігалася, що і підтверджено зниженням виходу газової фракції експериментально.

Результати лабораторної перегонки двокомпонентної нафтової суміші CPC Blend 03.16 та СУН 03.16 у співвідношенні 23:77 (обрано довільно на відрізьку 20 – 40 % об. рис.5.13) та інтенсивності кипіння даних типів нафти представлено наведені на рис. 5.16, 5.17.

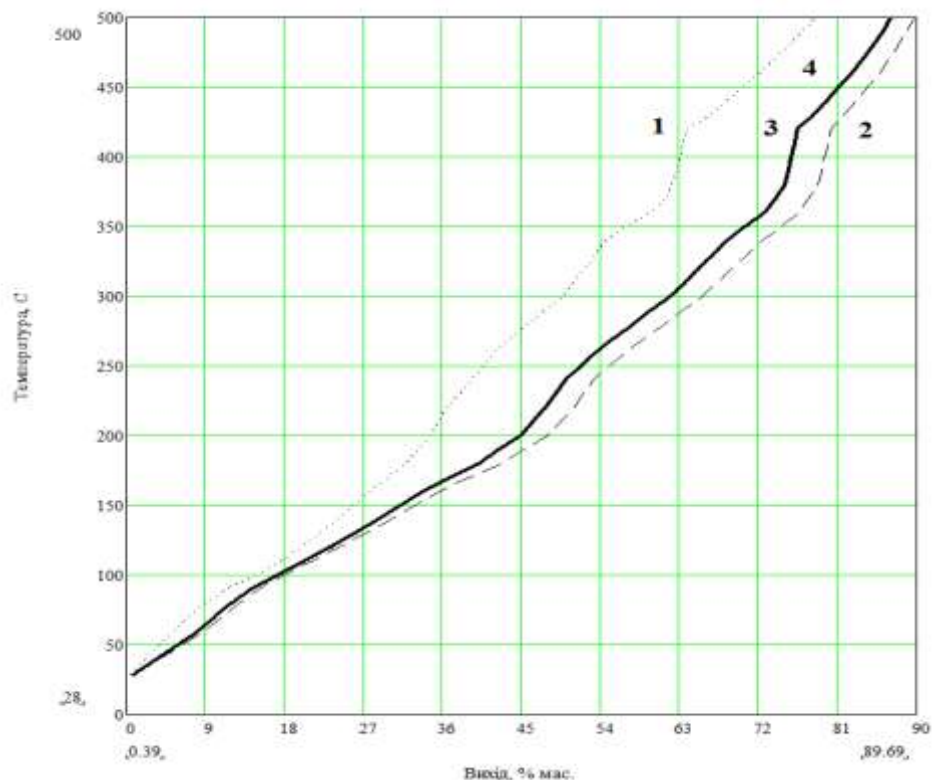


Рисунок 5.16 – Співставлення кривих ІТК: 1– СУН 03.16; 2 – CPC Blend 09.15; 3 – суміші, розрахованої за правилом адитивності; 4 – суміші у співвідношенні СУН 03.16: CPC Blend 09.15 як 23:77, експеримент



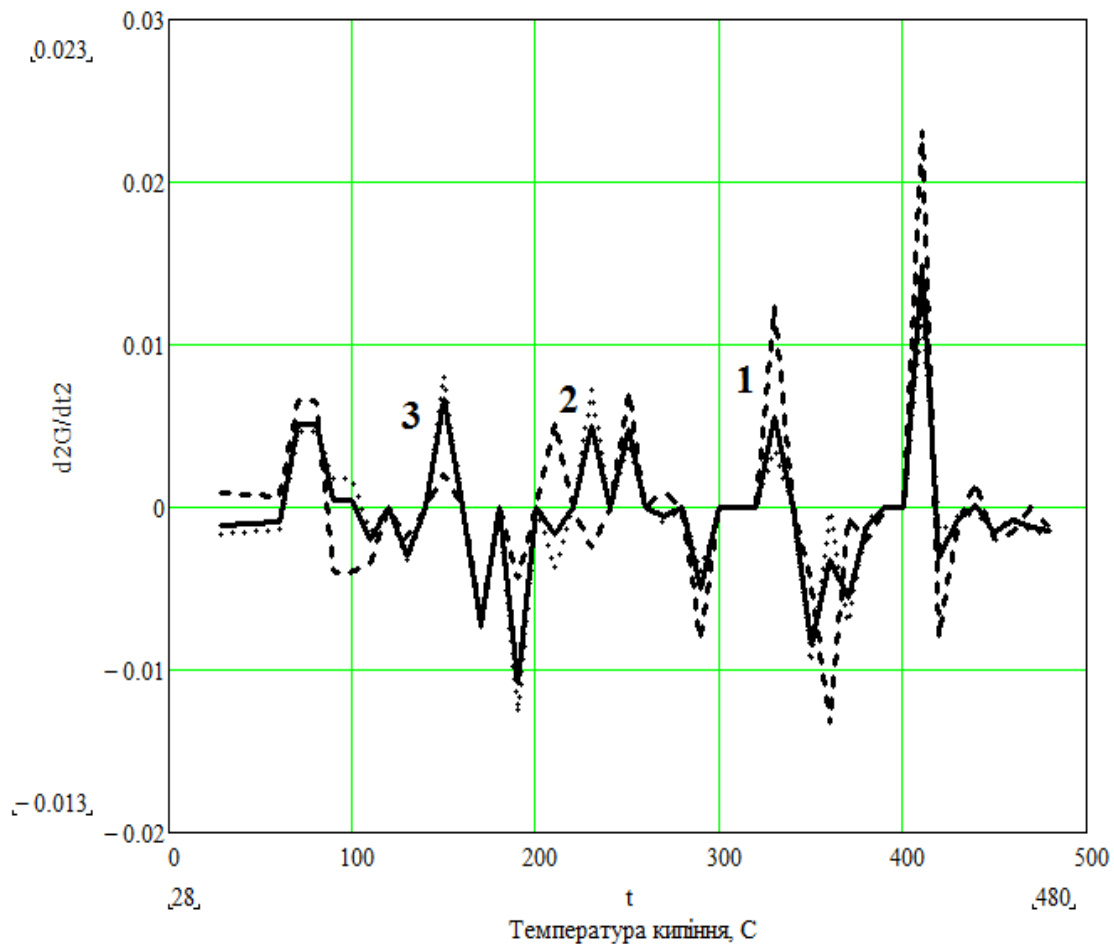


Рисунок 5.17 – Зміна інтенсивності кипіння: 1– СУН 03.16; 2 – СРС Blend 09.15; 3 – суміші у співвідношенні СУН 03.16:СРС Blend 09.15 як 23:77

Співставлення графіків ІТК (рис.5.16) виявило збіг кривої експериментальної розгонки з кривою, розрахованою за правилом адитивності. В результаті змішування даного типу нафти у вибраній довільно пропорції вихід газової фракції не збільшився порівняно з адитивним. Стосовно поведінки піків (рис. 5.17) на інтервалі 140-200 °С спостерігається практично повне співпадіння негативного рівня інтенсивності кипіння з нафтою СРС Blend 09.15. Інтенсифікація кипіння починається тільки з 200°C, що не є достатнім для перерозподілу вуглеводнів з сусідніх фракцій і підвищення виходу газової фракції.

### 5.3.2 Результати розрахунково-експериментального дослідження трикомпонентних сумішей

Для вивчення змін фракційного складу, що відбуваються під час змішування трьох типів нафти взяли зразки нафти, які за результатами кластерного аналізу знаходяться на максимальній відстані між собою: ЗУН 03.16, СУН 09.16 та СРС Blend 03.16 (рис. 5.3).

Кількісний склад названих зразків нафти розраховали з використанням створеного програмного продукту [323]. Відхилення швидкості кипіння цільової фракції від розрахованого за правилом адитивності у процесі формування трикомпонентної суміші зі зразків нафти ЗУН 03.16, СУН 03.16 та СРС Blend 03.16 представлено графічно (рис.5.18).

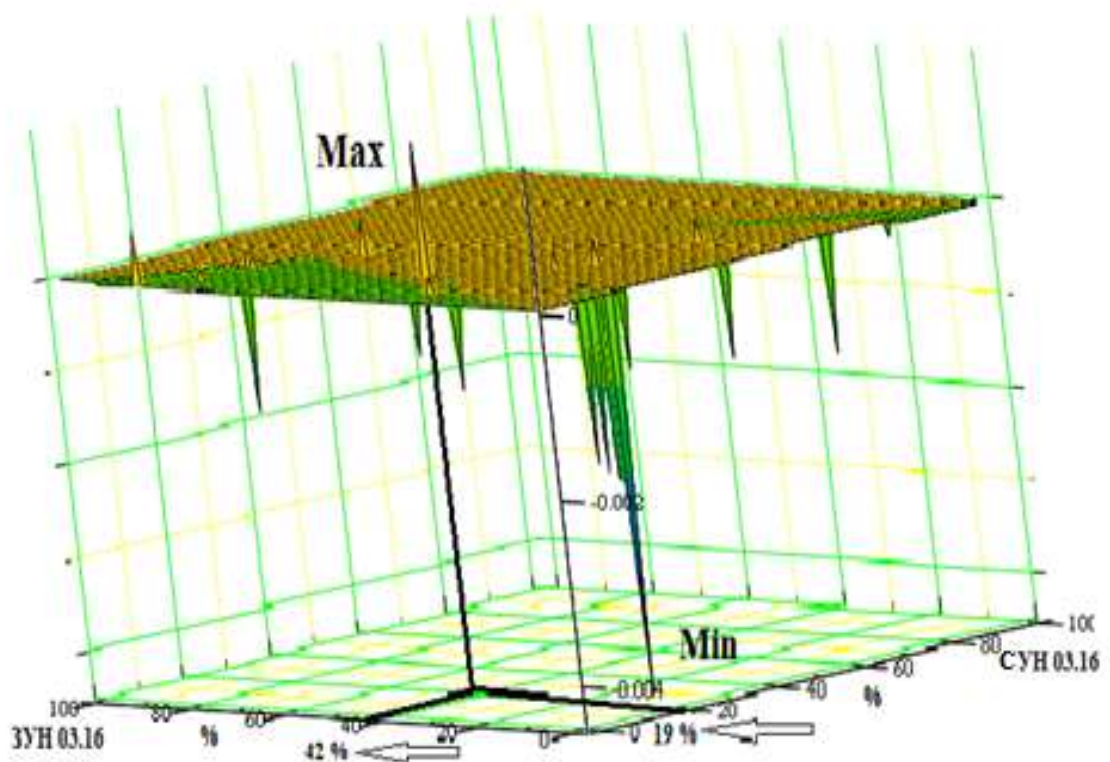
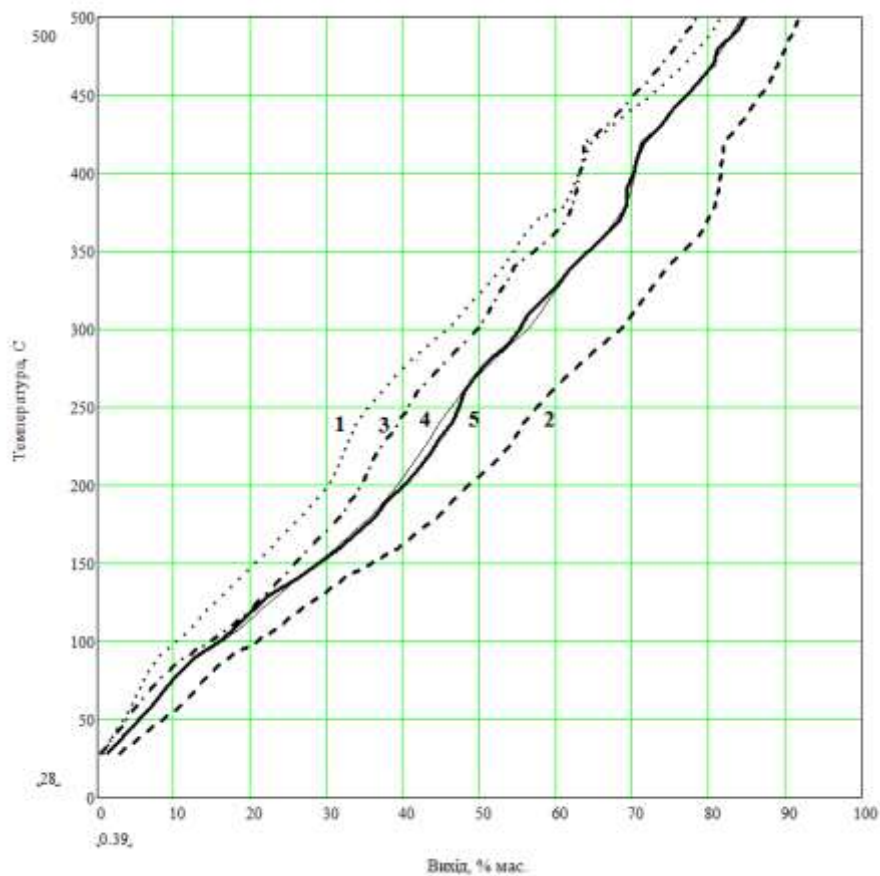


Рисунок 5.18 – Графічна інтерпретація відхилення розрахункової швидкості кипіння трикомпонентної нафтової суміші від адитивних значень та визначення оптимального складу суміші ЗУН 03.16, СУН 03.16 та СРС Blend 03.16.

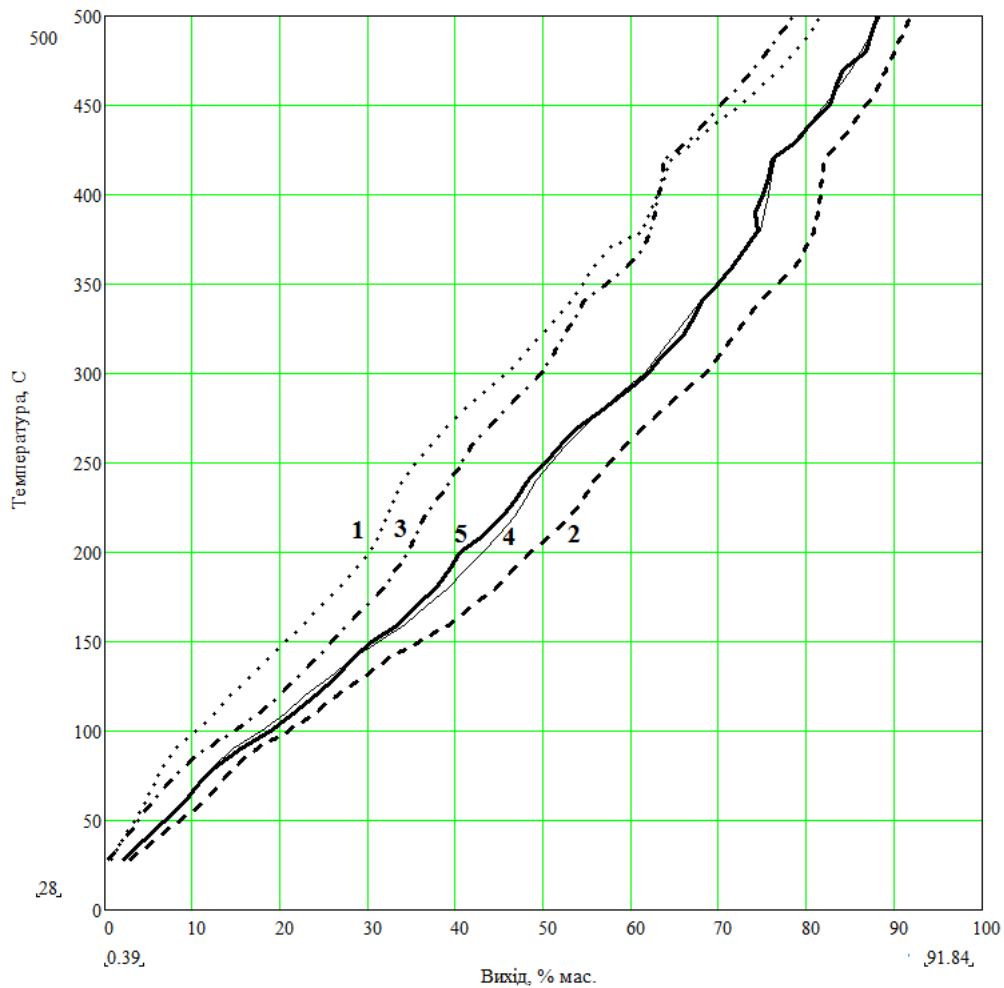
Оптимізація суміші ЗУН 03.16:СУН 03.16:СРС Blend 03.16 виявила, що максимум відхилення розрахункової швидкості кипіння трикомпонентної нафтової суміші від адитивних значень спостерігається у співвідношенні компонентів 42:19:39, а мінімальне відхилення – у співвідношенні 6:26:68 (рис.5.18).

Оскільки за результатами кластерного аналізу (рис.5.3) найбільш віддаленими за властивостями виявились ЗУН 03.16 та СРС Blend 03.16, у процесі змішування нафту-інтенсифікатор ЗУН 03.16 (потенціал інтенсивності кипіння 0,333) додавали до базової нафти СРС Blend 03.16 (потенціал інтенсивності кипіння 0,640). Утворена суміш (розрахунковий потенціал інтенсивності кипіння якої склав 0,505) додавалась у необхідній кількості до нафти СУН 03.16 ( $\varphi(ІК) = 1,126$ ).

Результати співставлення кривих ІТК вихідної нафти і сумішей у визначених співвідношеннях представлено на рис. 5.19.



a)



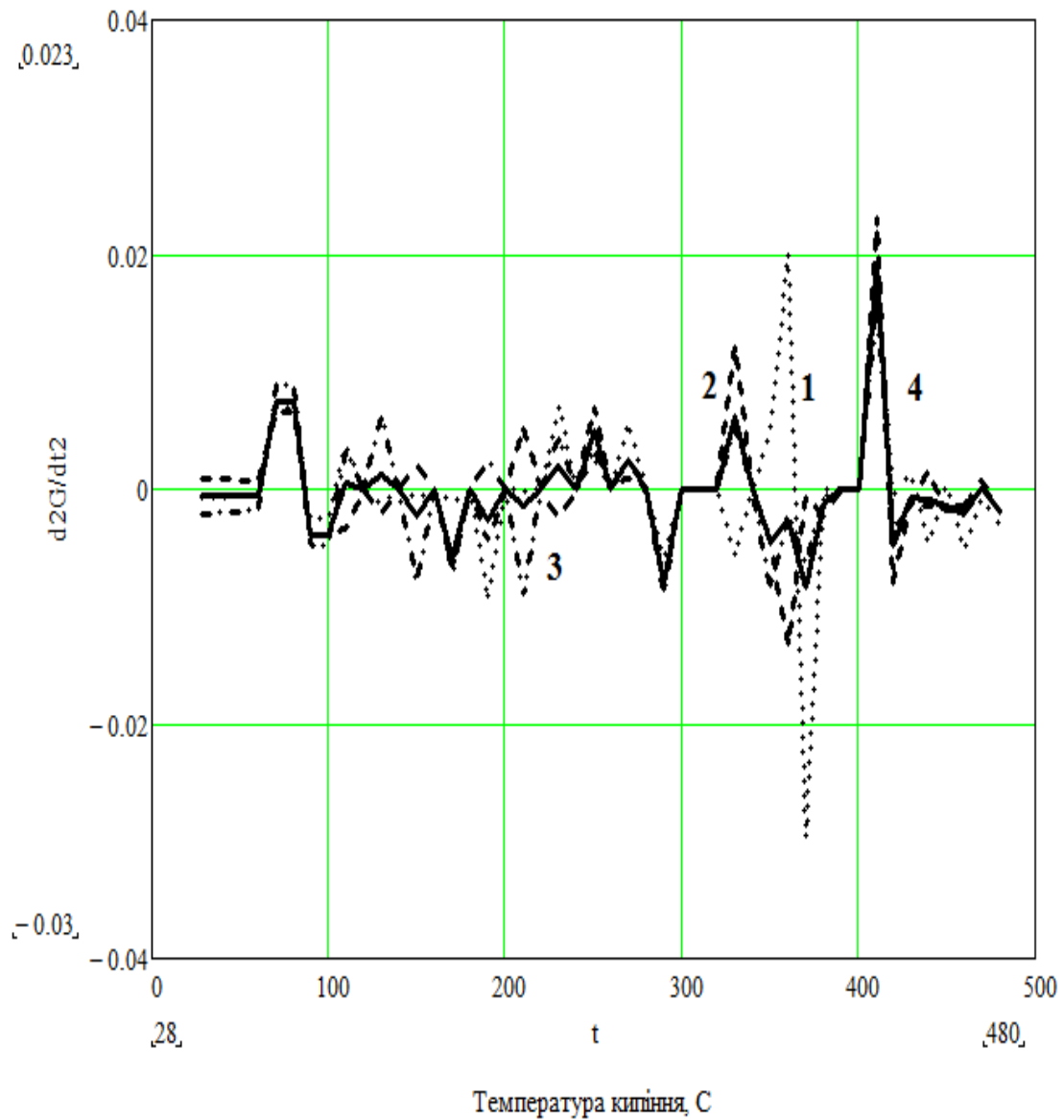
б)

Рисунок 5.19 – Співставлення кривих ІТК: 1– ЗУН 03.16; 2 – СУН 03.16; 3 – СРС Blend 03.16; 4 – суміші у співвідношенні ЗУН 03.16 : СУН 03.16 : СРС Blend 03.16: а) 42:19:39; б) 6:26:68, експеримент; 5 – суміші у співвідношенні ЗУН 03.16:СУН 03.16:СРС Blend 03.16, як 42:19:39 за адитивністю.

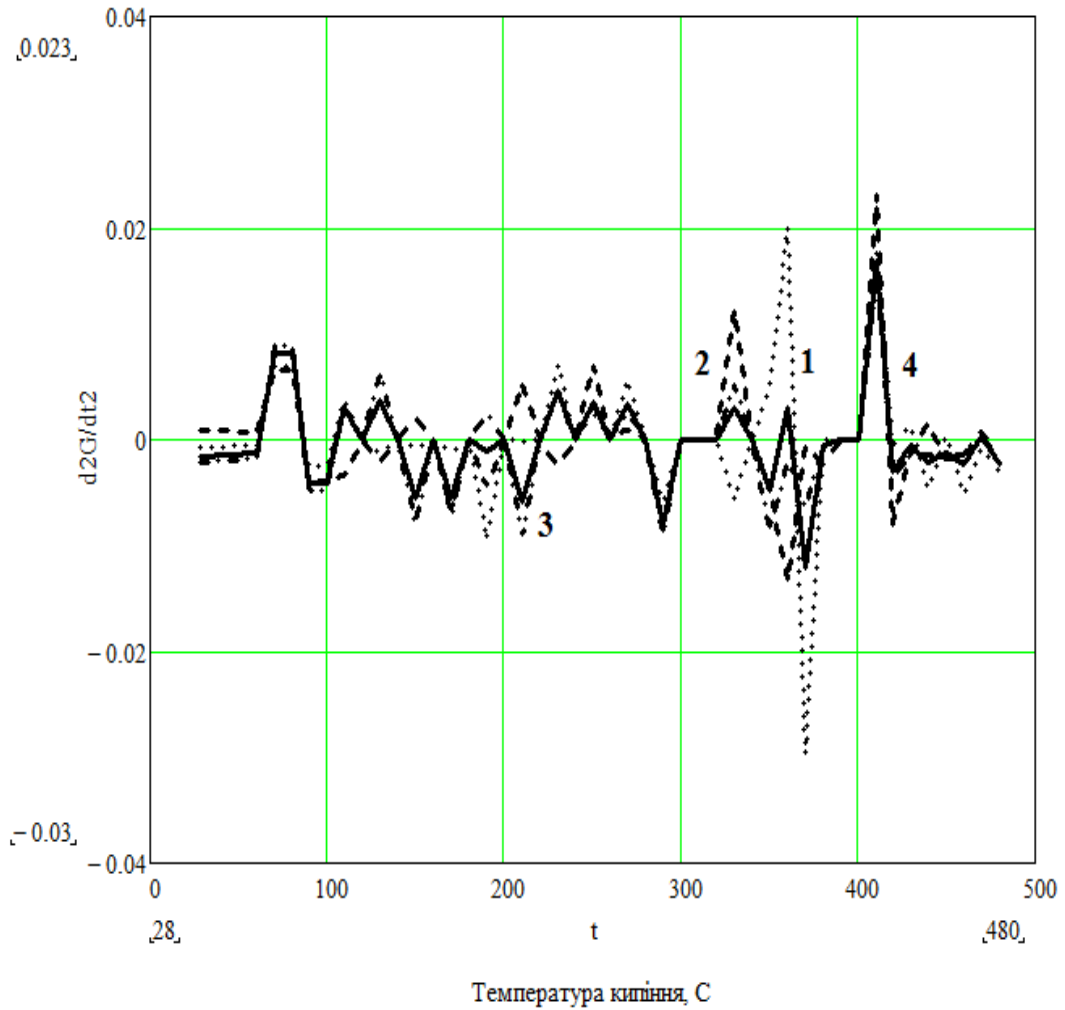
У процесі перегонки трикомпонентної суміші у розрахованому співвідношенні 42:19:39 вихід газової фракції зріс на 2,6 % об. вище адитивного. Вихід газової фракції при перегонці суміші у співвідношенні (6:26:68) зменшився на 1,9%. об. відносно адитивного.

Поведінка піків інтенсивності кипіння суміші трикомпонентної суміші ЗУН 03.16 : СУН:03.16 : СРС:Blend 03.16 зі співвідношенням компонентів нафти як 42:19:39 (рис. 5.20 (а) в інтервалі температур від 100 до 240 –

стабільна, що достатньо для рівномірного кипіння. Регулювання складу нафтової суміші оптимізацією кількості та порядку змішування її компонентів дозволило отримати підвищений вихід газової фракції. Коливання інтенсивності кипіння на рис.5.20 (б) у співвідношенні ЗУН 03.16:СУН 03.16:СРС Blend 03.16 як 6:26:68 свідчать про підвищену і нерівномірну швидкість кипіння – вихід газової фракції нижче адитивного значення.



a)



б)

Рисунок 5.20 – Зміна інтенсивності кипіння: 1 – ЗУН 03.16; 2 – СУН 03.16; 3 – CPC Blend 09.16; 4 – оптимізованої трикомпонентної суміші у співвідношенні ЗУН 03.16:СУН 03.16:CPC Blend 03.16, як а) 42:19:39; б) 6:26:68

Розрахунок результату змішування трьох нафт: СУН 03.16, СУН 09.15 та CPC Blend 09.15, які виявили найбільшу розбіжність за властивостями (найближче розташовані кластери (рис. 5.3) взагалі, не виявив оптимального співвідношення, яке б дало можливість отримати підвищену кількість газової фракції під час перегонки даної нафтової суміші – максимум відсутній. Візуалізацію результату знаходження оптимуму представлено на рис. 5.21.

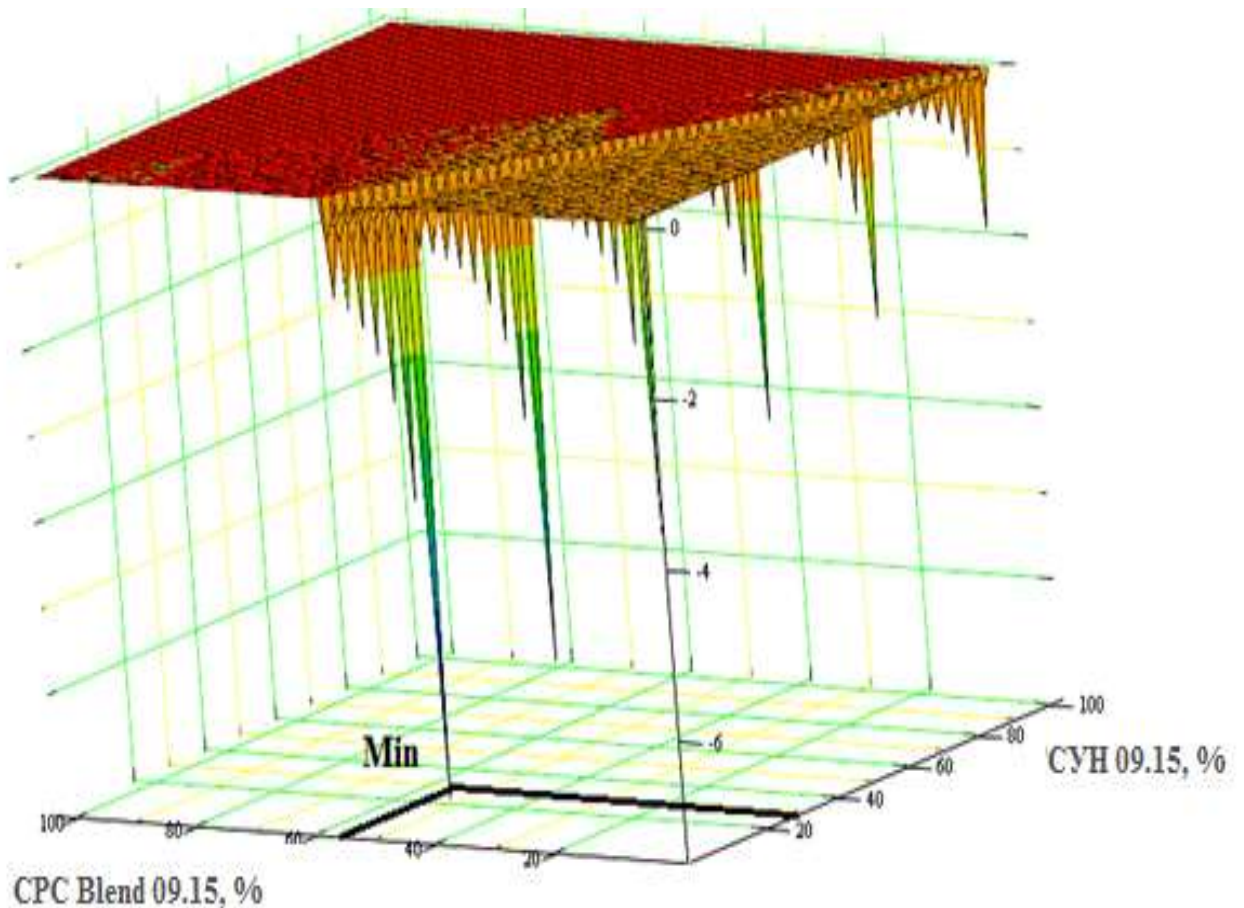
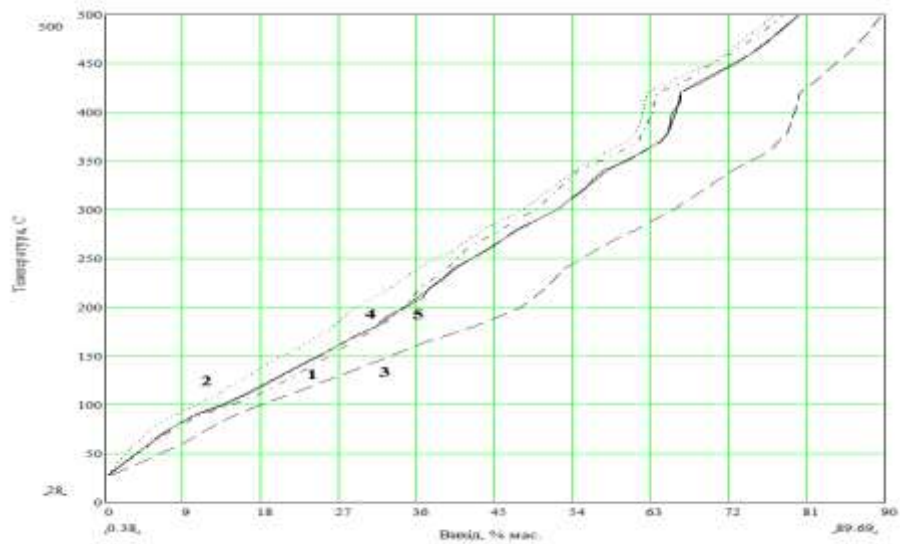


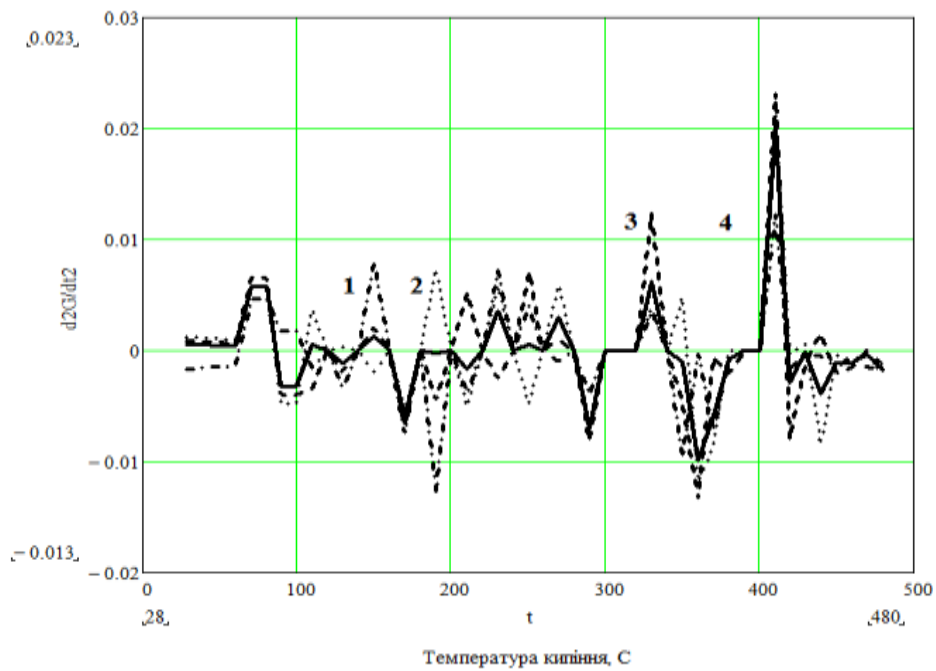
Рисунок 5.21 – Графічна інтерпретація відхилення розрахункової швидкості кипіння трикомпонентної нафтової суміші від адитивних значень та визначення оптимального складу суміші СУН 03.16, СУН 09.15 та CPC Blend 09.15

Графічний результат розрахунку демонструє, що майже у будь-якому співвідношенні змішування визначених нафт, спостерігаються 6 локальних мінімумів. Суміш готували у співвідношенні: CPC Blend 09.15:СУН 09.15:СУН 03.16 як 57:25:18 (найбільший мінімум графіку рис. 5.21).

Результати розгонки суміші із зазначених зразків нафти у вигляді кривих ІТК, інтенсивності кипіння представлені на рис. 5.22 а), б).



а)



б)

Рисунок 5.22 – Зміна інтенсивності кипіння: 1 – СРС Blend 09.15; 2 – СУН 09.15; 3 – СУН 03.16; 4 – суміші у співвідношенні СРС Blend 09.15:СУН 09.15:СУН 03.16 як 57:25:18, експеримент; 5 – суміші у співвідношенні СРС Blend 09.15:СУН 09.15:СУН 03.16 як 57:25:18, розрахованих за адитивністю, 6 – оптимізована суміш у співвідношенні СРС Blend 09.15:СУН 09.15:СУН 03.16 як 57:25:18



Криві істинних температур кипіння суміші обраних нафт, як свідчать графіки рис.5.22 (а), розраховані за правилом адитивності (5) та експериментальна (4) практично повністю співпали, і як наслідок, вихід газової фракції не перевищив розрахованого. Поведінка графіків інтенсивності кипіння на температурному інтервалі газової фракції рис.5.22 (б) також повторили позитивні та негативні піки другої похідної. Результуючий факт – зменшення виходу цільової фракції нижче адитивного на 0,4 %.

Таким чином, використання розробленого програмного продукту як засобу імітаційного моделювання процесу атмосферної перегонки запропонованих зразків нафти дозволило продемонструвати позитивний вплив добавки інтенсифікаторів в вихідну нафту, а саме збільшення виходу фракції 140 – 240 °С, і пояснило регулювання колоїдно-дисперсних властивостей перерозподілом вуглеводнів між фракціями та підтвердило правомірність підбору, як кількісного, так і якісного компонентів нафтової суміші, за результатами кластерного аналізу та роботи комп'ютерної програми.

Такий підхід до дослідження нафтових сумішей дозволив не тільки кількісно оцінити потенційний вміст вузьких фракцій, а й визначити відносний їх розподіл в сировині по температурній шкалі. Графіки інтенсивності кипіння в сукупності з кривою ІТК можна розглядати як паспорт фракційного складу нафтової сировини. Аналіз і розрахунки дозволили також рекомендувати оптимальні температури або температурні інтервали розподілу сировини на більш вигідні та доцільні цільові продукти. У процесі падіння інтенсивності кипіння нижче нульової лінії фракціонувати сировину легше, а під час бурхливого кипіння для розподілу буде потрібно більше теоретичних тарілок і вище значення флегмового числа.

За результатами розрахунків та експериментів, можна зробити висновок, що зміна виходу вузької фракції пов'язана зі змінами фазової рівноваги системи. Під час аналізу фракційного складу нафтових сумішей необхідно оперувати не індивідуальними вуглеводнями, а вузькими фракціями, так як

виділити індивідуальні вуглеводні із суміші практично неможливо. У вузьку фракцію нафти потрапляють не тільки вуглеводні, температури кипіння яких відповідають інтервалу википання фракції. В ній завжди містяться в певній кількості як більш легкокиплячі, так і більш висококиплячі вуглеводні. Відповідно, завжди має місце налягання кінця кипіння легшою фракції і початку кипіння важчої фракції. Ширина налягання визначається не тільки складом сировини, а і параметрами ректифікації: температурою, тиском, числом теоретичних ступенів контакту, флегмовим і паровим числом.

Якщо додана нафта-інтенсифікатор до базового компоненту сировини збільшує відносний вміст вузької фракції, то в процесі перегонки частина «надлишку» цієї фракції перерозподіляється в сусідні. Відповідно, у процесі зменшення питомого вмісту вузької фракції в суміші, її фактичний вихід збільшиться через сусідні фракції. Збільшення частки вуглеводнів в гіпотетичному компоненті (вузької фракції) призводить до збільшення парціального тиску цих вуглеводнів в суміші. Так як технологічний режим перегонки не змінюється (тиск і температура залишаються постійними), відповідно до закону Дальтона, парціальний тиск суміжних вуглеводневих компонентів в суміші знижуються для підтримки стану рівноваги. Система саморегулюється, в результаті вихід вузької фракції зменшується, а сусідніх з нею фракцій збільшується, що добре видно на представлених рисунках кривих ІК. Таким чином, збільшення або зниження виходу вузьких фракцій суміші з декількох компонентів, відбувається в тих місцях, в яких створюється відповідно знижений або підвищений питомий вміст вуглеводнів.

У процесі раціонального оптимального вибору співвідношення компонентів під час перегонки сумішевої сировини, можна домогтися збільшення виходу цільових фракцій через інтенсифікацію процесів випаровування. Можна також зменшити витрати на розподіл граничних цільових фракцій.

Представлені в даному розділі залежності ІК можна легко визначати для будь-якої сировини на основі кривих разгонки з ректифікацією.

Рекомендовано використання графіків ІК в якості аналітичного інструменту для оперативного оцінювання можливостей спільної переробки визначених вуглеводневих ресурсів.

Експериментальна перевірка розрахунків підтвердила правомірність попередніх висновків щодо оптимального кількісного співвідношення на основі кластеного аналізу, представлення фракційного складу нафти кривими інтенсивності кипіння та обробки їх створеним програмним продуктом. Крім того, розподіл ключових компонентів в процесі перегонки між парою і рідиною не підпорядковуються правилу адитивності і залежить від фракційного складу суміші і технологічних параметрів її перегонки.

#### Висновки до розділу 5

1. Проведено комплексний аналіз фізико-хімічних характеристик нафтових дисперсних систем, який дозволив виявити взаємозв'язки між ними, обробити дані і наочно представити більш компактно результати. Застосування методів моделювання, кластерного та факторного аналізів для дослідження зразків нафти мають важливе наукове значення і практичну цінність у вдосконаленні технологій переробки нафти.

2. На основі аналізу фізико-хімічних показників нафти зразки згруповані в кластери за ознакою подібності, яку оцінювали максимальним значенням дистанції зв'язку – 1,3 для дво- та трикомпонентних нафтових сумішей.

3. Для одержання оптимальних багатокомпонентних сумішей визначали другі похідні кривих ІТК кожного дослідного зразку нафти, що дозволило кількісно оцінити потенційний вміст вузьких фракцій та визначити відносний їх розподіл в сировині по температурній шкалі.

4. Для визначення оптимального складу сумішевої сировини, порядку змішування та оптимального кількісного співвідношення на основі

представлення фракційного складу нафти кривими інтенсивності кипіння застосували графоаналітичний метод та розроблений програмний продукт. Сформовані та досліджені дво- та трикомпонентні нафтові суміші.

5. Експериментально підтверджено підвищення виходу газової фракції на 3,5 % у оптимальній двокомпонентній нафтовій суміші і на 2,6 % в трикомпонентній відносно адитивно розрахованих.

6. Показано, що у процесі формування нафтових сумішей у розрахованих неоптимальних співвідношеннях, які відповідали мінімуму виходу фракції 140 – 240 °С, фіксувалось зниження виходу цієї фракції на 1,8 %, 2,8 % у двокомпонентних на 1,9 %, 0,4% у трикомпонентних дослідних сумішах.

Результати роботи, описані в розділі 5, опубліковані в фахових і наукометричних виданнях [381, 379, 391, 392, 393], отримано авторське право на твір [323, 394] та доповідались на міжнародних конференціях [395, 396, 397, 398].

## ВПЛИВ ПРИСАДКИ РОСЛИНОГО ПОХОДЖЕННЯ НА АГРЕГАТИВНУ СТІЙКІСТЬ НАФТИ

За певних умов нафта, яка схильна до седиментації, середньо-і грубо дисперсна система, переходить в нестійкий стан. Відбувається розшарування, руйнування системи в результаті формування агрегатів, що представляють собою осади або спливаючі утворення.

Сучасні вимоги до реагентів, призначених для попередження осадоутворення, включають і показник їх універсальності. Як показує світовий і вітчизняний досвід одним з перспективних шляхів підвищення ефективності попередження відкладів є застосування композиційних складів. Однак розроблення таких реагентів ведеться, в основному, емпірично, апробацією на вузькому колі об'єктів без урахування фізико-хімічних явищ, які протікають в системі реагент-нафтопродукт. Відсутня методологія підбору речовин в композиції. Рішення проблеми ускладнюється тим, що ці процеси є гетерофазними і нерівноважними. Крім того, до недоліків більшості інгібіторів, що використовуються можна віднести: високу вартість; присутність в складі токсичних компонентів; нестабільність ефекту на широкому колі нафтопродуктів.

Набуває актуальності використання нетоксичних інгібіторів агрегативної стійкості нафтових систем з сировини рослинного походження для попередження утворення і розчинення вже утворених асфальто-смоло-парафіністих відкладів. Реагенти рослинного походження являють собою значний ресурс для регулювання структурно-механічних характеристик високиплячих нафтопродуктів, актуальність використання яких обумовлена їх відновлюванністю, невисокою вартістю, екологічною безпекою та можливістю залучення до складу вуглеводневої системи з можливістю безпроблемного спільного їх використання.

За висновками авторів [399, 400], для зміщення міжфазної рівноваги в нафтовій дисперсній системі в бік рідини необхідно зменшити відношення активностей твердої фази до рідкої. Для цього доцільно ввести в систему речовини, які мають значно менший, ніж у вуглеводнів, параметр розчинності. Такими речовинами виявились дигліцериди жирних кислот [401]. Порівняння їх параметрів розчинності із параметрами розчинності вуглеводнів наведене в табл. 6.1

Таблиця 6.1 – Порівняння параметрів розчинності н-алканів та дигліцеридів жирних кислот

Хімічна формула або назва речовини	Параметр розчинності компонента, (кДж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	
	у рідкій фазі	у твердій фазі
н-С <sub>18</sub> Н <sub>38</sub>	16,311	28,54
н-С <sub>22</sub> Н <sub>46</sub>	16,554	30,908
н-С <sub>30</sub> Н <sub>62</sub>	16,93	34,566
н-С <sub>40</sub> Н <sub>82</sub>	17,278	37,96
Дигліцерид олеїнової кислоти		
Дигліцерид лінолевої кислоти		
Дигліцерид ліноленової кислоти		
Дигліцерид рицинолевої кислоти		

### 6.1 Ефективність дії присадки на агрегативну стійкість нафти

Присадку синтезували за методикою, описаної у розділі 2.3. Компонентний склад синтезованої присадки визначали методом газової хроматографії (розділ 2.4). Результати аналізу кількісного складу кислотних залишків синтезованої присадки представлені на рис. 6.1.

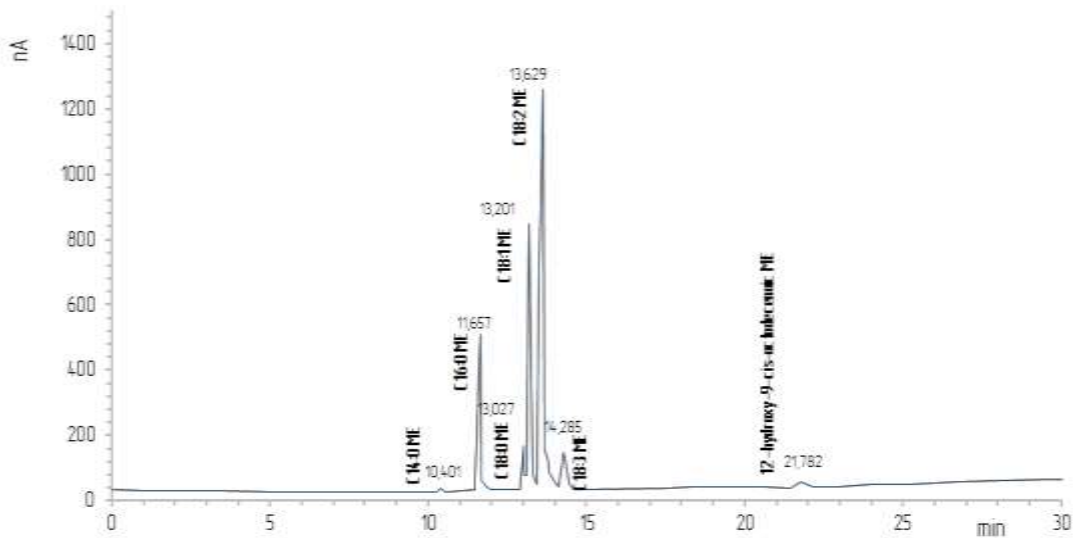


Рисунок 6.1 – Хроматограма синтезованої присадки

Розшифрування наведеної вище хроматограми наведено на рис. 6.2

Пик #	Вр.Уд. [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь	Площадь	Имя Соединения
1	0.000		0.000	0.000	0.000	C4:0
2	0.000		0.000	0.000	0.000	C6:0
3	0.000		0.000	0.000	0.000	C8:0
4	0.000		0.000	0.000	0.000	C10:0
5	0.000		0.000	0.000	0.000	C10:1
6	0.000		0.000	0.000	0.000	C12:0
7	10.401	PB	0.035	0.154	0.051	C14:0
8	11.657	PB S	0.052	28.408	9.420	C16:0
9	0.000		0.000	0.000	0.000	C16:1
10	0.000		0.000	0.000	0.000	C17:0
11	13.027	PV S	0.076	12.774	4.236	C18:0
12	13.201	VV S	0.088	85.137	28.230	C18:1
13	13.629	VB S	0.104	153.322	50.840	C18:2
14	14.285	VB X	0.110	15.932	5.283	C18:3
15	0.000		0.000	0.000	0.000	C20:0
16	0.000		0.000	0.000	0.000	C20:1
17	0.000		0.000	0.000	0.000	C20:5
18	0.000		0.000	0.000	0.000	C22:0
19	0.000		0.000	0.000	0.000	C22:1
Пик #	Вр.Уд. [мин]	Тип	Ширина [мин]	Площадь	Площадь	Имя Соединения
20	21.782	MM	0.006	5.854	1.941	
21	0.000		0.000	0.000	0.000	C22:6
22	0.000		0.000	0.000	0.000	C24:0

Рисунок 6.2 – Результати розшифрування хроматограми синтезованої присадки

За результатами хроматографічного аналізу синтезованої присадки встановлено вміст діацилгліцеридів (у сполуках виду CX:Y (табл.6.2) X – кількість атомів карбону у кислотному залишку, Y – кількість кратних

зв'язків у залишку): пальмітинової (C16:0) – 9,42%, стеаринової (C18:0) – 4,236%, олеїнової (C18:1) – 28,23%, лінолевої (C18:2)– 50,84%, ліноленової (C18:3) – 5,283% кислот, решта рицинолевої (12-гідроксі-9-цис-октадеценаної кислоти) – 1,941% та домішки дигліцеридів міристинової кислоти (C14:0) – 0,051%.

Синтезована присадка виявилася в'язкою рідиною жовтого кольору. Фізико-хімічна характеристика присадки наведена в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Фізико-хімічна характеристика присадки

Назва показника	Значення
Густина при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	933,3
В'язкість умовна при 40°C	8,89
В'язкість умовна при 100°C	1,96
Індекс в'язкості	167
Середня молекулярна маса, кг/кмоль	625,7
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	105
Температура застигання, °C	мінус 6

За методикою (розділ 2.4.1) експериментально перевірили дію синтезованої присадки на агрегативну стійкість нафти типу CPC Blend 03.16 в порівнянні з ефективністю промислових видів присадок (табл. 2.6). Результати впливу присадок оцінювали за зміною середнього діаметра часток дисперсної фази.

Ефективність дії присадок на агрегативну стійкість нафти представлено на рис. 6.3, 6.4.

Визначення середнього діаметра дисперсних часток в верхньому і нижньому шарах нафтових зразків після центрифугування (рис. 6.3) показало, що дія присадок проявляється у запобіганні об'єднання часток і збільшенню їх діаметру, відповідно. Це видно по зміні середнього діаметру часток у нижньому важкому шарі центрифугату у зразках з присадками. У чистій нафти



під дією відцентрової сили середній розмір часток дисперсної фази перевищує 225 нм.

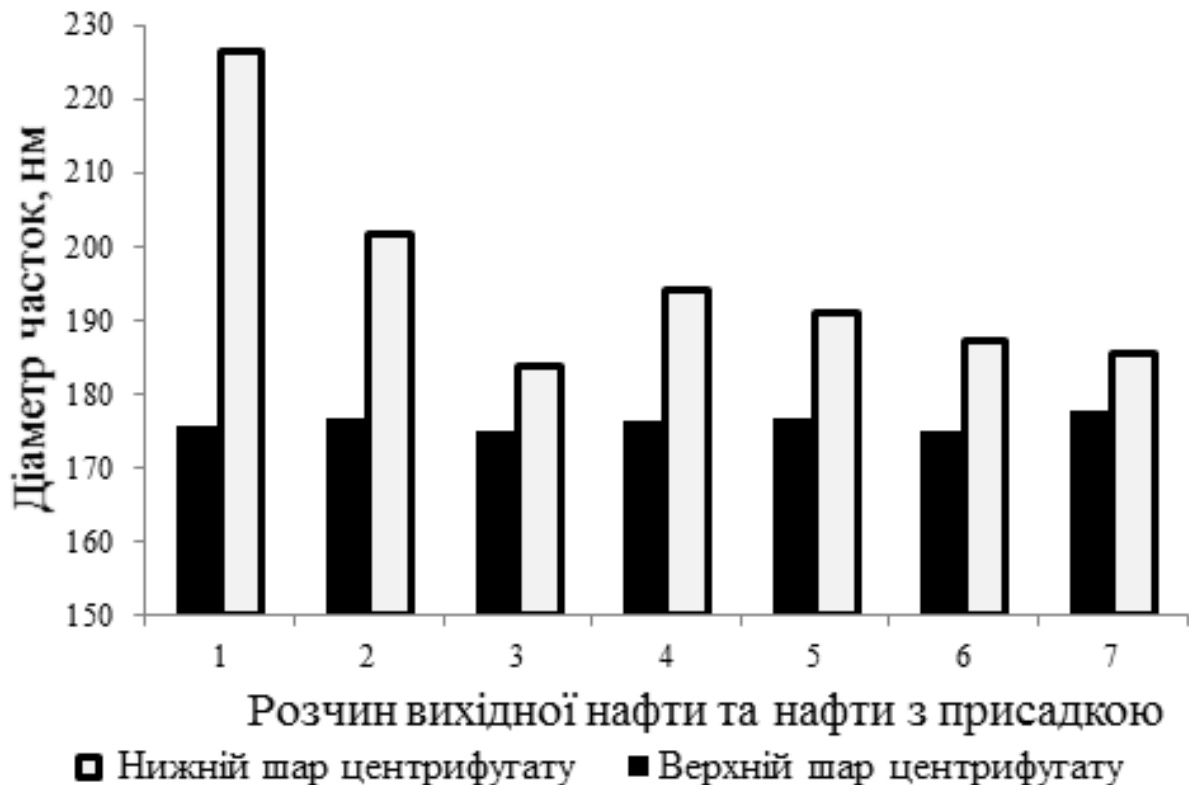


Рисунок 6.3 – Значення діаметра дисперсних часток у верхньому і нижньому шарах центрифугату зразків розчину нафти, нм: 1 – вихідна нафта; нафта з добавкою діацилгліцеридів: 2 – 0,07%; 3 – 0,09%; 4 – 0,12%; промислових присадок: 5 – 0,07% Pachem P – 505; 6 – 0,07% Pachem P – 501; 7–0,1% Pachem PS – 603/X

У процесі додавання присадок різниця діаметрів у верхньому та нижньому шарах незначна і найменший показник досягається під час використання 0,09% об. діацилгліцеридів.

Залежність зміни середнього розміру дисперсних часток в нижньому шарі центрифугату має повну кореляцію зі зміною фактора стійкості – від 0,344 для чистої нафти до 0,692 з тією ж концентрацією синтезованої присадки (рис.6.4).

Ефективність дії присадки рослинного походження відповідає результативності відомих апробованих промислових присадок.

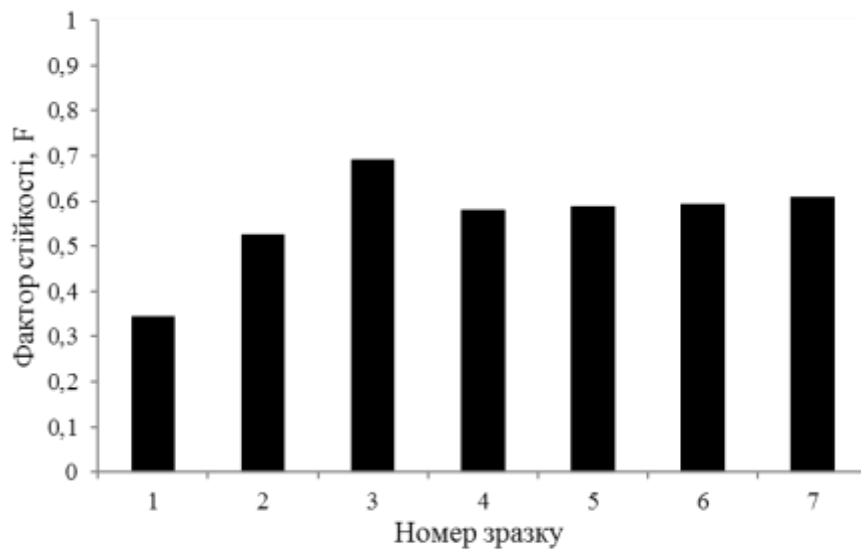


Рисунок 6.4 – Значення фактора стійкості дослідних зразків нафти: 1 – вихідна нафта; нафта з добавкою діацилгліцеридів: 2 – 0,07%; 3 – 0,09%; 4 – 0,12%; промислових присадок: 5 – 0,07% Pachem P – 505; 6 – 0,07%; Pachem P – 501; 7 – 0,1% Pachem PS – 603/X

Спектральний аналіз зразків нафти (рис.6.5) показав наявність парафінових структур нормальної та ізо- будови, присутність довгих парафінових ланцюгів (смуги поглинання 1462, 1377, 727  $\text{cm}^{-1}$ ). Відзначено наявність ароматичних структур (смуги поглинання 1605, 1032, 810, 873  $\text{cm}^{-1}$ ).

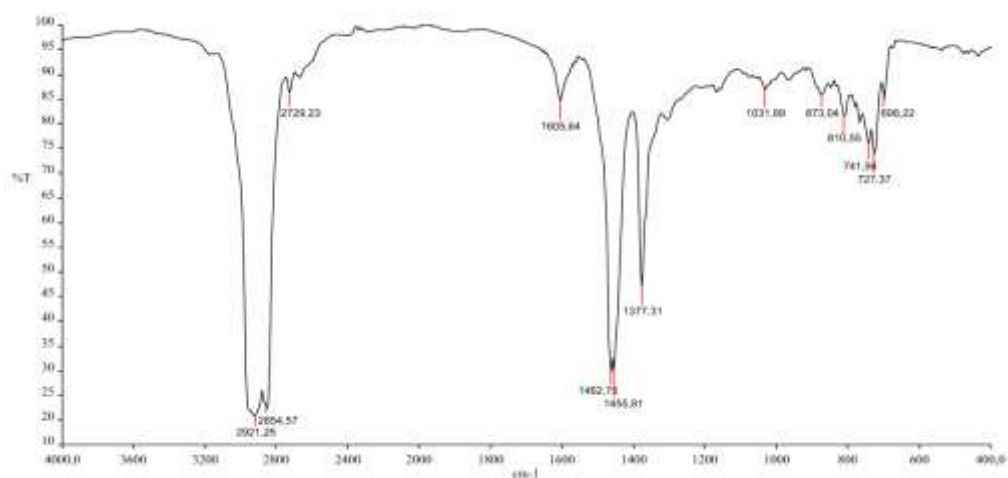


Рисунок 6.5 – ІЧ спектр вихідної нафти

Смуги поглинання 742, 810, 873, 1032  $\text{cm}^{-1}$  свідчать про наявність в нафті конденсованих бі-, три- та поліциклічних ароматичних структур. Карбонільна група С-О відсутня, нафта не окислена. Присутня сульфооксидна група (SO) по смузі поглинання 1030  $\text{cm}^{-1}$ .

Сильний пік ІЧ спектру діацилгліцеридів (рис.6.6) спостерігається в області 2850-2950  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про наявність аліфатичних СН- зв'язків. Група піків 1715-1750  $\text{cm}^{-1}$  відноситься до валентних коливань карбонільних груп суміші ефірів аліфатичних карбонових кислот.

Спостерігаються смуги коливання гліцеридних груп ОН в області 3417  $\text{cm}^{-1}$ . Смуги коливань СОО – (1463,77; 1417,10 і 1378  $\text{cm}^{-1}$ ), підтверджують наявність складних ефірів (1167,94; 1117,35  $\text{cm}^{-1}$ ) і відповідають деформаційним коливанням С – Н (723, 620  $\text{cm}^{-1}$ ). Наявність нових хімічних сполук не фіксується.

ІЧ спектр нафти з добавкою 0,09 % об. синтезованої присадки наведено на рис. 6.7.

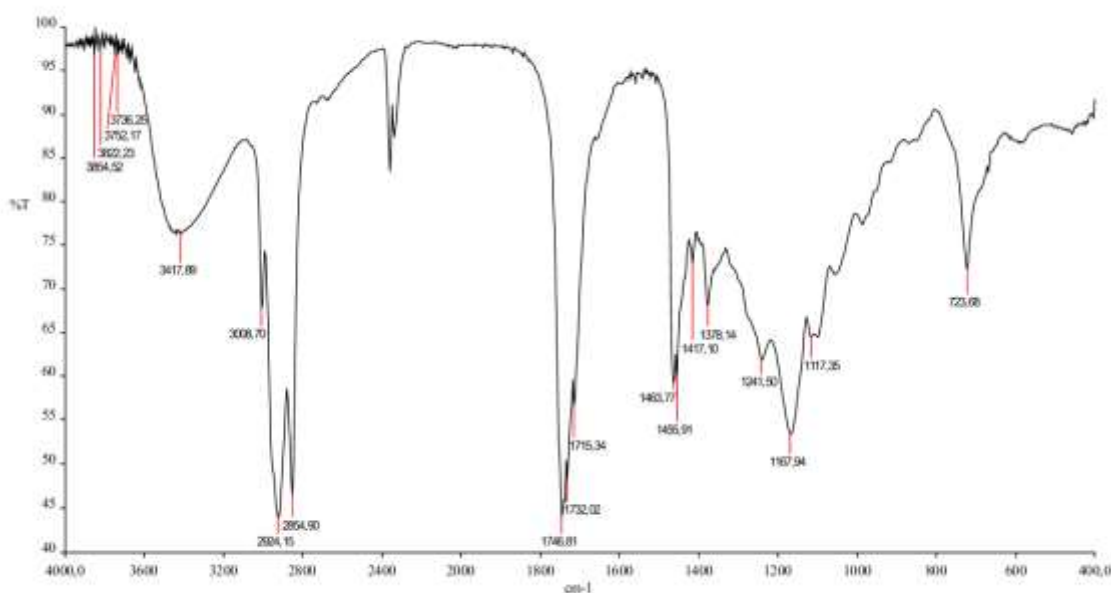


Рисунок 6.6 – ІЧ спектр синтезованої присадки

ІЧ спектри промислових присадок Pachen P – 505 і Pachen P – 501 ідентичні (рис. 6.8, 6.9). У даних зразках містяться ароматична і алкільна групи, ефіри карбонових кислот, а також вільні карбонові кислоти, що

підтверджується наявністю піку  $1697\text{ cm}^{-1}$ .

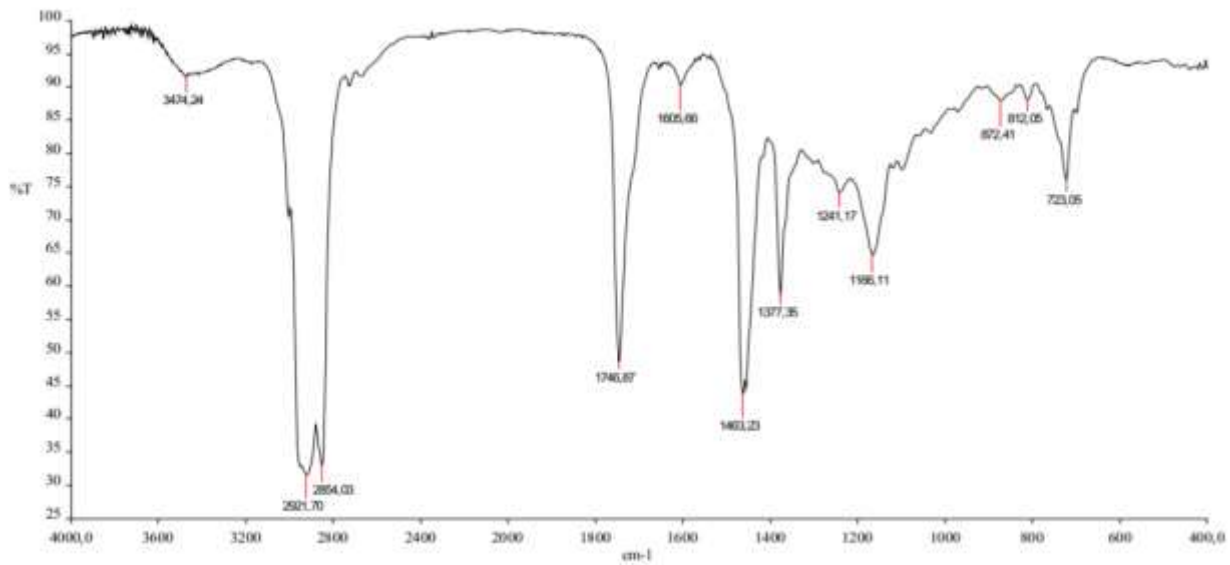


Рисунок 6.7 – ІЧ спектр нафти з добавкою 0,09 % об. синтезованої присадки

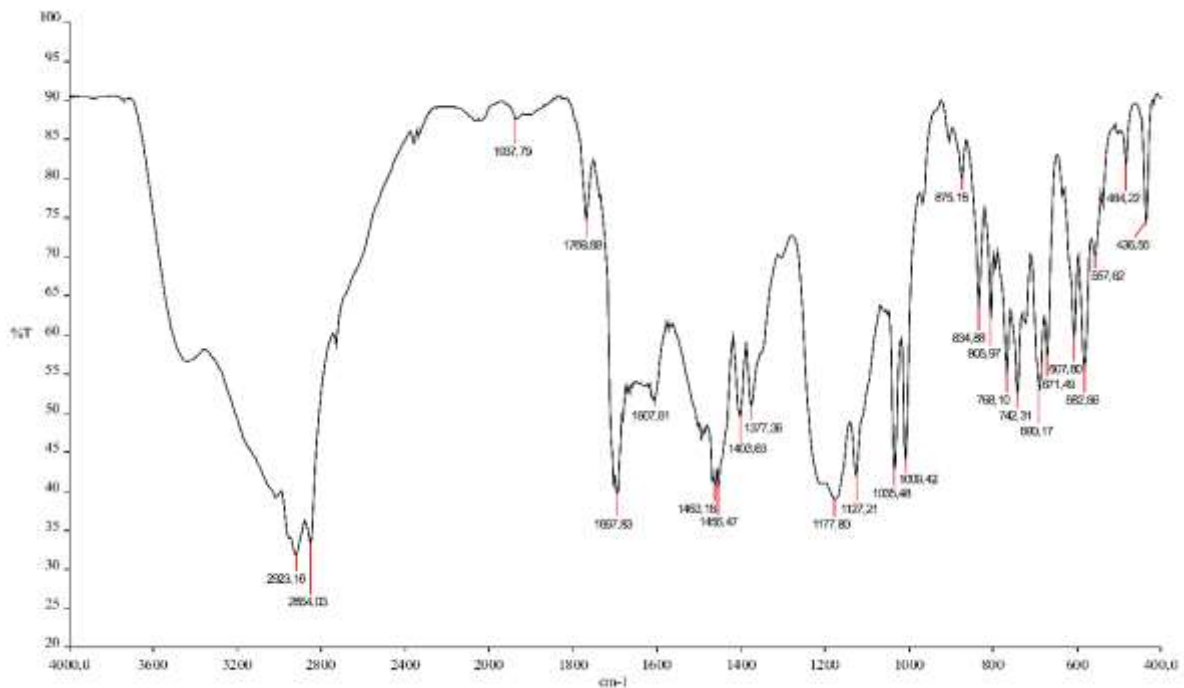


Рисунок 6.8 – ІЧ спектр промислової присадки Rachen P – 505

Спектральний аналіз промислової присадки Rachen PS – 603X (рис.6.10) відрізняється підвищеним вмістом ароматичної та алкільної груп, практично відсутні карбонові кислоти

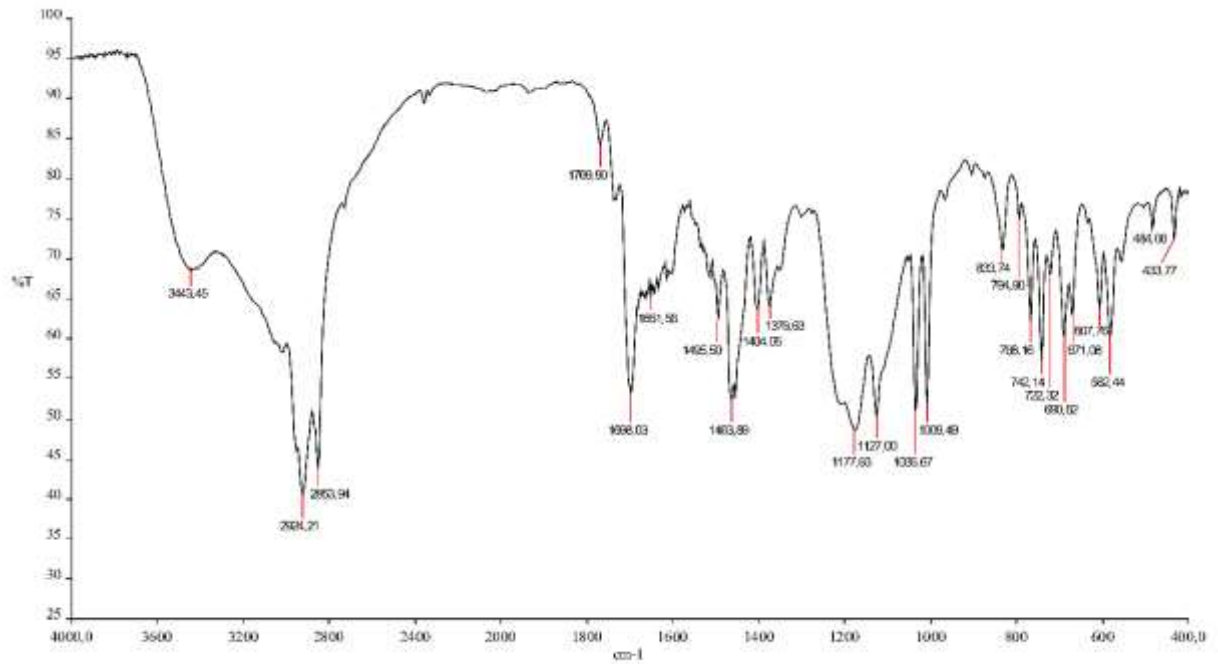


Рисунок 6.9 – ІЧ спектр присадки RacheM P – 501

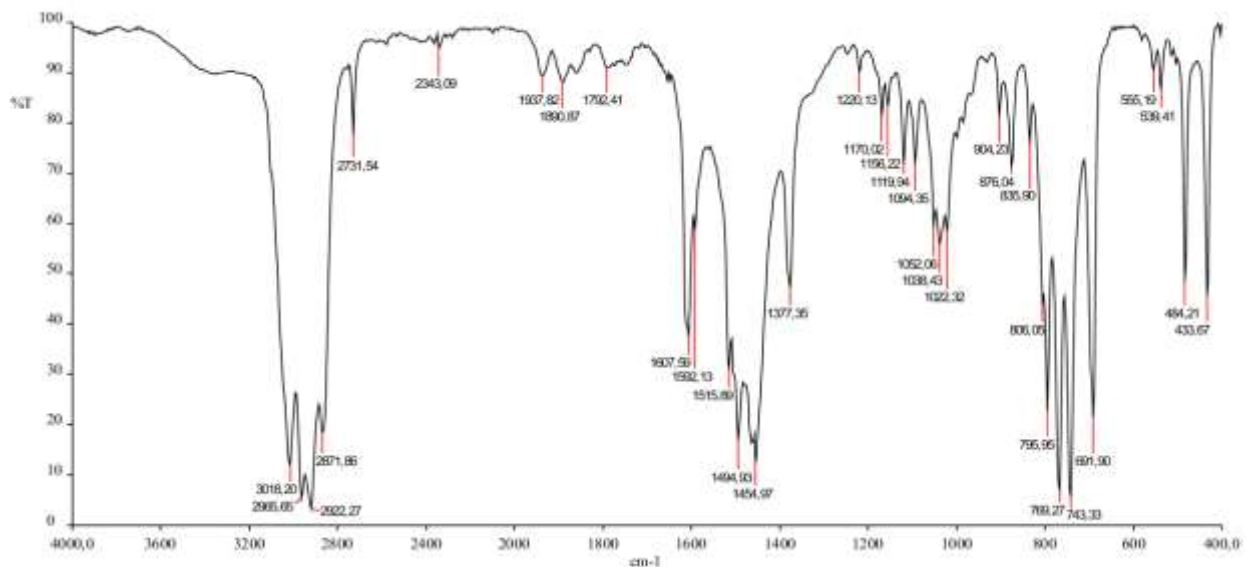


Рисунок 6.10 – ІЧ спектр присадки RacheM PS – 603X

Для кількісного аналізу ІЧ спектрів поглинання нафти (методика в розділі 2.4, формули 2.1 – 2.3) встановили: ступінь розгалуженості парафінів  $S_p$ ; співвідношення ароматичних вуглеводнів до нормального парафіну  $S_{ap}$ , а також до розгалужених парафінових вуглеводнів – аліфатичність системи  $S_{ал}$ . Для цього використовували смуги поглинання:  $1605 \text{ cm}^{-1}$ , що характеризують

наявність ароматичних структур в нафті, 727 і 1377  $\text{cm}^{-1}$ , смуги поглинання характерні для нерозгалужених і розгалужених парафінових структур [402]. Результати висвітлено в табл. 6.3.

Спектральні коефіцієнти показали, що нафта характеризується невисоким значенням коефіцієнта аліфатичності (5,20), високим розгалуженням аліфатичних структур (2,06) і підвищеним вмістом ароматичних структур (0,59). У процесі додавання присадок всіх розглянутих типів знижується значення коефіцієнта ароматичності, крім дії присадки RACHEM PS – 603X (0,65), в якій переважає ароматична група, тим самим збільшуючи коефіцієнт ароматичності.

Дія присадки рослинного походження нейтральна по відношенню до ароматичної складової нафти (0,57 і 0,53).

Таблиця 6.3 – Результати кількісного аналізу ІЧ спектрів поглинання дослідних зразків

Зразок нафти	$C_p$	$C_{ар}$	$C_{ал}$
Чиста нафта	2,06	0,59	5,20
Нафта + 0,07% RACHEM P – 505	2,49	0,56	6,17
Нафта + 0,07% RACHEM P – 501	1,86	0,57	5,00
Нафта + 0,1% RACHEM PS – 603X	2,22	0,65	4,96
Нафта + 0,07% синтезованої присадки	1,94	0,57	6,17
Нефть + 0,09% синтезованої присадки	2,61	0,53	6,44

Під час введення діацилгліцеридів в кількості 0,09% об. збільшився ступінь аліфатичного на 1,24 одиниць, в той час, як промислова присадка типу RACHEM P – 501 знизилася цей показник на 0,2.

Проведений ІЧ аналіз дозволив якісно і кількісно охарактеризувати структурні фрагменти дослідних зразків нафти. Спектральні коефіцієнти дозволили інтерпретувати зміни функціональних груп нафти під час додавання синтезованих присадок рослинного походження і присадок

промислового виробництва, які функціонально є інгібіторами парафіноутворення.

Моно- і дигліцериди виявилися солубілізаторами та структуруючими агентами, які беруть участь у формуванні на межі «дисперсійне середовище – дисперсна фаза» рівноважної нафтової системи. Стабілізувальна дія даної присадки полягає в адсорбції на поверхні парафінів його неполярних алкільних ланцюгів (до  $C_{17}$ ) з одночасним орієнтуванням полярних частин ( $-OH$ ) в дисперсійне середовище, що створює сили відштовхування між агрегатами і підтримують систему в стабільному стані.

Даний механізм підтверджується збільшенням розгалуженості фрагментів зразка нафти з 2,06 до 2,61 під час введення 0,09 % об. синтезованої присадки і підвищенням ступеня аліфатичності з 5,20 до 6,44 (табл. 6.3). Субстехіометричне співвідношення мінімальної кількості синтезованої присадки до 8,16 % об. парафінів в даній нафті є достатнім для попередження коагуляції частини парафінів, здатних формувати асфальто-смоло-парафінові відклади.

#### Висновки до розділу 6

1. Показана перспективність використання присадок-інгібіторів парафіноутворення з рослинної нетоксичної відновлюваної сировини.
2. Встановлено, що для регулювання міжфазної рівноваги в нафтовій дисперсійній системі доцільно вводити в систему речовини, які мають менший, ніж у вуглеводнів, параметр розчинності.
3. Встановлено, що дигліцериди кислотних залишків синтезованої присадки рослинного походження характеризуються параметром розчинності у двічі меншим порівняно з основними вуглеводнями нафти.

4. Методом газової хроматографії встановлений кількісний склад основних дигліцеридів ряду органічних кислот у синтезованій присадці рослинного походження.

5. Оптичними методами визначена оптимальна концентрація діацилгліцеридів у кількості 0,09% об. та підтверджено ефективність дії присадки на підвищення фактору стійкості нафти від 0,344 до 0,692.

6. Науково обґрунтований та експериментально доведений механізм стабілізуючої дії даної присадки, який полягає в адсорбції на поверхні парафінів його неполярних алкільних ланцюгів (до C<sub>17</sub>) з одночасним орієнтуванням полярних частин (–ОН) в дисперсійне середовище, що створює сили відштовхування між агрегатами. Ефективність інгібуючої дії синтезованої присадки відповідає рівню апробованих промислових присадок.

7. Аналіз ІЧ спектрів дослідних зразків показав, що використання присадок рослинного походження і промислових присадок та їх дія не супроводжується хімічною взаємодією з нафтовим дисперсним середовищем.

Результати роботи, описані в розділі 6, опубліковані в фахових і наукометричних виданнях [401, 403, 404], одержано авторське право на твір 405 та доповідались на міжнародних конференціях [406, 407, 408, 409, 410, 411].



## ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ ФЛОКУЛЯЦІЇ КАПІЛЯРНИМ МЕТОДОМ НА МОДЕЛЬНИХ ТА НАФТОВИХ СУМІШАХ

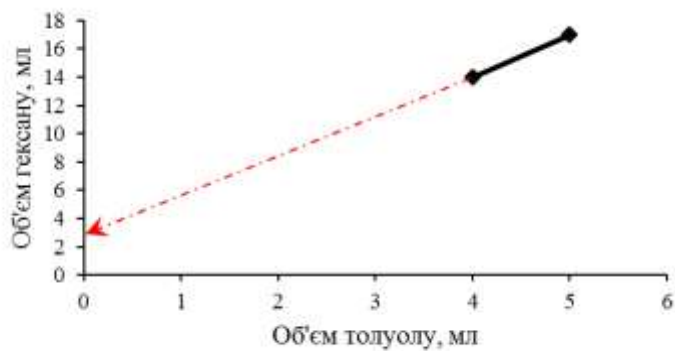
Структуру в нафті можуть утворювати, крім парафінів, найбільш високомолекулярні її компоненти – асфальтени. Асфальтеновмісні нафти являються ліофільними системами. Дисперсійна фаза цих систем представлена асфальтенами, дисперсійне середовище – смолами і рідкими вуглеводнями. Молекули асфальтенів схильні до асоціації з утворенням міцел – часток, характерних для колоїдних систем. Ці частки стабілізуються сольватними шарами, що складаються з ароматичних, нафтових вуглеводнів і смол.

Вивчення взаємозв'язку між вмістом і структурними особливостями нафтових високомолекулярних сполук (твердих парафінів, смол і асфальтенів), що викликають утворення осадів, проводили на модельних - одно-, дво- і трикомпонентних сумішах з дослідженням їх впливу на встановлення або порушення стабільності нафтової дисперсної системи.

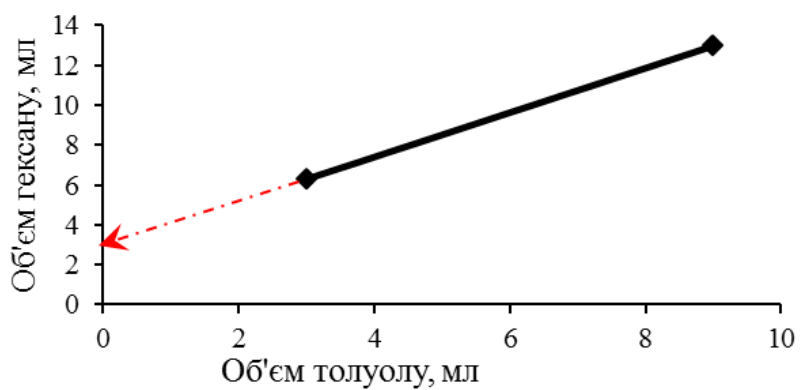
Модельні суміші готували за методикою 2.5.2

Результати визначення коефіцієнту флокуляції (формула 2.13) кожної смоло-парафінової суміші зведені до таблиці 7.1.

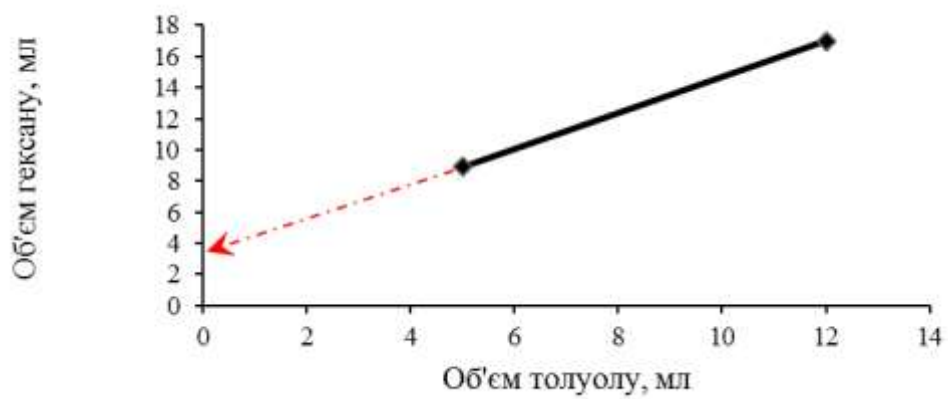
Нижче наведені графіки, згідно яких визначено коефіцієнт  $X_{\min}$  для двокомпонентних сумішей: рис. 7.1, 7.2 – з постійним вмістом парафінів і змінною кількістю смол, 7.3, 7.4 – з постійним вмістом парафінів і змінною кількістю асфальтенів, відповідно.



а)



б)



в)

Рисунок 7.1 – Графічне визначення кількості осаджувача (гексан) для модельних двокомпонентних сумішей з вмістом 6% мас. парафінів та смол у кількості, % мас. : а) 8; б) 10; в) 15.

Таблиця 7.1 – Вихідні дані для визначення коефіцієнту флокуляції смоло-парафінової модельної суміші

Двокомпонентна модельна суміш, вміст компонентів, % мас.		Об'єм проби, мл	Кількість розчинника (толуол), мл		Кількість осаджувача (гексан), мл		X <sub>min</sub> , мл
смоли	парафіни		проба 1	проба 2	проба 1	проба 2	
8	6	5	4	5	14	18	3
10	6	5	3	9	6,3	13	3,2
15	6	5	5	12	8,5	17	3,9

Результати визначення коефіцієнту флокуляції для двокомпонентних сумішей представлено на рис.7.2.

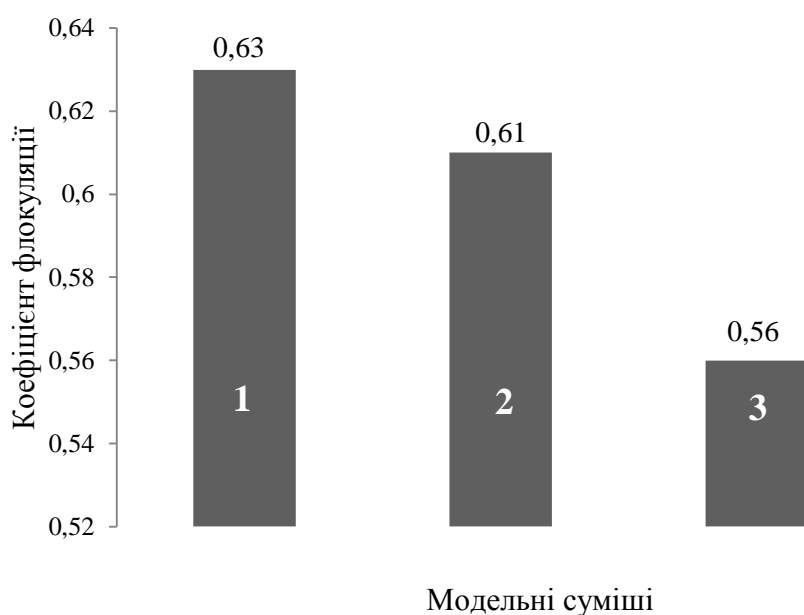
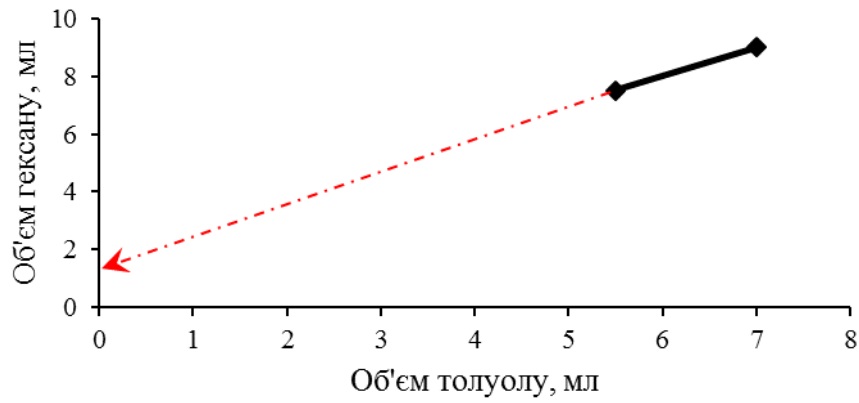
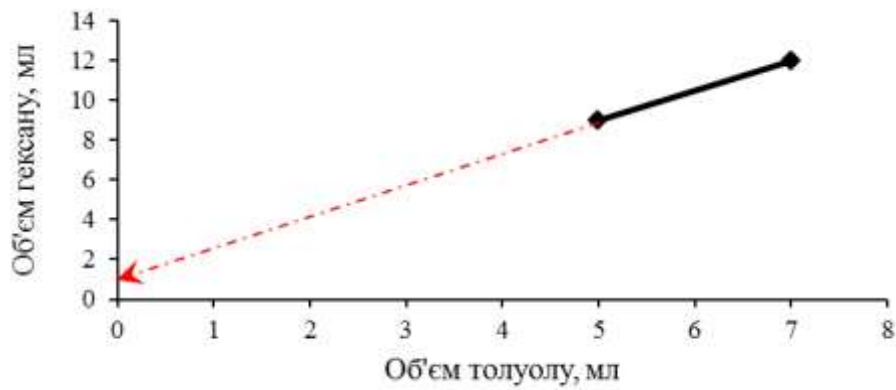


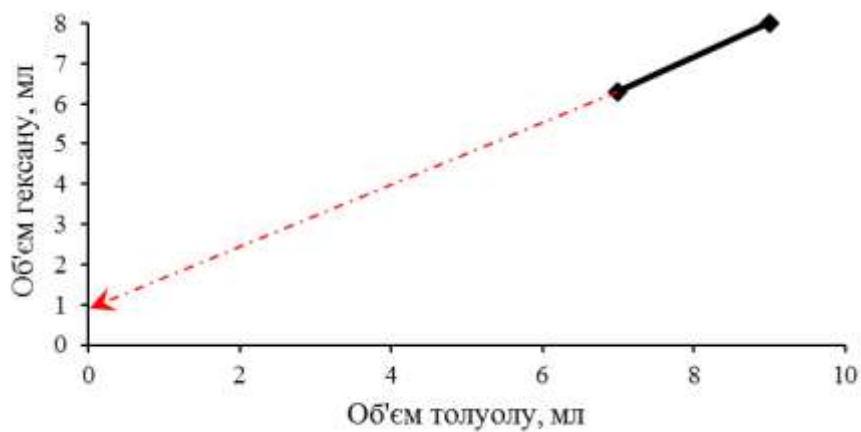
Рисунок 7.2 – Результати розрахунку коефіцієнта флокуляції для двокомпонентних сумішей з вмістом 6 % мас. парафінів і смол у кількості, % мас.: 1 – 8; 2 – 10; 3 – 15



а)



б)



в)

Рисунок 7.3 – Графічне визначення кількості осаджувача (гексан) для модельних двокомпонентних сумішей з вмістом 6% мас. парафінів та асфальтенів у кількості, % мас.: а) 0,1; б) 0,5; в) 1,0

Для умов експерименту значення  $x_{\min}$  для асфальтено-парафінових сумішей у певному співвідношенні компонентів представлені в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2 – Вихідні дані для визначення коефіцієнту флокуляції асфальтено-парафінової модельної суміші

Двокомпонентна модельна суміш, вміст компонентів, % мас.		Об'єм проби, мл	Кількість розчинника (толуол), мл		Кількість осаджувача (гексан), мл		$x_{\min}$ , мл
асфальтени	парафіни		проба 1	проба 2	проба 1	проба 2	
0,1	6	5	5,5	7	7,3	9	1,4
0,5	6	5	5	7	9	12	1,3
1,0	6	5	7	9	6,3	8	0,9

Результати визначення коефіцієнту флокуляції для двокомпонентних сумішей представлено на рис.7.4.

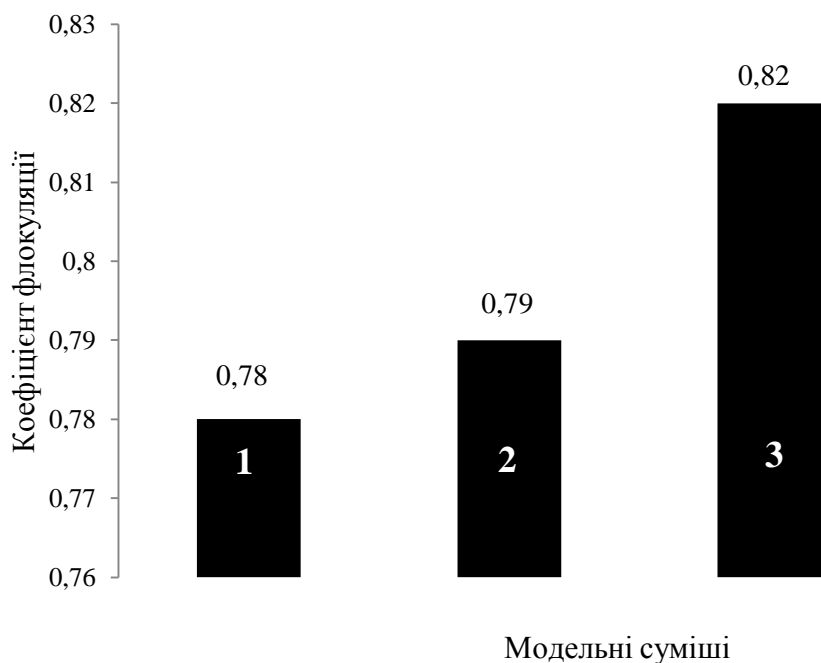


Рисунок 7.4 – Результати розрахунку коефіцієнта флокуляції для двокомпонентних сумішей з вмістом 6 % мас. парафінів і асфальтенів у кількості, % мас.: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0.

Згідно отриманих даних видно, що у двокомпонентних смоло-парафінових сумішах (рис.7.2), зі збільшенням кількості смол зменшується коефіцієнт флокуляції з 0,63 до 0,56. Залежність підтверджує, що у подібних сумішах смоли виступають як поверхнево-активні речовини, сповільнюючи процес кристалізації парафінів [412].

Збільшення вмісту асфальтенів у модельних сумішах (рис.7.4) призводить до відповідного додаткового утворення центрів кристалізації парафіну, а отже росту його відкладів, про що свідчить зростання коефіцієнту флокуляції з 0,78 до 0,82.

Стабільність нафтових систем визначається, в основному, складом сольватної оболонки, що оточує асфальтенові комплекси. У процесі збільшення концентрації смол зменшуються коефіцієнт флокуляції, який характеризує здатність складових системи до формування агрегатів асфальтенів, їх кількості і, відповідно, маси, що випадає в осад. Чим менше товщина сольватного шару, тим вище структурно-механічна міцність НДС (так як сольватні оболонки мають певну пружність і прагнуть відштовхнути один від одного зародки твердих частинок [413].

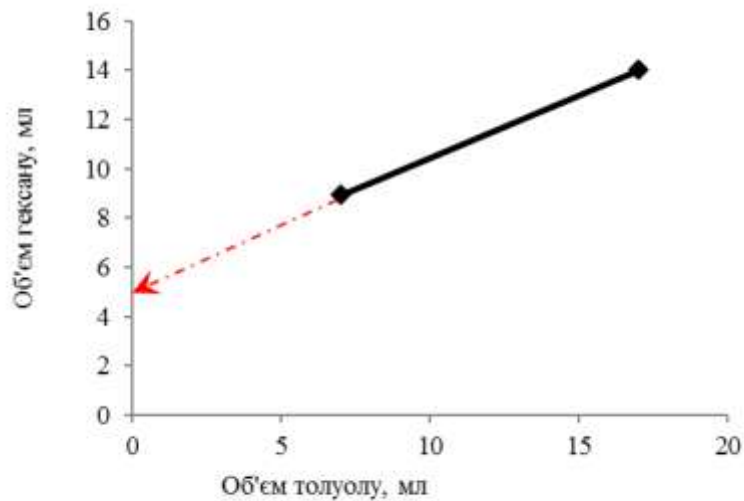
Більшість стійких дисперсних систем крім дисперсної фази і дисперсійного середовища містять ще й додатковий компонент, який може виступати в ролі стабілізатора дисперсності. Стабілізатором можуть бути як іони, так і молекули, в зв'язку з чим розрізняють два механізми стабілізації дисперсних систем: електричний і молекулярно-адсорбційний. Ефективними стабілізаторами дисперсних систем є високомолекулярні сполуки і ПАР, які адсорбуються на межі розділення фаз і запобігають злипанню дисперсних частинок.

В якості додаткового компоненту застосували синтезовану присадку (розділ 2.3). Дію присадки на формування відкладів в нафтових системах оцінювали за значенням коефіцієнту флокуляції.

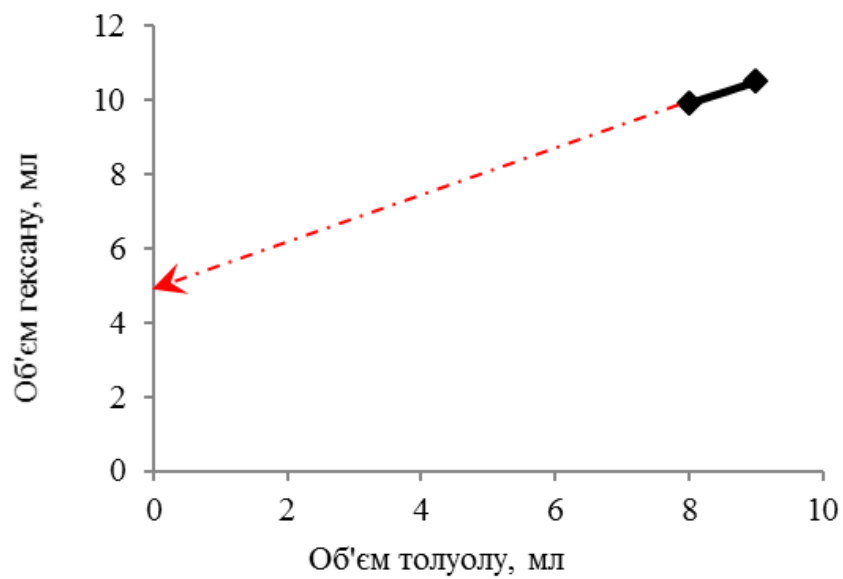
Склад модельної суміші обирали за середнім значенням коефіцієнту флокуляції попередніх експериментів. Смоло-парафінова містила 6% мас.

парафіну та 10% мас. смол, асфальтено-парафінова суміш – 6% мас. парафінів та 0,5% мас. асфальтенів.

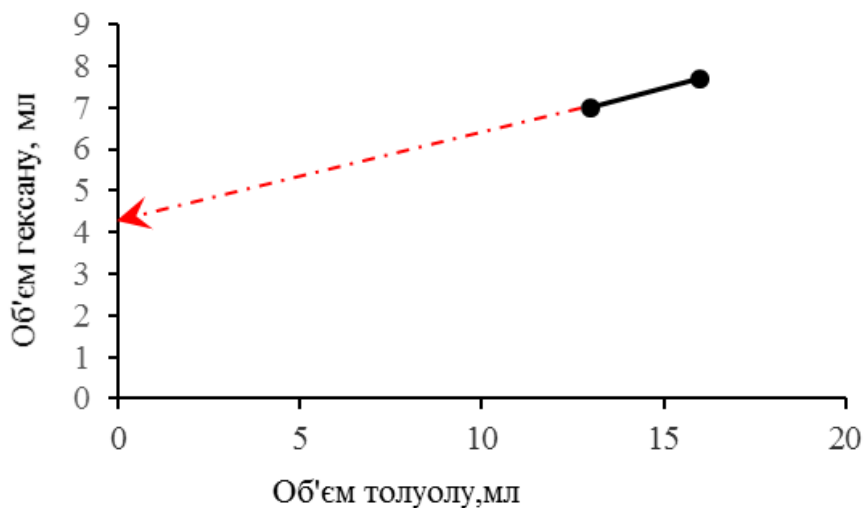
Присадку додавали у концентраціях: 0,1%, 0,4%, 1,2%, 2% та 3,2% об. Графічне знаходження  $x_{\min}$  для смоло-парафінової суміші наведено на рисунках 7.5, для асфальтено-парафінової на рисунках 7.7.



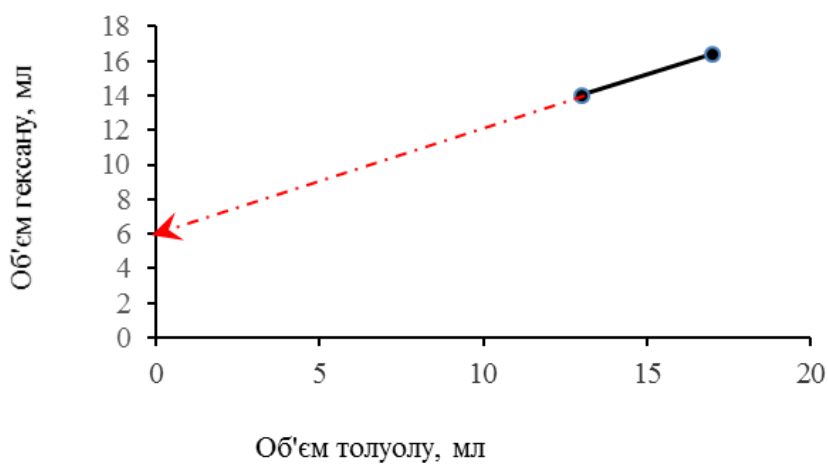
а)



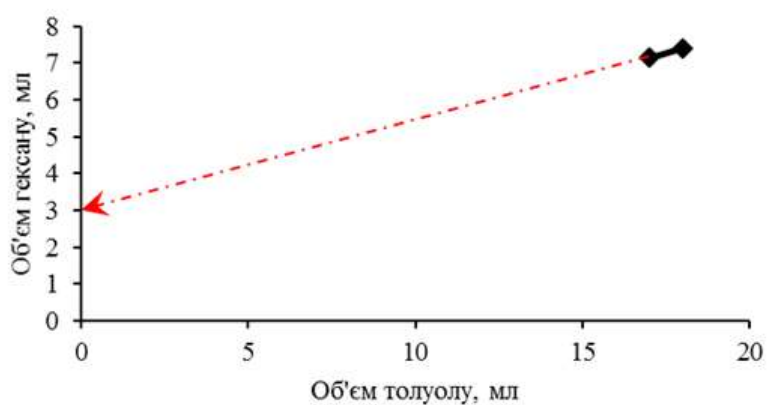
б)



в)



г)



д)

Рисунок 7.5 Графічне визначення кількості осаджувача (гексан) для модельних двокомпонентних сумішей з вмістом 6% мас. парафінів та 10 % мас. смол із додаванням присадки у концентраціях, % об.: а) 0,1; б) 0,4; в) 1,2; г) 2,0; д) 3,2.



Результати визначення коефіцієнту флокуляції смоло-парафінової суміші з присадкою зведені до таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Вихідні дані для визначення коефіцієнту флокуляції смоло-парафінової модельної суміші з присадкою

Зразок суміші	Об'єм проби, мл	Концентрація присадки, %	Кількість розчинника (толуол), мл		Кількість осаджувача (гексан), мл		X <sub>min</sub> , мл
			Проба 1	Проба 2	Проба 1	Проба 2	
1	5	0,1	7	17	8,9	14	4,8
2	5	0,4	8	9	9,9	10,5	4,9
3	5	1,2	13	16	7	7,7	4,2
4	5	2	13	17	14	16,4	6,0
5	5	3,2	17	18	7	7,4	3,0
6	5	0	8	9	6	13	3,2

Результати визначення коефіцієнту флокуляції для двокомпонентних смоло-парафінових модельних сумішей з присадкою представлено на рис.7.6.

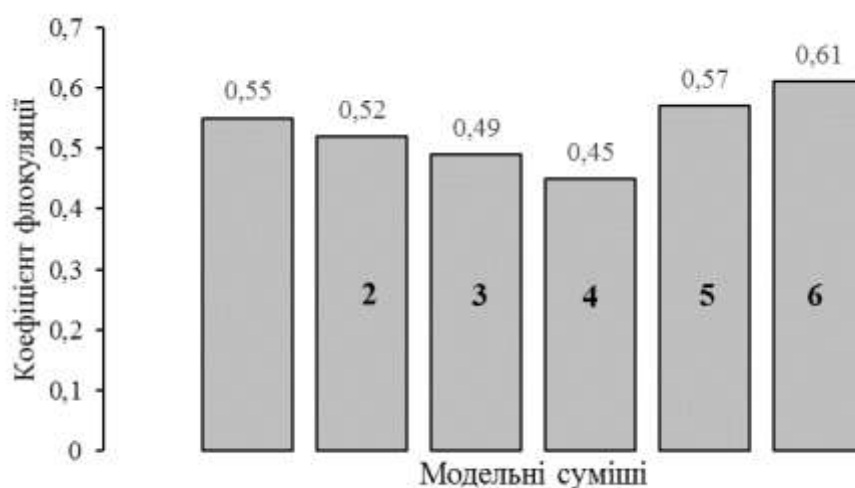
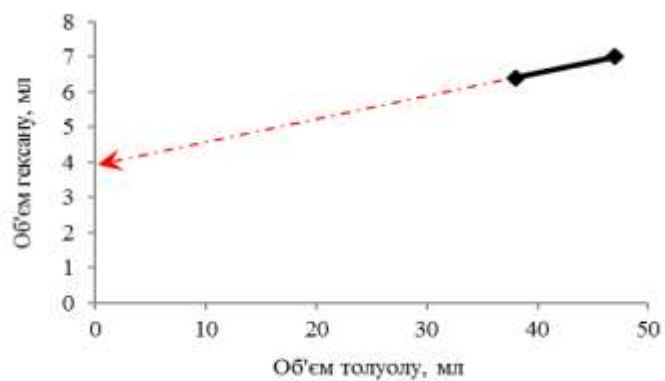
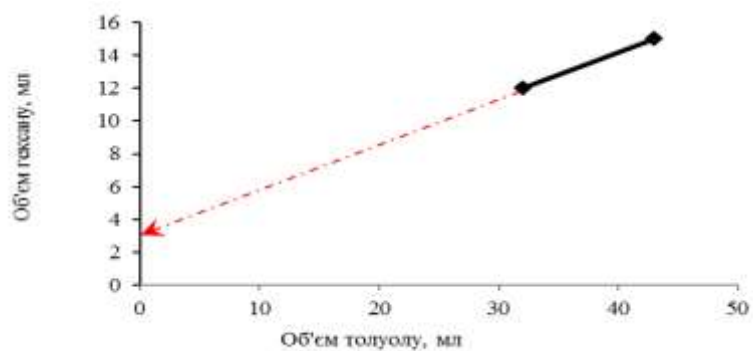


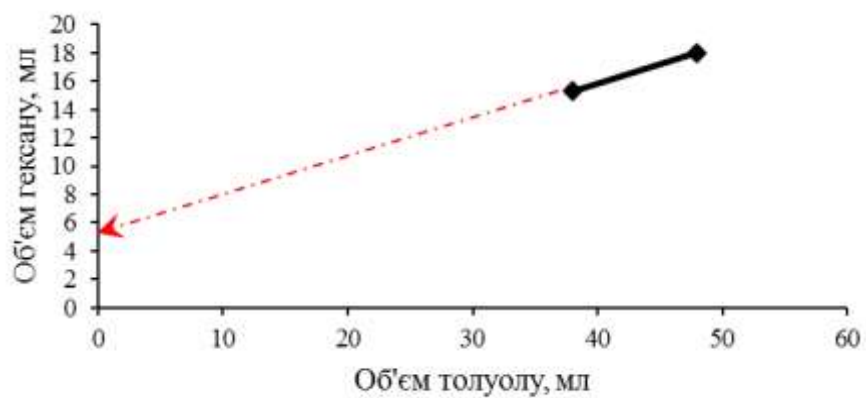
Рисунок 7.6 – Результати розрахунку коефіцієнта флокуляції для чистої модельної смоло-парафінової суміші та суміші із додаванням присадки у кількості, % об.: 1 – 0,1; 2 – 0,4; 3 – 1,2; 4 – 2,0; 5 – 3,2; 6 – вихідна модельна суміш



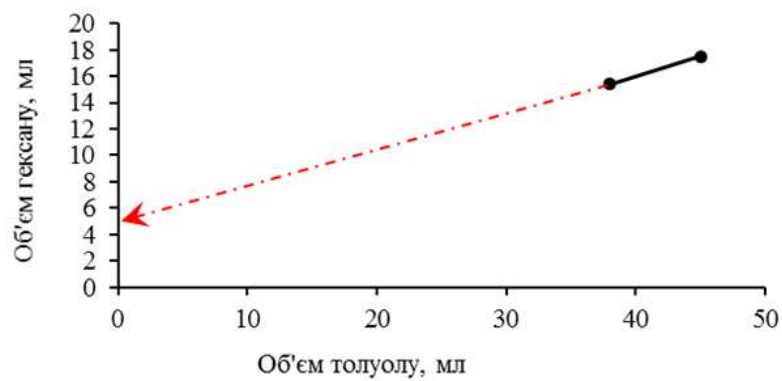
а)



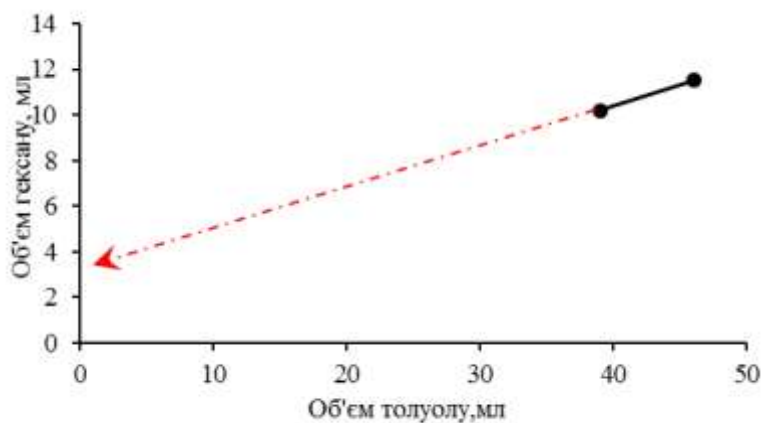
б)



в)



г)



д)

Рисунок 7.7 – Графічне визначення кількості осаджувача (гексан) для модельних двокомпонентних асфальтено-парафінових сумішей з вмістом 6% мас. парафінів та 0,5 % мас. асфальтенів із додаванням присадки у концентраціях, % об.: а) 0,1; б) 0,4; в) 1,2; г) 2,0; д) 3,2.

Результати визначення коефіцієнту флокуляції асфальтено-парафінових сумішей з присадкою зведені до таблиці 7.4.

Таблиця 7.4 – Вихідні дані для визначення коефіцієнту флокуляції асфальтено-парафінової модельної суміші з присадкою

Зразок суміші	Об'єм пробки, мл	Концентрація присадки, %	Толуол, мл		Гексан, мл		X <sub>min</sub> , мл
			Проба 1	Проба 2	Проба 1	Проба 2	
			1	12,5	0,1	38	
2	12,5	0,4	32	43	12	15	3,5
3	12,5	1,2	38	45	15	17,5	5,1
4	12,5	2	38	48	15,3	18	5,5
5	12,5	3,2	39	46	10,2	10,9	3,53

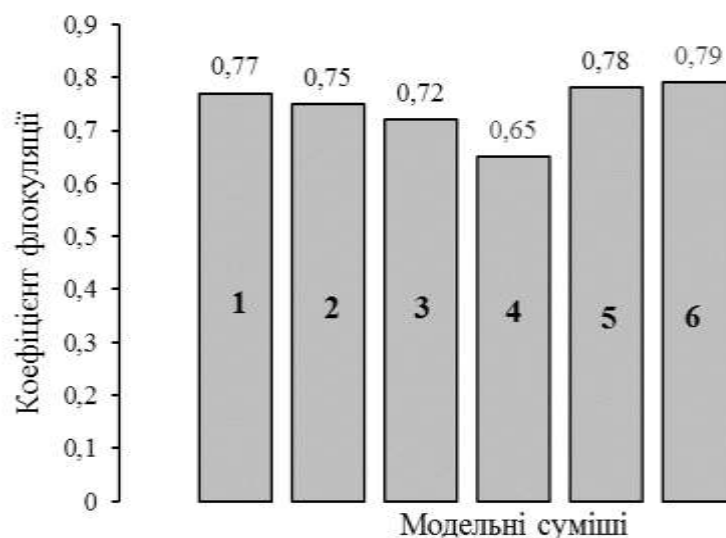


Рисунок 7.8 – Результати розрахунку коефіцієнта флокуляції для чистої модельної асфальтено-парафінової суміші та суміші із додаванням з присадки у кількості, % об.: 1 – 0,1; 2 – 0,4; 3 – 1,2; 4 – 2,0; 5 – 3,2; 6 – вихідна модельна суміш.

Аналіз результатів експерименту для двох типів сумішей показав, що під час додавання присадки найбільший ефект досягався за наявності смолистих складових. Спостерігали зниження коефіцієнту флокуляції на 26,3 %.

Асфальтено-парафінова система відреагувала на введення присадки в меншій мірі – зниження коефіцієнту флокуляції склало лише 17 %.

Для обох типів модельних сумішей кращі результати отримали під час введення 2 % мас. присадки.

Асфальтени ліофільні по відношенню до ароматичних і нафтових вуглеводнів. Під час додавання цих вуглеводнів до дисперсійної системи спостерігається пептизація асфальтенів (збільшення степені дисперсності їх часток). По відношенню до парафінових вуглеводнів відбувається десорбція ароматичних і нафтових вуглеводнів з поверхні асфальтенових часток. Сольватні шари навколо часток тоншають. Їх стабілізуюча дія знижується, і асфальтени коагулюють більше.

Результати аналогічних досліджень трикомпонентної асфальтено-смоло-парафінової модельної суміші у співвідношенні 0,5:10:6 без та під час додавання синтезованої присадки в тих же концентраціях, що і в попередніх експериментах представлені на рисунках 7.9, 7.10, 7.11 та в таблиці 7.5.

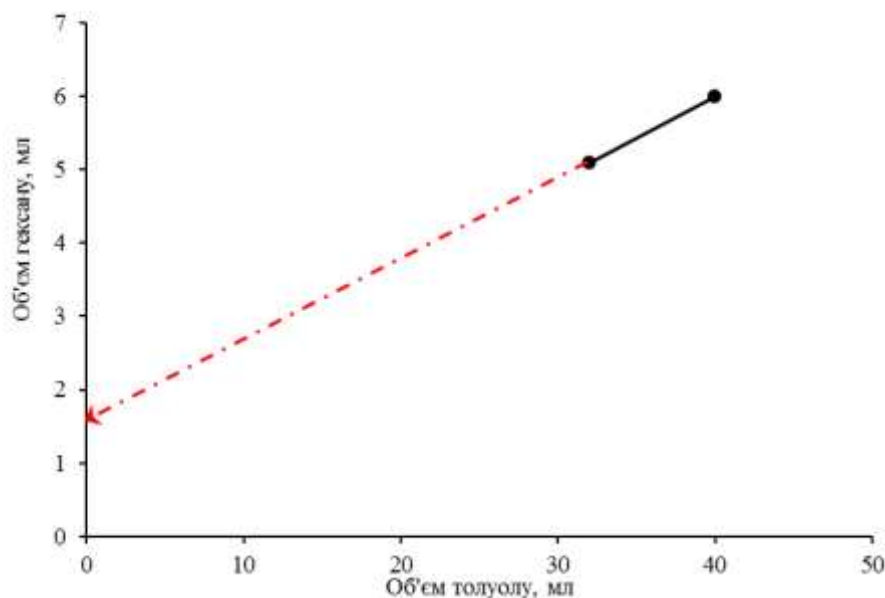
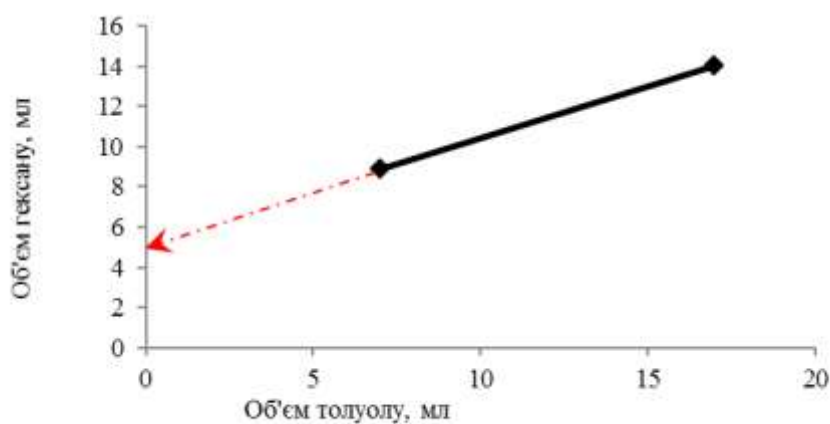
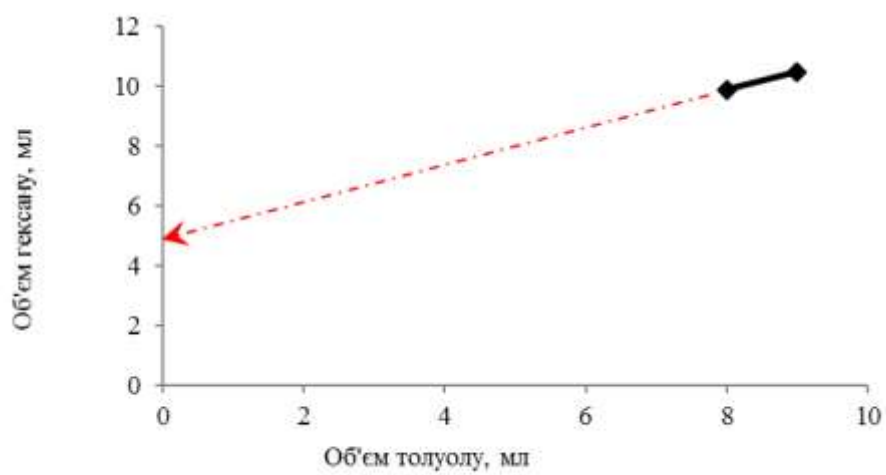


Рисунок 7.9 – Графічне визначення кількості осаджувача (гексан) для чистої модельної трикомпонентної суміші з вмістом 0,5% мас. асфальтенів 10 % мас. смол і 6 % парафінів.

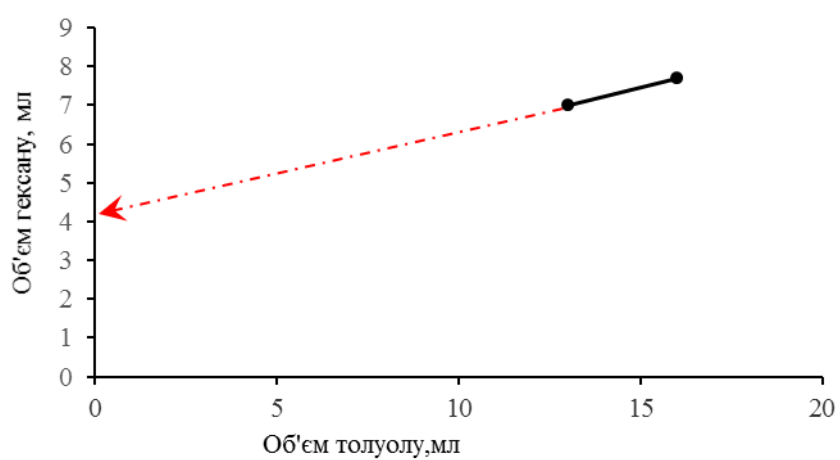
В результаті розрахунку для чистої асфальтено-смоло-парафінової суміші коефіцієнт флокуляції склав 0,89.



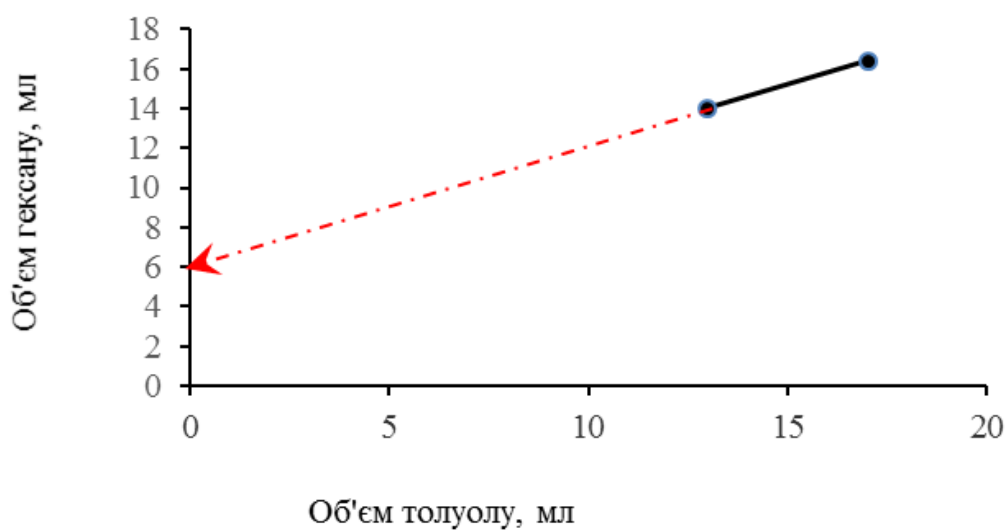
а)



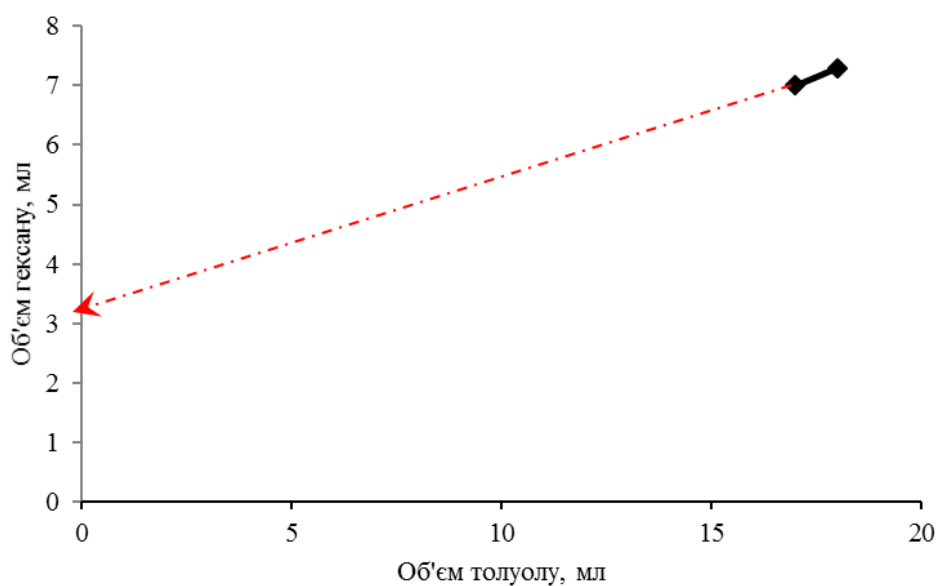
б)



в)



г)



д)

Рисунок 7.10 – Графічне визначення кількості осаджувача (гексан) для модельних асфальтено-смоло-парафінових сумішей з вмістом 0,5% мас. асфальтенів 10% мас. смол і 6% парафінів із додаванням присадки у концентраціях, % об.: а) 0,1; б) 0,4; в) 1,2; г) 2,0; д) 3,2.

Таблиця 7.5 – Вихідні дані для визначення коефіцієнту флокуляції асфальтено-смоло-парафінових модельних сумішей з присадкою

Зразок суміші	Об'єм проби, мл	Концентрація присадки, %	Кількість розчинника (толуол), мл		Кількість осаджувача (гексан), мл		$X_{\min}$ , мл
			Проба 1	Проба 2	Проба 1	Проба 2	
1	5	0,1	7	17	8,9	14	4,8
2	5	0,4	8	9	9,9	10,5	4,9
3	5	1,2	13	16	7	7,7	4,2
4	5	2	13	17	14	16,4	6,0
5	5	3,2	17	18	7	7,4	3,0
6	5	0	32	40	5,1	6	1,55

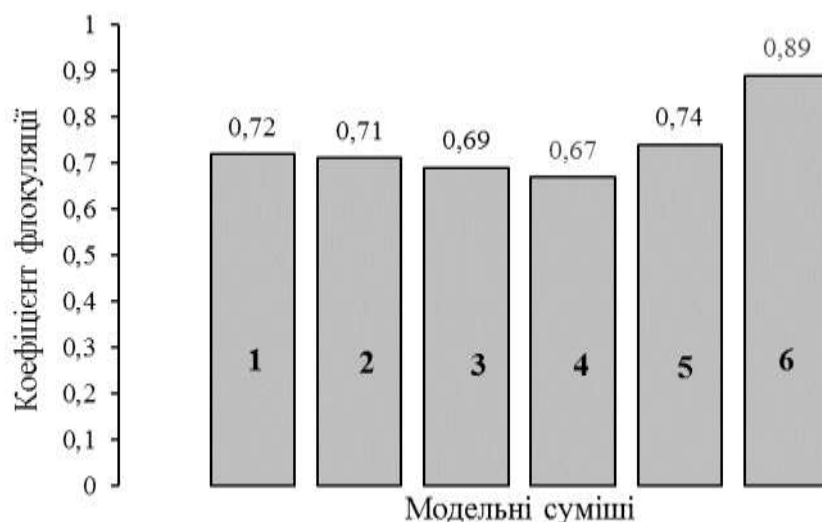


Рисунок 7.11 – Результати розрахунку коефіцієнта флокуляції для модельної асфальтено-смоло-парафінової суміші та суміші із додаванням присадки у кількості, % об.: 1 – 0,1; 2 – 0,4; 3 – 1,2; 4 – 2,0; 5 – 3,2; 6 – вихідна модельна суміш

Результати дослідження найбільш результативної (за попередніми експериментами) трикомпонентної модельної суміші показали, що кращий результат досягається у процесі введення 2% об. присадки. Зменшення значення коефіцієнту флокуляції склало 17,7 %.

Результати досліджень по визначенню коефіцієнта флокуляції модельних сумішей порівняли зі зразками нафти ЗУН 03.16. Умови та порядок проведення експерименту залишились незмінними.

Отримані значення наведені в таблиці 7.6 та графічно на рис.7.13, 7.14 та 7.15.

На рис.7.12, для прикладу, наведені фотографії зміни стану зразків нафти у процесі введення розчинника та осаджувача під час визначення мінімальної кількості гексану. Мікрозйомку виконували за допомогою оптичного USB-мікроскопу Supereyes B008. Масштаб збільшення – 250 разів.



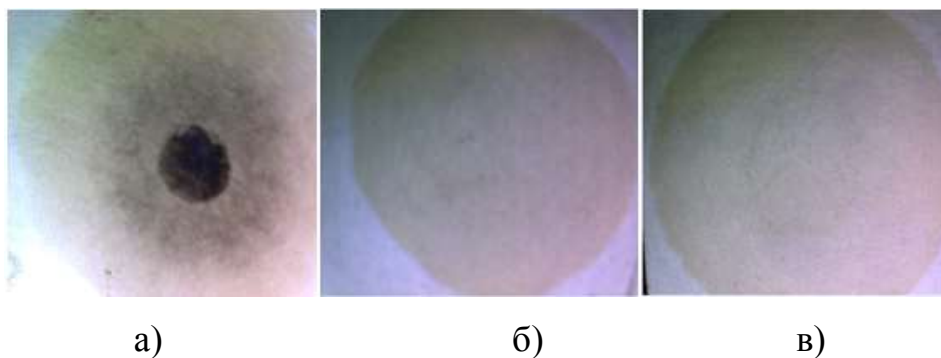
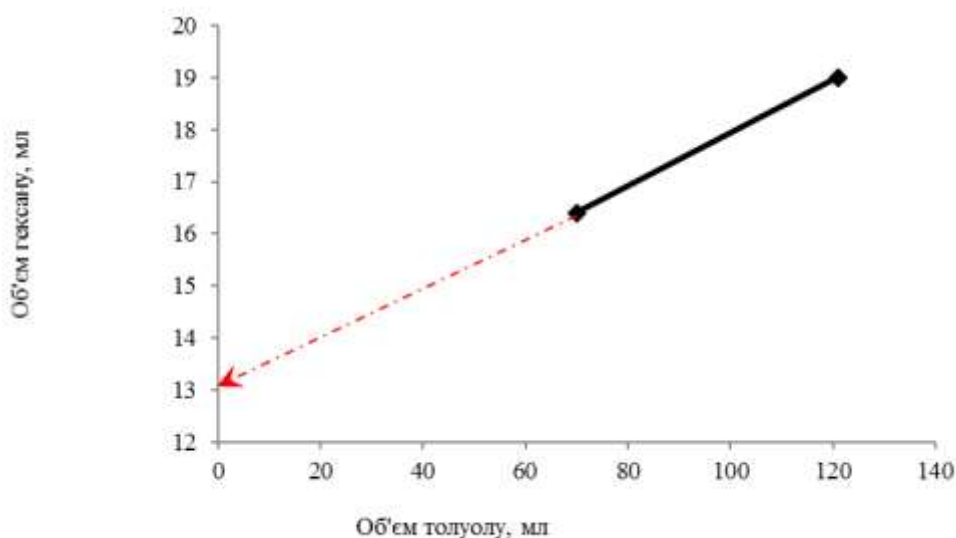


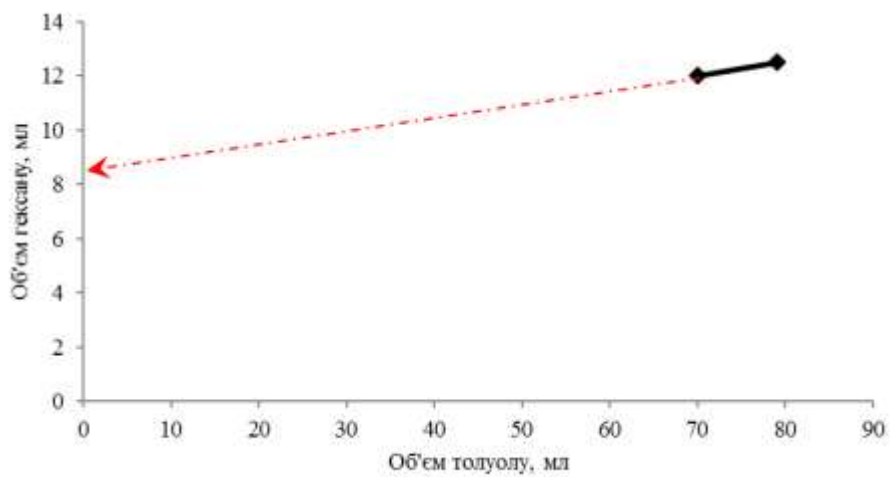
Рисунок 7.12 – Фотографії результатів досліджень мінімальної кількості гексану для визначення коефіцієнту флокуляції нафти капілярним методом. а) вихідна нафта; б) після додавання розчинника до повного розчинення АСПВ; в) повторна поява АСПВ у пробі з введенням осаджувача.

На фотографіях видно, що на чистій нафті яскраво виражені смолисто-асфальтенові відклади у вигляді кільця посередині краплі (а). З додаванням розчинника (толуолу), пляма приймає рівномірний окрас, кільце посередині зникає, що свідчить про розчинення відкладів (б).

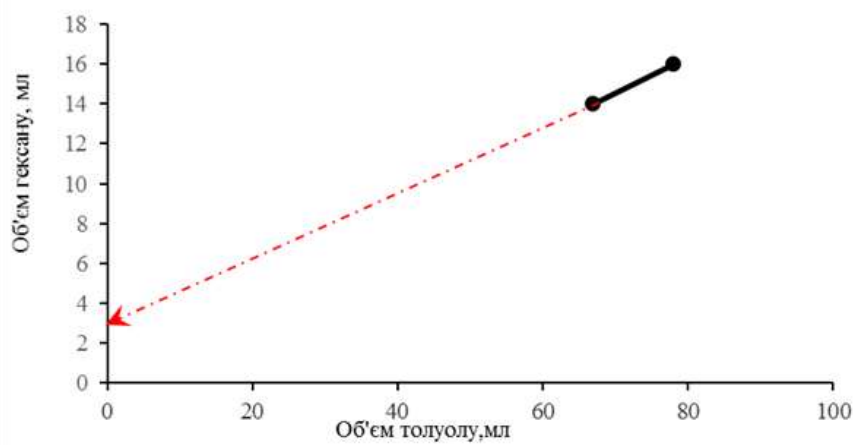
Під час додавання осаджувача (фото (в)) знову посередині плями формується ореол твердих часток у вигляді кільця. Відбувається очікувана повторна флокуляція.



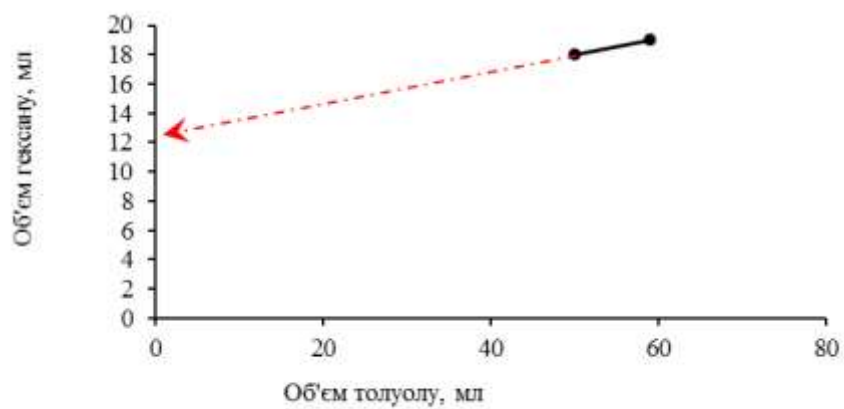
а)



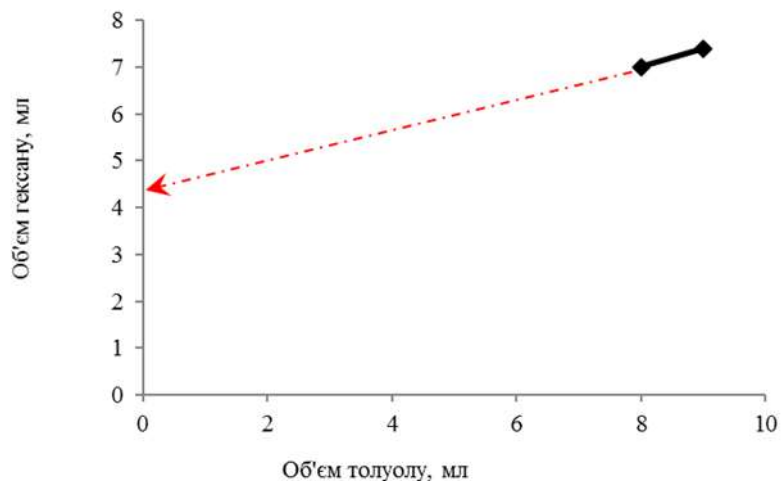
б)



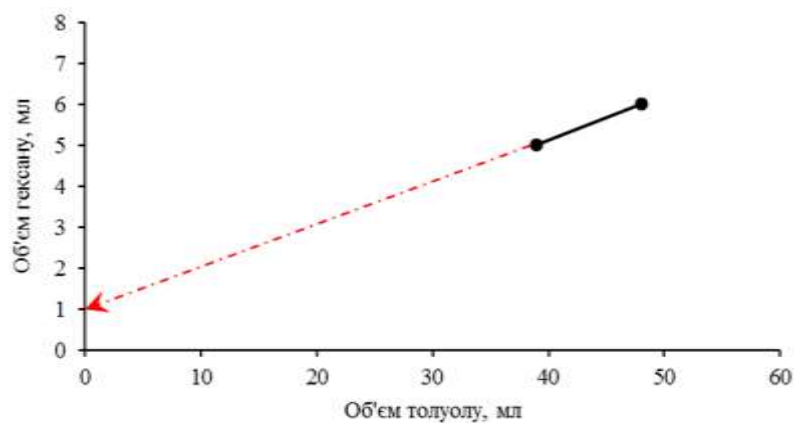
в)



г)



д)



е)

Рисунок 7.13 – Графічне визначення кількості осаджувача (гексан) для чистої нафти ЗУН 03.16 та нафти із додаванням присадки у концентраціях, % об.: а) 0,1; б) 0,4; в) 1,2; г) 2,0; д) 3,2; е) вихідна нафта.

Таблиця 7.6 – Вихідні дані для визначення коефіцієнту флокуляції для нафти ЗУН 03.16 та нафти із додаванням присадки

Зразок нафти	Об'єм проби, мл	Концентрація присадки, %	Толуол, мл		Гексан, мл		X <sub>min</sub> , мл
			Проба 1	Проба 2	Проба 1	Проба 2	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	10	0,1	70	121	16,4	19	13,2

1	2	3	4	5	6	7	8
2	5	0,4	70	79	12	12,5	8,4
3	2	1,2	67	78	14	16	3,3
4	5	2	50	59	18	19	12,1
5	5	3,2	8	9	7	7,4	4,3
6	5	0	39	48	5	6	1

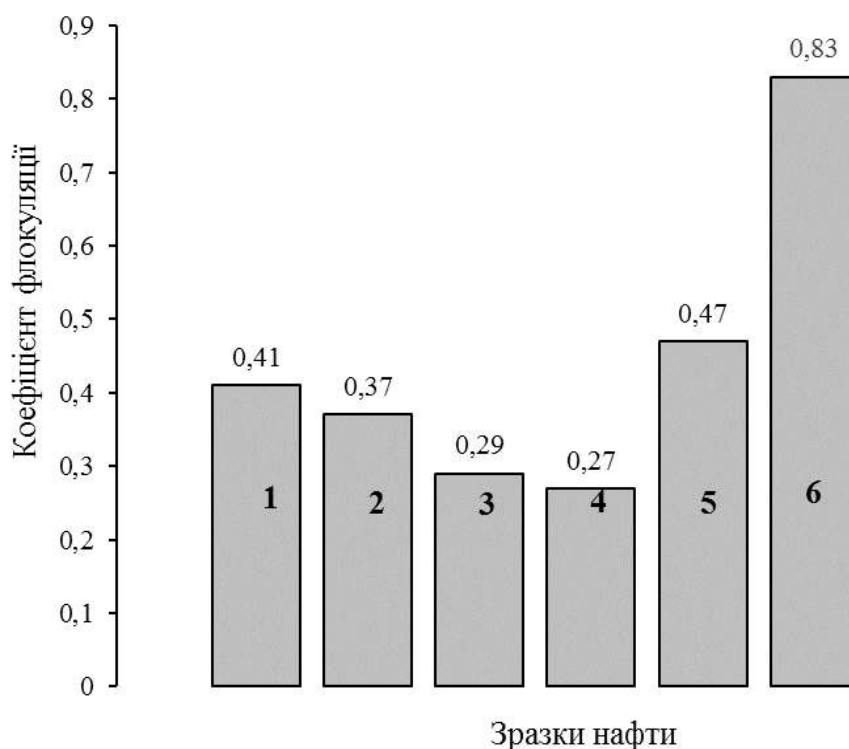


Рисунок 7.14 – Результати розрахунку коефіцієнта флокуляції для нафти ЗУН 03.16 та нафти із додаванням присадки у кількості, % об.: 1 – 0,1; 2 – 0,4; 3 – 1,2; 4 – 2,0; 5 – 3,2; 6 – вихідна нафта

Згідно отриманих даних видно, що дія присадки на флокуляцію асфальто-смоло-парафіністих речовин помітна і досить значна і залежить від її концентрації.

Найкращий результат помітний з концентрацією присадки 2 % об. Коефіцієнт флокуляції у цьому випадку зменшився на 72,3 %. Найменший

ефект виявився для концентрації присадки 3,2 % об., коефіцієнт флокуляції знизився лише на 0,36 одиниць (43,4 %).

Виявилось, що додавання до дослідних модельних сумішей і нафти типу ЗУН 03.16 синтезованої присадки у концентраційних межах від 0,1 до 3,2 % мас. знижує коефіцієнт флокуляції. Чим більше коефіцієнт флокуляції асфальтенів в нафті, тим менше дисперсність їх часток. Досліди показали, що додавання до нафти діацилгліцеридів коефіцієнт флокуляції асфальтенів зменшується, тобто відбувається їх пептизація.

Для інших типів нафтових дисперсних систем концентрацію присадки, яка виявить найкращий результат потрібно обирати дослідним методом. Значне підвищення концентрації або її пониження призводить до втрати присадкою здатності значно впливати на коефіцієнт флокуляції.

Дане явище пояснюється згасанням ефекту «зв'язування» реагенту через нестачу сорбційних центрів в нафті, представлених асфальто-смолистими речовинами.

Як видно з отриманих даних, дія присадки безпосередньо пов'язана з її концентрацією. Зі збільшенням концентрації присадки – зменшується коефіцієнт флокуляції нафти.

Порівнюючи результати з модельними сумішами та реальною нафтою – очевидно, що дослідна присадка призводить до зниження коефіцієнта флокуляції. Результати експерименту за модельними сумішами свідчили про зменшення коефіцієнту флокуляції більш помітно з асфальтено-парафіновими складовими і найкраще запропонована присадка взаємодіє з асфальтеновими речовинами. Щодо концентрацій введеної присадки, то найкращий результат за «крапельним» методом серед п'яти обраних показав зразок з додаванням 2,0% об. присадки.

Звичайно, підбір концентрацій в залежності від типу нафти залишається необхідним, однак значно зменшується кількість варіацій.

Зменшення коефіцієнту флокуляції додаванням діацилгліцеридів пояснюється наступним фактом: молекули реагенту, адсорбуючись на

поверхні асфальтенів, пептизують утворені ними агрегати, через що збільшується дисперсність частинок. Завдяки цьому реагент здатний зменшувати міцність сольватуючих оболонок агрегатів, стабілізованих асфальтенами, і впливати на реологічні характеристики нафти [414]. Крім того, полярні групи молекул діацилгліцеридів можуть вступати у взаємодію з полярними групами молекул асфальтенів за кислотно-основним механізмом з утворенням водневих зв'язків, а неполярна частина молекули створювати стеричну оболонку навколо асфальтенового агрегату. Відбувається диспергування та запобігання агрегування флокул, що відбивається на зниженні коефіцієнта флокуляції.

Головною особливістю складових речовин присадки є здатність утворювати термодинамічні стійкі (ліофільні) гетерогенні дисперсні системи, які безпосередньо визначають адсорбційну здатність діацилгліцеридів. Співвідношення між гідрофільними властивостями полярної групи -ОН і ліпофільними властивостями довгого вуглеводневого радикалу і визначає здатність присадки до міцелоутворення та стабілізації асфальто-смоло-парафінових компонентів.

Такі високо-полярні поверхнево-активні речовини (високі значення електричного моменту диполя і діелектричної проникності [415]) вносять значні корективи в процеси, що відбуваються в дисперсній системі. Асфальтени ліпофільні по відношенню до ароматичних вуглеводнів, а введення в систему присадки, розчинної в ароматичних вуглеводнях та схильних до адсорбції на поверхні асфальтенів, сприяє підвищенню товщини сольватних оболонок, що призводить до зростання розклинюючого тиску, яке разом із зовнішнім тиском діє на частки асфальтенів, прагнучі їх розсунути, відштовхнути один від одного, і, таким чином, попередити злипання часток.

### 7.1 Статистична обробка даних

Для перевірки відтворюваності результатів, було проведено розширений варіант досліджень. Експеримент повторювали тричі для постійної

концентрації присадки – 2% від об'єму проби. В якості вихідного матеріалу було обрано ЗУН 03.16.

Статистична обробка проводилась за допомогою програми Microsoft Office Excel 2007 .

Розраховували наступні параметри:

- середнє значення по виборці ( $\bar{X}$ );
- середнє квадратичне відхилення ( $\sigma$ );
- дисперсію по виборці ( $S_{\text{вiдм.}}^2$ );
- довірчий інтервал.

1. Оцінювали математичне очікування  $M(X)$  випадкової величини  $X$  середнім арифметичним [416].

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} . \quad (7.1)$$

Стандартне відхилення (середнє квадратичне відхилення) результату вимірювання відображає в неявному вигляді можливий розкид оцінок вимірюваної величини під час повторних вимірах в тих же умовах, але не пов'язаних ні з якою ймовірнісною оцінкою можливого розкиду [417, 418].

2. Середнє квадратичне відхилення визначали за формулою:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{x})^2}{n}} , \quad (7.2)$$

де  $(X - \bar{x})^2$  – квадрат відхилень значень, від їх середнього арифметичного;

$n$  – кількість вимірювань.

3. Значенням дисперсії характеризували точність результату вимірювань [419].

Дисперсію, як міру відхилення значень випадкової величини від центру розподілу, визначали за наступною формулою. Більші значення дисперсії свідчили про більші відхилення значень випадкової величини від центру розподілу.

Значення дисперсії визначається за формулою:

$$S_{\text{відм.}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (X_u - \bar{X})^2}{m-1}, \quad (7.3)$$

де  $\bar{X} = \frac{\sum_{u=1}^m X_u}{m}$  – середнє значення вибірки;

$m$  – кількість паралельних дослідів [419].

Дисперсія кожного з експериментів становить менше 0,5%, що свідчить про мінімальне відхилення значень у паралельних дослідах.

Результат розрахунків статичних параметрів для трьох експериментів зведений у табл.7.7.

Таблиця 7.7 – Статистичні параметри експериментів

Експеримент	Середнє арифметичне,	Середнє квадратичне відхилення, $\sigma$	Дисперсія, $S_{\text{відм.}}^2$
Нафта + присадка	0,48	0,001	0,000001

Довірчий інтервал – це інтервал, що покриває справжнє значення вимірюваної величини. Він в явному вигляді дає межі можливого розкиду повторних оцінок вимірюваної величини, причому з відомою ймовірністю того, що істинне значення вимірюваної величини знаходиться всередині цього інтервалу [420].



Для визначення довірчого інтервалу представили отримані результати коефіцієнтів флокуляції трьох експериментів у вигляді гістограм (рис.7.15).

Довірчий інтервал для двох дослідів становить – 0,001. Довірчий інтервал має точно обчислювані межі кордону і дає чітке уявлення про можливий розкид результатів вимірювання.

У процесі аналізу гістограм відмічено, що значення, отриманні в ході паралельних дослідів, знаходяться в межах довірчого інтервалу.

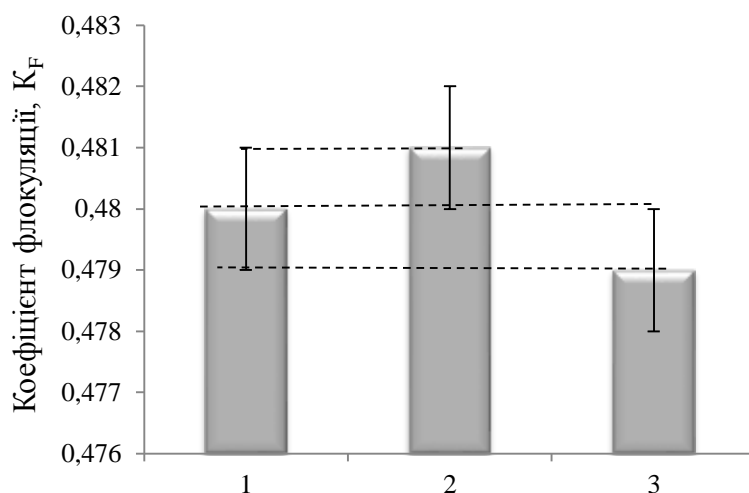


Рисунок 7.15 – Наочне зображення меж довірчих інтервалів двох дослідів: значення коефіцієнтів флокуляції трьох паралельних дослідів з використанням присадки у концентрації 2% об.

Статистична обробка дослідів довела їх коректність на 95%, відсутність системних похибок, підтвердила достовірність капілярного методу.

### Висновки до розділу 7

1. Крпельним методом на прикладі модельних систем показано, що в присутності осадкоутворюючих компонентів (твердих парафінів, смол або асфальтенів) спостерігається пряма залежність зростання коефіцієнту флокуляції від концентрації твердих парафінів і асфальтенів і зворотна – від концентрації парафінів і смол.

2. Показано, що в нафтових дисперсних системах, що містять два осадкоутворюючих компонента, на процес осадження у присутності парафінів впливають смоли або асфальтени. У смоло-парафінових модельних сумішах смоли проявляють властивості природних поверхнево-активних речовин і уповільнюють процес кристалізації парафінів, тим самим знижуючи коефіцієнт флокуляції і перспективу утворення осаду. Асфальтени, навпаки, в присутності твердих парафінів виступають в ролі додаткових центрів кристалізації.

3. Встановлено, що синтезована неіногенна присадка, яку введено до модельних сумішей та нафти, проявляє пептизуючу дію на структуроутворюючі компоненти – асфальтени, смоли та парафіни. Визначено, що максимальний ефект спостерігався при введенні 2 % об. присадки.

4. Під час визначення коефіцієнту флокуляції для різних за вмістом асфальтено-смолистих речовин нафтових дисперсних систем доведено, що в разі високосмолистих парафінистих нафтових систем дія асфальтенів і смол на утворення асфальто-смоло-парафінових відкладів носить депресорний характер.

5. Статистична обробка отриманих в ході експериментів результатів по встановленню залежності осадкоутворення в нафтових дисперсних системах від вмісту смол, асфальтенів і парафінів показала, що вони знаходяться в межах довірчого інтервалу, системні похибки відсутні та підтверджена достовірність крапельного методу.

Результати роботи, описані в розділі 7 доповідались на міжнародних конференціях [421, 422, 423, 424, 425].

## Розділ 8

ВИКОРИСТАННЯ  
АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФІНОВИХ ВІДКЛАДІВ

В процесі транспортування нафти, зберігання нафтопродуктів в ємностях, особливо великих об'ємів, відбувається накопичення асфальто-смоло-парафінових відкладів, кількість яких іноді за декілька місяців утворює шар на дніщі резервуару до 10 % об'єму.

Наявність відкладів призводить до зменшення об'єму нафтових ємностей, до виникнення корозійно-небезпечних зон під осадом. Крім зниження корисного об'єму ємностей, накопичення відкладів призводить до ускладнення процесу їх експлуатації, кількісного і якісного обліку нафти, до зниження техніко-економічних показників роботи нафтових резервуарів і транспортної системи в цілому.

АСПВ відрізняються компонентами і представляють собою складні системи, які включають нафтопродукти, воду, неорганічні сполуки та механічні домішки, співвідношення яких коливається в широких межах.

Високомолекулярні вуглеводні парафінового ряду, які входять до складу АСПВ, мають високі температури застигання, в звичайних умовах утворюють високов'язкі осади, які іноді переходять у твердий стан. До складу смол і асфальтенів входять поліциклічні ароматичні структури, які містять сірку, кисень, азот, різні мікроелементи.

Іноді нафтопереробні підприємства зневажають методами утилізації АСПВ, використовуючи найпростіші способи захоронення відкладів чи спалювання їх на полігонах. Це призводить до шкідливого екологічного впливу на навколишнє середовище. Тому актуальною задачею для нафтової промисловості являється залучення відкладів в якості сировини, що дозволить збільшити глибину переробки нафти та зменшити негативний вплив відходів виробництва на навколишнє середовище.

Регулярне очищення резервуарів від нафтових відкладів є технологічно обов'язковою операцією. Загальна схема очищення представлена на рис. 8.1.

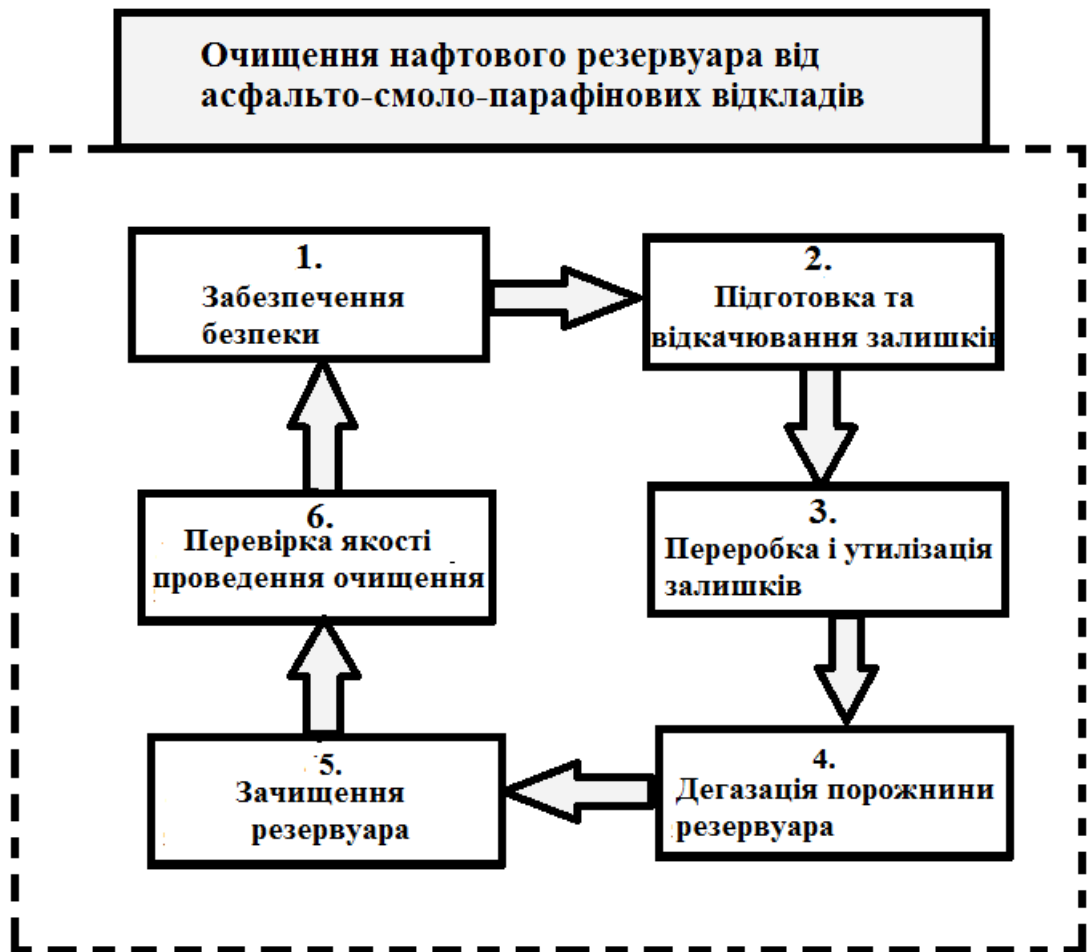


Рисунок 8.1 – Загальна схема очищення резервуару

Найбільш трудомістким являється процес підготовки до вилучення відкладів. Відкачування вимагає дотримання підвищених вимог по безпечному веденню робіт. Для виконання цих робіт застосовують ряд способів [426]:

- використання струменя води під високим тиском для розмиву відкладів;
- розмив осаду нафтою;
- розбавлення осаду за допомогою розчинників;
- розігрів донних відкладів теплоносіями.

Узагальнений склад донних осадів резервуарів зберігання нафти представлений в табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Фізико-хімічні характеристики відкладів

Параметри		Значення
1.	Вміст нафтопродуктів, %	14-94
2.	Вміст механічних домішок, %	3-8
3.	Склад осаду, %:	
	асфальтени	6 – 25
	смоли	7 – 20
	парафіни	1 – 57
	оливи	70 – 80
	вода	0,3 – 8
	водорозчинні солі	0,2 – 1
4.	Хлористі солі, мг/л	33 – 1100
5.	Сірка, %	1,5 – 5,3
6.	Вміст металів, %:	
	ванадій	$1,4 \cdot 10^{-2} - 9,5 \cdot 10^{-2}$
	нікель	$2,4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$
8.	Густина рідкої фази, кг/м <sup>3</sup>	860 – 950

Дані таблиці 8.1 свідчать, що вміст механічних домішок в нафтових осадах становить 3 – 8%, а вуглеводнів 14 – 94%. Склад відкладів являє собою суміш асфальтенів, парафінів, олив і води. Наявність солей хлору і сірки, води призводить до корозії днища і нижнього поясу стінки резервуара.

Для вторинного використання і утилізації накопичених та механічно зібраних відкладів в процесах нафтопереробки необхідно вирішити питання виділення їх органічної частини в технічно чистому вигляді.

### 8.1 Видалення афальто-смоло-парафінових відкладів розчинниками

Розчинення і диспергування АСПВ є досить складним процесом, що залежать від багатьох факторів, найбільш важливими з яких є: температура, час взаємодії, склад і фізико-хімічні властивості розчинника, а також склад і структура АСПВ.

З погляду на існуючі проблеми утилізації АСПВ, дослідили способи виділення їх органічної частини та наступного промислового застосування. Підбрали ефективні розчинники, дослідили кінетику та визначили технологічні параметри.

Розглянули два типи відкладів, які мають відмінності в складі і структурі: перша група зразків – з високим вмістом парафінів (АСПВп), друга – з високим вмістом асфальтенів (АСПВа).

Характеристики відкладів наведені в табл. 8.2.

Таблиця 8.2 – Характеристика АСПВ

Показники	АСПВп	АСПВа
Органічна частина, %мас.	93,12	94,90
Неорганічні речовини, % мас.	0,98	1,83
Густина, г/см <sup>3</sup>	0,87	0,94
Температура плавлення, °С	56	46
Смоли, % мас.	6,88	14,12
Асфальтени, %мас.	7,12	18,45
Парафіни, % мас.	56,22	24,92
Вміст механічних домішок, % мас.	5,90	3,27

В складі відкладів присутні домішки неорганічних практично нерозчинних сполук.

Підбір реагентів, в основному, був спрямований в бік посилення розчинності компонентів АСПВ, які являють собою складну дисперсну систему тугоплавких речовин як за складом, так і за структурою з

внутрішньомолекулярними зв'язками. З цих позицій найбільший ефект розчинення досягається, якщо в складі реагентів присутні компоненти, близькі за складом і структурою до компонентів відкладів (за принципом «подібне розчиняється в подібному»).

В якості розчинників досліджені прямогонні нафтові бензинові фракції (50 – 85 °С; 85 – 110 °С; 110 – 150 °С, 150 – 200 °С), гасова (140 – 243 °С), дизельна (182 – 351 °С), як найбільш доступні і відносно дешеві. Фракції отримані на установці АВТ ПАТ «Укртатнафта» (табл. 8.3). Група ароматичних розчинників представлена бензолом, толуолом, гексаном (табл.2.4) та модельними композиціями на їх основі у різному співвідношенні.

Дослідження розчинення АСПВ проводили за методикою 2.10.1. Результати обробляли за формулою 2.21.

Таблиця 8.3 – Фізико-хімічні характеристики і груповий склад прямогонних нафтових бензинових фракцій

Вуглеводнева фракція:	Густина, при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Груповий склад, % мас.			Середня молекулярна маса
		парафінові	нафтеніві	ароматичні	
бензинова 50-85 °С	671	90,12	9,88	2,12*	93,47
бензинова 85-110 °С	682	81,09	18,91	2,86*	100,80
бензинова 110-150 °С	701	80,41	19,59	3,39*	108,34
бензинова 150-200 °С	741	68,18	18,8	13,02*	114,70
гасова 140-243 °С	778	61,2	22,11	16,69*	177, 26
дизельна 182-351 °С	823	-	-	28,21*	231,82

\*Вміст ароматичних вуглеводнів визначали ваговим методом згідно ГОСТ 6994-74

На першому етапі дослідили ефективність легких вуглеводневих бензинових фракцій в процесах розчинення відкладів статичним та динамічним методами зразків АСПВ (табл.8.2) в залежності від температури.

Експериментальні результати узагальнені в табл. 8.4 (статичний режим) та на рис.8.2 (динамічний режим).

Таблиця 8.4 – Ефективність легких вуглеводневих бензинових фракцій під час розчинення АСПВ в статичному режимі

Фракція вуглеводнева	Температура розчинника, °С	Ступень розчинення, $\alpha$	
		АСПВп	АСПВа
50-85 °С	10	0,06	0,02
	25	0,19	0,041
	35	0,42	0,162
85-110 °С	10	0,11	0,02
	25	0,16	0,035
	35	0,49	0,22
110-150 °С	10	0,12	0,04
	25	0,25	0,09
	35	0,55	0,37
150-200 °С	10	0,10	0,03
	25	0,21	0,07
	35	0,55	0,42
140-243 °С	10	0,09	0,026
	25	0,18	0,05
	35	0,48	0,45
182-351 °С	10	0,07	0,012
	25	0,16	0,04
	35	0,33	0,26



За температури 10 і 25 °С розчинна дія всіх прямогонних фракцій для зразків АСПВп і АСПВа незначна (табл.8.4). Кращий результат ступеня розчинення не перевищує 0,25 для зразка АСПВп. Фракція вуглеводнів 50-85<sup>0</sup>С виявила більшу здатність до розчинення зразку АСПВ парафінового типу. Але відносно низька ступінь розчинення (0,041) та повільне протікання процесу для розчинення органічної частини АСПВа, свідчить про безперспективність використання бензинової фракції та вуглеводневих розчинників подібної природи для даного типу відкладів.

На розчинну здатність впливає температура. З підвищенням температури розчинність відкладів поліпшилася, але ступінь розчинення для зразка АСПВа склала лише 0,45 для фракції 140 – 243 °С. Під час випробувань на відкладах парафінового типу ступінь розчинення досягла 0,55 для фракцій 110 – 150 °С та 150 – 200 °С.

Слід відзначити, що в промислових умовах доводиться підтримувати підвищену температуру, використовуючи підігрівачі, що тягне за собою витрати енергоносіїв. В той же час, подальше підвищення температури призводить до зростання летючості розчинників, відповідно і вибухопожежонебезпеки в цілому. Тому обмежились нагрівом розчинника до 35 °С.

Ступінь розчинення бензиновою фракцією 110 – 150 °С зразка АСПВа, відносно АСПВп, нижче майже в 1,6 разів. Цей факт пояснюється недостатнім вмістом в цій фракції аренів (табл.8.3), які є характерними розчинниками для асфальтенів. Аналіз результатів дії розчинників з температурою кінця кипіння 200 °С та вище виявив більшу ефективність до руйнування відкладів асфальтенового типу – ступінь розчинення зросла до 0,45.

Порівняння результатів показало, що з підвищенням температури процесу ступінь розчинення зразків відкладів асфальтенового типу не значне і підігрів розчинника в даному випадку не виправданий. Навпаки, підвищення температури під час розчинення відкладів парафінового типу є більш доцільним.

З практичної точки зору являє інтерес зв'язок ефективності дії прямогонних нафтових фракцій схожого групового складу з їх середньою молекулярною масою під час розчинення різних типів АСПВ. Аналіз результатів дослідження залежності ступеню розчинення від середньої молекулярної маси розчинників в статичних умовах представлено на рис. 8.2.

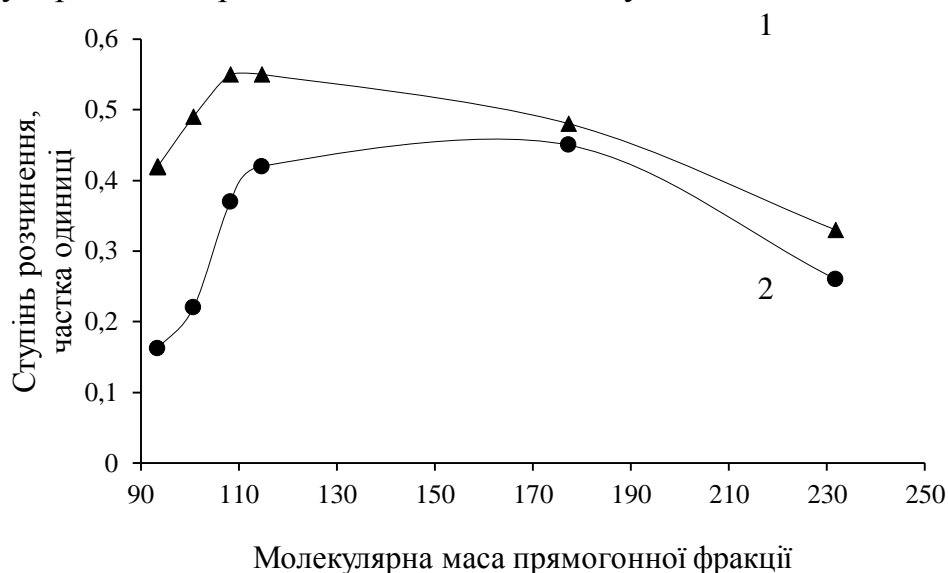


Рисунок 8.2 – Залежність ефективності видалення АСПВ ( $\tau = 90$  хв і  $t = 35$  °С) від молекулярної маси вуглеводневих розчинників: 1– АСПВп; 2 – АСПВа

Дослідження (рис. 8.2) показали, що залежність ступеню розчинення від середньої молекулярної маси АСПВ носить екстремальний характер. Для АСПВ різного групового складу ці залежності дещо відрізняються один від одного. Зі збільшенням в складі відкладів асфальтенових речовин максимум ефективності зміщується в бік розчинників з більшою молекулярною масою. Для АСПВ з підвищеним вмістом парафінових вуглеводнів максимум ефективності досягається у процесі використання прямогонних вуглеводневих фракцій з середньою молекулярною масою в інтервалі 90 – 120. Зі збільшенням молекулярної маси розчинників ефективність їх дії знижується, навіть зі збільшенням вмісту ароматичних вуглеводнів (табл. 8.3). Для АСПВа максимум припадає на розчинник з середньою молекулярною масою в інтервалі 170 – 190.

Таким чином, максимальну розчинність по відношенню до АСПВ, перш за все парафінистого типу, має прямогонна бензинова фракція 110-150 °С.

## 8.2 Кінетика процесу розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів

Дослідження розчинення в статичних умовах чітких закономірностей інтенсифікації (температури і часу контакту) процесу видалення нафтових відкладів з урахуванням взаємного впливу складу і структури прямогонних нафтових фракцій і АСПВ не виявило. Відзначили лише деякі тенденції розчинення для твердих парафінів і асфальтенів. АСПВ являють собою складну систему з внутрішньомолекулярними зв'язками. Крім того, під час видалення АСПВ із застосуванням вуглеводневих фракцій існують обмеження щодо збільшення температури. Температура обробки розчинників не повинна перевищувати 30-40 °С. Це особливо важливо у процесі використання прямогонних бензинових фракцій. Тому під час контакту таких розчинників і АСПВ система не досягає стану насичення. Крім того, за своїми основними властивостями дистиляти відрізняються один від одного, навіть якщо вони отримані в різний час на одній установці підготовки нафти. Це впливає на ефективність розчинення і видалення АСПВ.

В якості об'єктів досліджень вибрані АСПВ, які важко руйнуються (табл. 8.2), що мають суттєві відмінності в структурно-груповому складі: АСПВп (з максимальним вмістом вуглеводнів і твердих парафінів) і АСПВа (з підвищеним вмістом асфальтенів).

### 8.2.1 Кінетика процесу розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів з підвищеним вмістом асфальтенів у динамічному режимі

Проведений аналіз виявив взаємозв'язок між ефективністю дії розчинників і складом АСПВ. В реальних умовах склад і структура АСПВ є змінною величиною, тому необхідно вивчати закономірності процесу видалення АСПВ із застосуванням вуглеводневих сполук з урахуванням

екстенсивних (складу і структури розчинника і АСПВ) і інтенсивних факторів (температури, часу контакту).

Дослідили процес розчинення АСПВа в динамічному режимі за температури 35 °С в прямогонних нафтових фракціях (табл. 8.3) за методикою, описаною у підрозділі 2.10. Результати узагальнені і представлені на рис. 8.3.

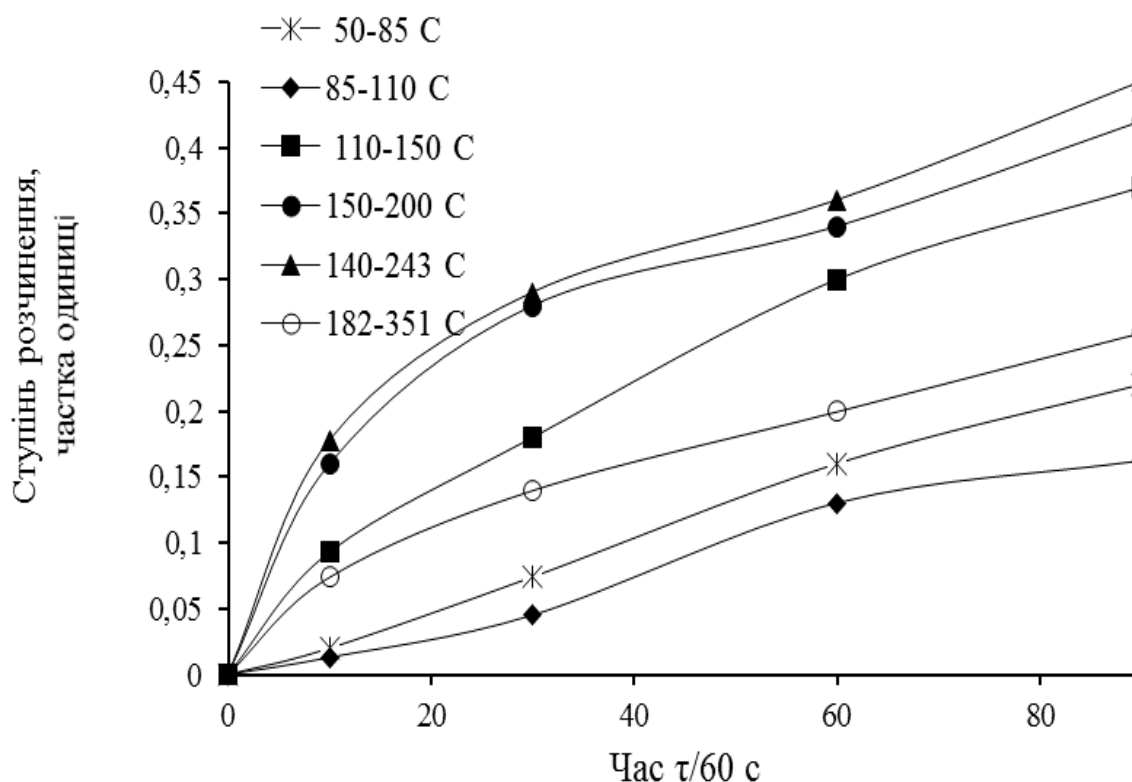


Рисунок 8.3 – Кінетичні криві розчинення АСПВа в прямогонних нафтових фракціях залежно від тривалості процесу за температури 35 °С

Розчинення АСПВа в динамічному режимі за температури 35 °С проходить більш інтенсивно в бензиновій фракції 150 – 200 °С і в гасовій 140 – 243 °С і включає два етапи. На першому етапі АСПВа набухає, вбирає в себе розчинник. Далі йде розчинення і диспергування. Максимальні показники ступеню розчинення склали 0,42 і 0,45, відповідно. Динаміка зміни ступеня розчинення в обох випадках носить експоненціальний характер. Максимальна швидкість розчинення спостерігалась у перші хви процесу. Через 30 хв швидкість розчинення поступово знижується. Вуглеводневий склад бензинових фракцій характеризується тільки розчинюючої здатністю і на межі

розподілу фаз розчинник АСПВа швидко встановлюється рівновага, а повного руйнування відкладів не досягається, тому що за умовами проведення експерименту диспергування не відбувається.

Складові АСПВа – смоли і асфальтени характеризуються складністю структури, низькою стабільністю, високою реакційною здатністю, полярністю і поверхневою активністю, що взагалі характерно для гетероциклічних сполук. Асфальтени ліофільні по відношенню до ароматичних розчинників, але ліофобні до бензинових фракцій [427].

Можна припустити, що підвищення ефективності розчинення в газовій та в бензиновій з кінцем кипіння 200 °С (рис.8.3) пов'язані з наявністю в цих фракціях ароматичних вуглеводнів (табл.8.3). Поступове гальмування розчинення зразків, вірогідно, пов'язане з тим, що з ростом середньої молекулярної маси і температури кипіння фракцій-розчинників, в їх складі збільшується вміст високомолекулярних сконденсованих поліциклічних структур. Ці структури відзначаються більшою сорбційною активністю (правило Траубе) і утворюють на поверхні АСПВ адсорбційний шар, що перешкоджає проникненню до поверхні відкладів низькомолекулярних вуглеводнів, які мають більшу здатність до розчинення.

Крім температури на процес видалення АСПВ істотний вплив має тривалість контакту розчинника з речовиною АСПВ, що видаляється. Вивчення кінетики розчинення дозволило визначити не тільки швидкість видалення відкладів, а й оптимальний час контакту. За фіксованої температури визначено кінетичні залежності розчинної здатності ряду реагентів для АСПВ різного групового складу.

На наступному етапі оцінили ефективність індивідуальних реактивів: бензолу, толуолу та н-гексану. Дослідження провели у жорстких умовах: за температури 10 °С протягом 90 хв в статичному режимі. Результати представлено в табл. 8.5.

Таблиця 8.5 – Ступінь розчинення АСПВ для 10 °С в статичних умовах

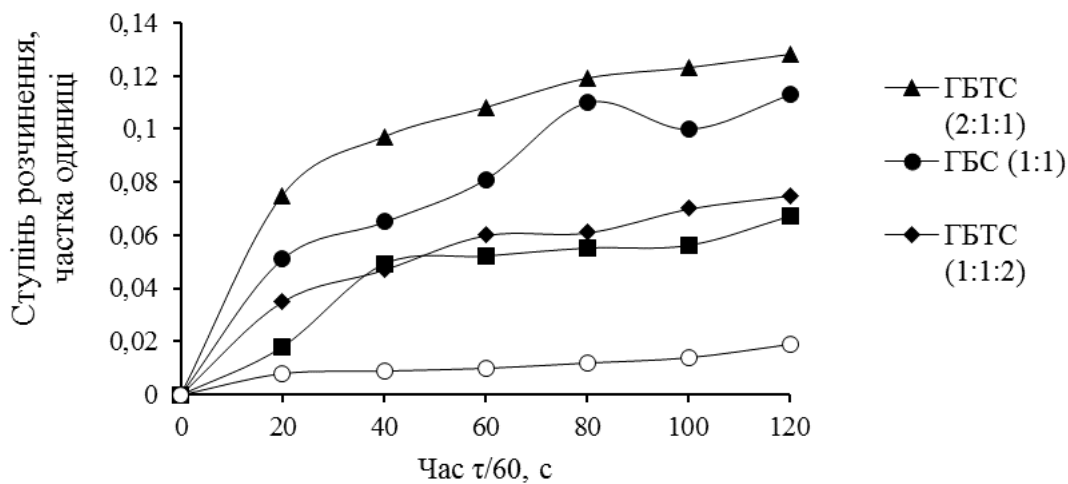
Тип АСПВ	Розчинник	Ступінь розчинення
АСПВп	толуол	0,088
	бензол	0,019
	н-гексан	0,078
АСПВа	толуол	0,227
	бензол	0,201
	н-гексан	0,183

Результати дослідів свідчать, що зав відносно низької температури досягається незначний рівень розчинення для обох типів відкладів в залежності від вибраного розчинника. Кращим з них для АСПВп виявився толуол (ступінь розчинення 0,088) та н-гексан (ступінь розчинення 0,0878). Під час розчинення АСПВа досить високу ефективність підтвердили всі три розчинники.

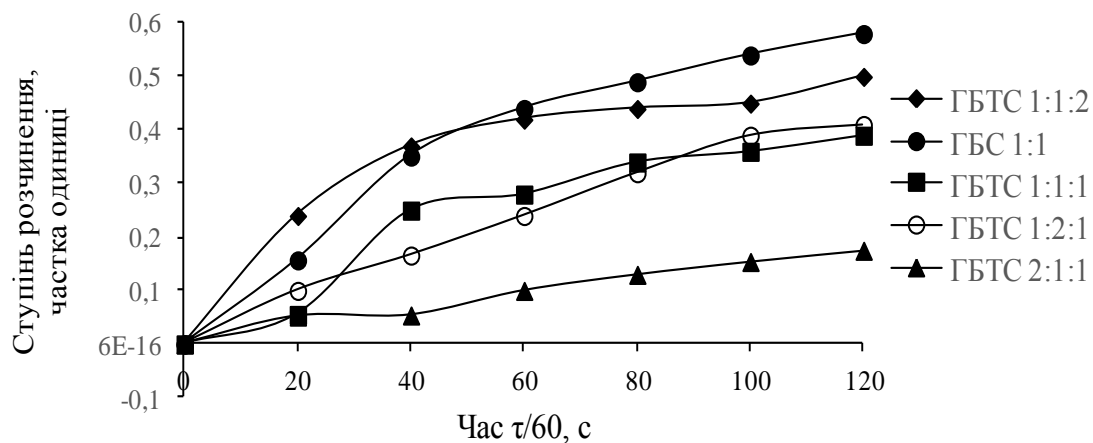
В динамічних умовах дослідили здатність до розчинення зразків АСПВ в композиційних модельних сумішах на основі н-гексану, бензолу і толуолу за температури 10 °С. Експериментальні кінетичні криві розчинення відкладів узагальнені на рис.8.4.

Попередній аналіз показав, що кращою модельною сумішшю для АСПВп виявилась ГБТС (2:1:1), а для АСПВа ГБС (1:1). Універсальною ефективною сумішшю розчинників для обох типів відкладів виявилась композиція з гексану і бензолу ГБС (1:1).

Наступні дослідження впливу температури на кінетику розчинення проводили на зразках АСПВа з використанням модельної суміші ГБС (1:1). Результати досліджень представлені на рис. 8.5.



а)



б)

Рисунок 8.4 – Експериментальні кінетичні криві розчинення відкладів АСПВп (а) і АСПВа (б) в динамічних умовах за температури 10 °С.

Порівняння ступеню розчинення АСПВа окремо бензолом і окремо н-гексаном (табл. 8.5) з дією їх суміші (рис. 8.4), показало, що ефективність модельного композиційного розчинника вища. Це пояснюється наявністю синергетичного ефекту, що проявляється в посиленні спільної взаємодії компонентів модельної суміші.

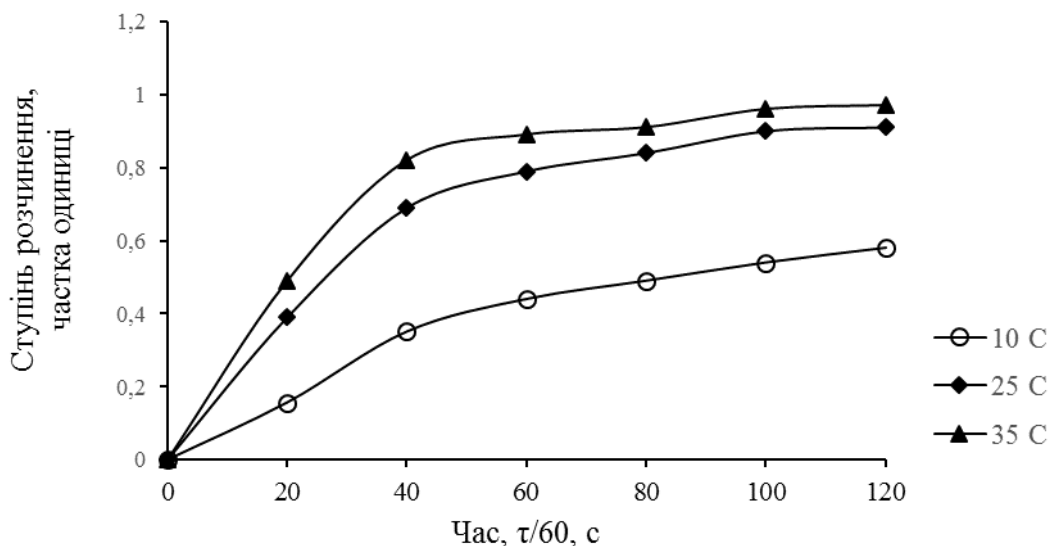


Рисунок 8.5 – Експериментальні кінетичні криві розчинення АСПВа в залежності від тривалості процесу в модельній суміші ГБС (1:1) для температур, °C: 10, 25, 35.

Для температури 35 °C початкова стадія розчинення відкладів характеризується досить високою швидкістю і, відповідно, помітною ефективністю процесу. Через 40 хв ступінь розчинення перевищує 82 %, а через 120 хв. – 95 %. Форма отриманих кривих свідчить, що дослідна модельна суміш у першому періоді, який триває близько 40 хв, забезпечила максимальну початкову швидкість розчинення АСПВа. Це пояснюється високою хімічною активністю розчинника та тим, що процес йде на поверхні твердого матеріалу. З часом швидкість реакції плавно знижується. Гальмування розчинення на другому етапі свідчить про зростання впливу дифузійних процесів, які пов'язані з проникненням розчинника в середину твердого матеріалу і зворотнім рухом розчину, що утворився до поверхні і безпосередньо в рідинну фазу.

Надлишок одного з компонентів (розчинника) зменшує порядок реакції на одиницю. Це дозволяє припустити, що розчинення АСПВа відповідає першому порядку хімічної реакції. З урахуванням цього прийнята кінетична модель процесу. Аналіз форми кривих показав, що розчинення АСПВ



відноситься до класу реакцій з максимальною початковою швидкістю. Проте, з підвищенням ступеню розчинення швидкість процесу плавно зменшується.

Подібні процеси, які з позиції формальної кінетики, відповідають першому порядку реакції, добре описуються рівнянням Єрофєєва-Колмогорова [428]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau}, \quad (8.1)$$

де  $k$  – постійна, яка визначає константу швидкості процесу розчинення;

$\tau$  – тривалість процесу.

Дані, представлені на рис.8.6 і отримані значення величин достовірності апроксимації демонструють справедливість рішення про вибір рівняння 8.1, тому що експериментальні криві спрямляються в координатах  $\lg [-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$  в широкому діапазоні часу для кожної температури.

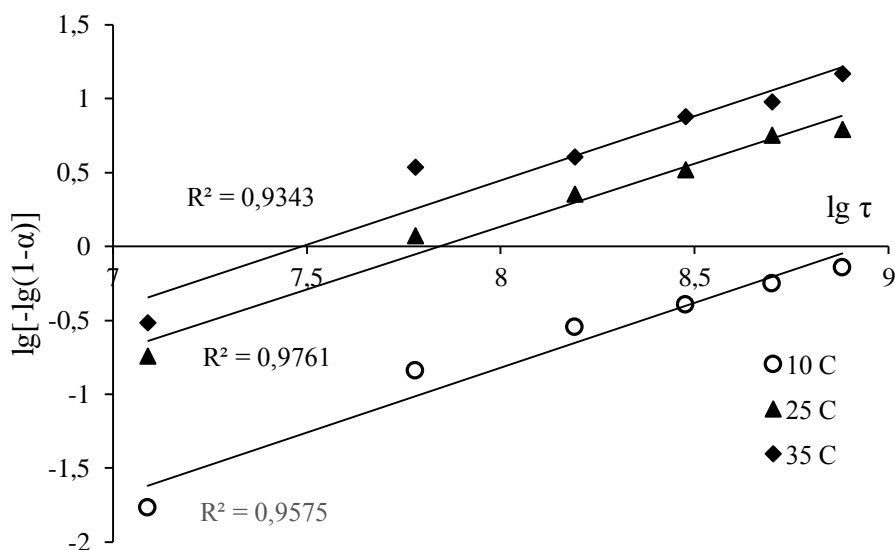
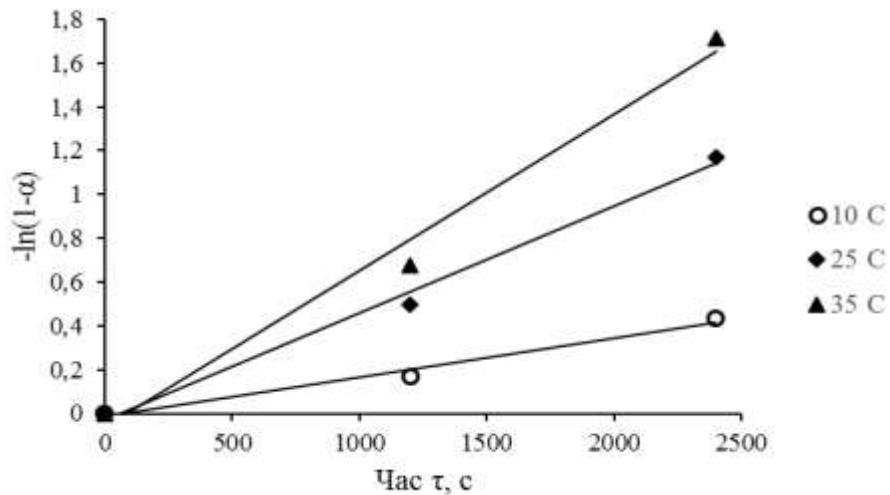


Рисунок 8.5 – Кінетичні криві розчинення АСПВа в ГБС (1:1) для різних температур

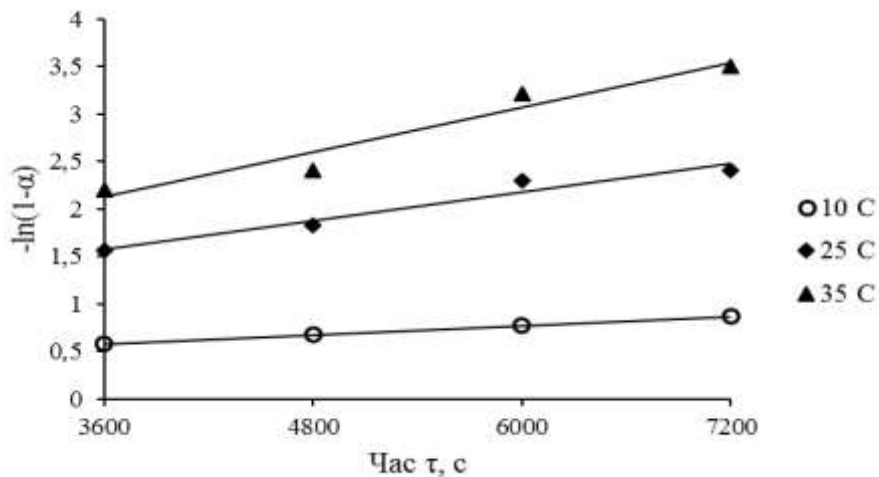
Після логарифмування рівняння 8.1 отримали наступний вираз:

$$-\ln(1-\alpha) = k \cdot \tau \quad (8.2)$$

Результати експериментальних кінетичних досліджень розчинення зразків відкладів АСПВа в модельній суміші ГБС (1:1) в залежності від тривалості контактування і температури обробили за формулою 8.2 і представили їх графічно (рис.8.7 а, б) для розрахунку константи швидкості розчинення.



а)



б)

Рисунок 8.7 – Графічне визначення константи швидкості розчинення АСПВа в ГБС (1:1) залежно від тривалості процесу температури для першої (а) та другої (б) стадій процесу.

Графічна залежність  $-\ln(1-\alpha)$  від  $\tau$  для рівняння (8.2) є пряма, що являється основним критерієм, який підтверджує припущення, що розчинення АСПВа відповідає першому порядку. Розраховані значення константи швидкості розчинення АСПВа представлені в табл.8.6.

Для характеристики швидкості реакцій першого порядку поряд з константою швидкості користувались величиною, яка називається періодом напівперетворення. Ця величина не залежить від початкової концентрації вихідної речовини і розраховувалася для реакції першого порядку за формулою Саковича [429]:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (8.3)$$

Формула дала можливість визначити час, за який розчиняється половина вихідної кількості АСПВ.

В табл.8.6 приведені розраховані значення константи швидкості розчинення та періоду напіврозчинення.

Таблиця 8.6 – Значення константи швидкості розчинення АСПВа в залежності від температури процесу

Температура розчинника, °С	Стадія розчинення	Константа швидкості розчинення $k$ , с <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ , хв.
10	перша	$1,8 \cdot 10^{-4}$	337
	друга	$7,99 \cdot 10^{-5}$	
25	перша	$4,88 \cdot 10^{-4}$	24
	друга	$2,35 \cdot 10^{-4}$	
35	перша	$7,14 \cdot 10^{-4}$	16
	друга	$3,61 \cdot 10^{-4}$	

Розчинення АСПВ в інтервалі 25 – 35 °С проходить інтенсивно, що відповідає значенням констант швидкості і періоду напіврозчинення. За температури 10 °С період напіврозчинення склав майже 7 годин, що диктує необхідність підігріву розчину. Можливість ефективного застосування аліфатично-ароматичних розчинників для вилучення АСПВ підтверджується значеннями  $\tau_{1/2}$  для температур 25 і 35 °С (24 і 16 хв, відповідно).

Зменшення константи швидкості розчинення АСПВа для другої стадії при всіх температурах свідчить про уповільнення процесу. В перший період часу, в основному, розчиняються смоли і низькоплавкі парафіни. Потім швидкість руйнування і розчинення АСПВ знижується. Ймовірно, система розчинник-АСПВ наближається до стану насичення в тонкому сольватного шарі розчинника, який утворюється навколо конгломератів АСПВа з підвищеним вмістом асфальтенів і високомолекулярних вуглеводнів гібридної будови. Крім того, можливе повторне агрегування (злипання) диспергованих частинок АСПВ (перш за все частинок асфальтенів, які зазнали набухання), що знижує можливість проникнення розчинника у середину конгломератів АСПВ [430].

За температури 10 °С зміна швидкості розчинення виражена слабо, що підтверджує залежність швидкості розчинення від температури робочого середовища, особливо в початковому періоді.

Отримані результати підтвердили, що процес розчинення АСПВа в композиційній суміші ГБС проходить як реакція першого порядку. Швидкість фізико-хімічної взаємодії компонентів АСПВа з гексано-бензольною сумішшю дорівнює швидкості їх дифузії з поверхні конденсованого матеріалу в розчин. Це спостерігається за всіх температур досліджень, що забезпечує максимальний ефект використання розчинника вибраного типу.

Передекспоненційний множник (фактор частоти)  $k_0$  та уявну енергію активації розчинення АСПВа визначили з використанням функціональної залежності (8.4) логарифма константи швидкості розчинення від відповідної зворотної абсолютної температури реакційного середовища. Графічна

залежність логарифма констант швидкості реакцій від зворотної температури представлена на рис. 8.8.

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8.4)$$

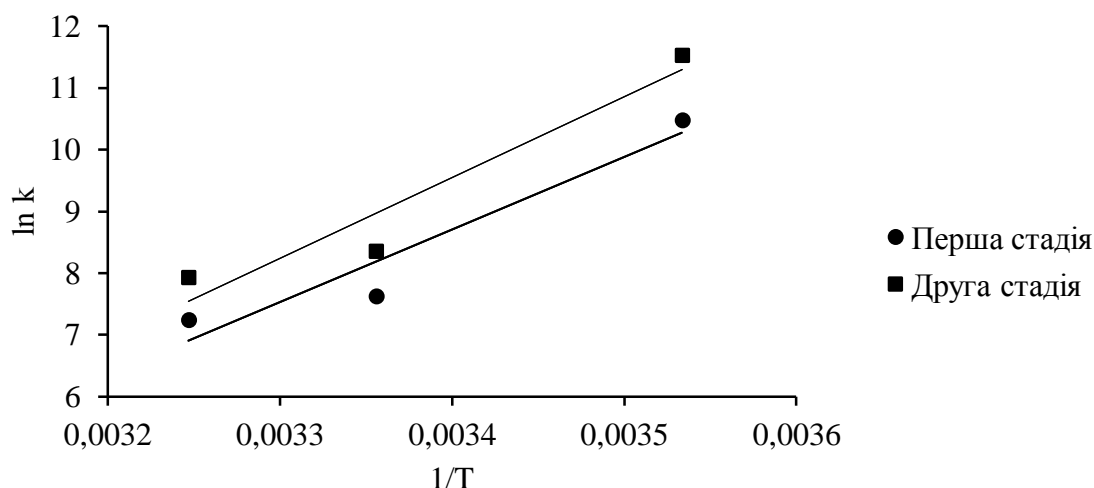


Рисунок 8.8 – Графічна залежність логарифма констант швидкості розчинення відкладів з підвищеним вмістом асфальтенів від зворотної температури для першої і другої стадій процесу

Лінеалізація експериментальних даних дозволила визначити уявну енергію активації розчинення АСПВа за значенням кутового коефіцієнту та величину передекспоненційного множника за значенням вільного члена з рівняння ліній тренда для кожної стадії окремо.

Результати визначення кінетичних параметрів рівняння Ареніуса у процесі розчинення АСПВа в модельній гексан-бензольній суміші узагальнені в табл.8.7.

Одержані значення уявної енергії активації свідчать про вплив дифузійних процесів на швидкість розчинення АСПВ у бінарному дослідному розчиннику.

Таблиця 8.7 – Основні кінетичні характеристики розчинення АСПВа в ГБС

Стадії розчинення	$k_0, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
перша	$3,84 \cdot 10^{13}$	97,76
друга	$1,43 \cdot 10^{15}$	108,69

### 8.2.2 Кінетика процесу розчинення АСПВ з підвищеним вмістом парафінів у динамічному режимі

Детальне вивчення кінетики розчинення відкладів з підвищеним вмістом парафінів провели в динамічних умовах з використанням прямогонної нафтової фракції 110-150 °С, яка в ході експерименту, проведеному у статичному режимі, забезпечила найбільшу ступінь розчинення (табл.8.4). Результати досліджень для температур 10 °С, 25 °С та 35 °С представлені на рис.8.9.

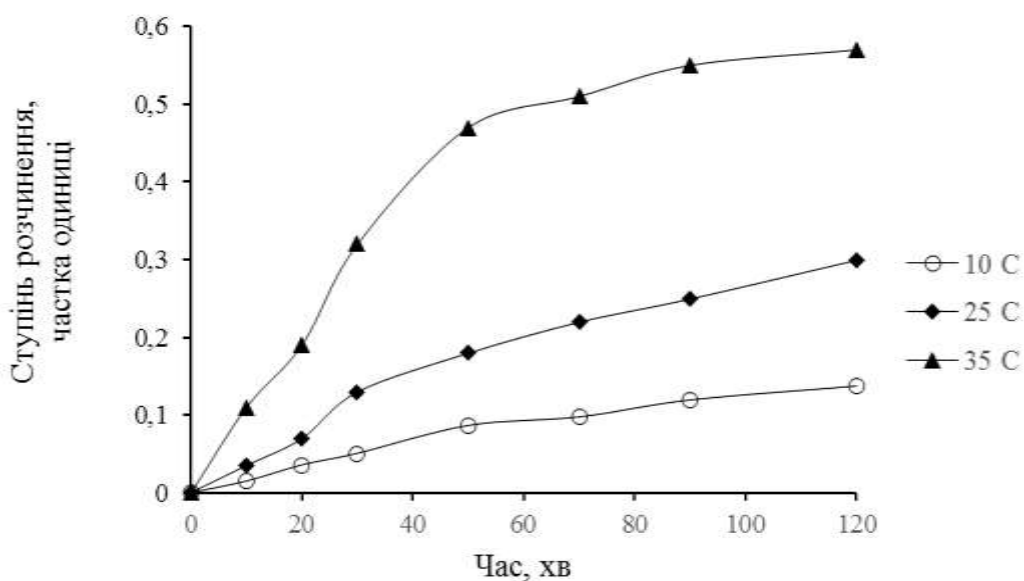


Рисунок 8.9 – Експериментальні кінетичні криві розчинення АСПВп в залежності від тривалості процесу в прямогонній нафтовій фракції 110-150 °С для температур, °С: 10, 25, 35.

Вища швидкість і більша ефективність розчинення АСПВп спостерігається за температури 35 °С (0,57 частки), що підтвердило доцільність проведення процесу в даному температурному режимі. Процес розчинення, умовно, розподілився на дві послідовні стадії, перехід яких спостерігається приблизно через 50 хв від початку експерименту.

Залежно від часу контакту для відкладів асфальтенового та парафінового типів спостерігаються схожі залежності: зі збільшенням тривалості контактування поступово знижується швидкість розчинення. На АСПВ з підвищеним вмістом твердих парафінів максимальну ефективність мають розчинники з меншим вмістом ароматичних вуглеводнів – прямогонні нафтові фракції 110 – 150 °С і 150 – 200 °С (табл. 8.4).

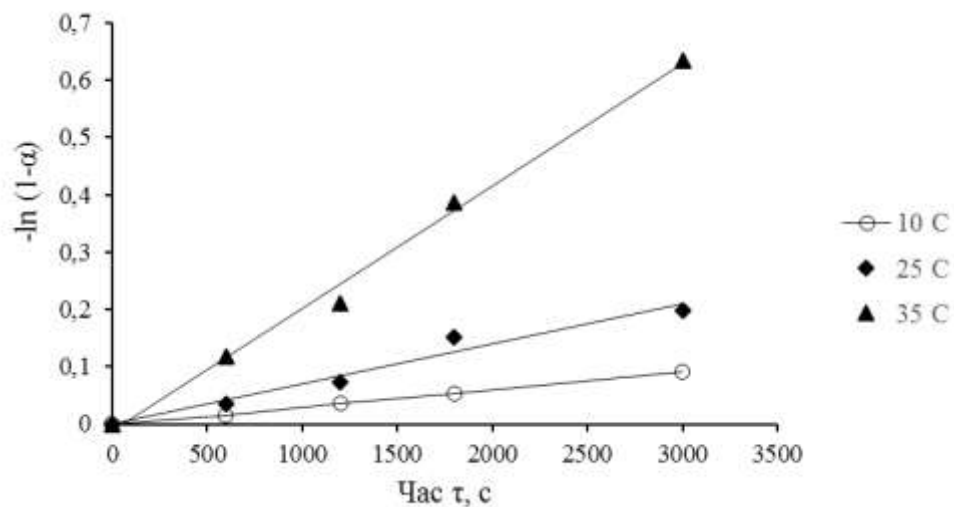
Збільшення в складі розчинника ароматичних вуглеводнів та підвищення молекулярної маси призводить до зростання здатності до розчинення відкладів з переважним вмістом асфальто-смолистих речовин (рис. 8.2, 8.3).

Відмінності в складі відкладів в основному і визначають особливості їх розчинення в реагентах різної хімічної структури. Чим вищий вміст асфальтенової складової, тим менш міцними виявляються відклади, оскільки такого типу сполуки мають підвищену здатність утримувати рідку фазу. Вуглеводні метанового ряду – особливо високомолекулярні парафіни, навпаки, утворюють міцні, щільні структури та створюють серйозні ускладнення, на ліквідацію яких витрачається багато коштів і часу.

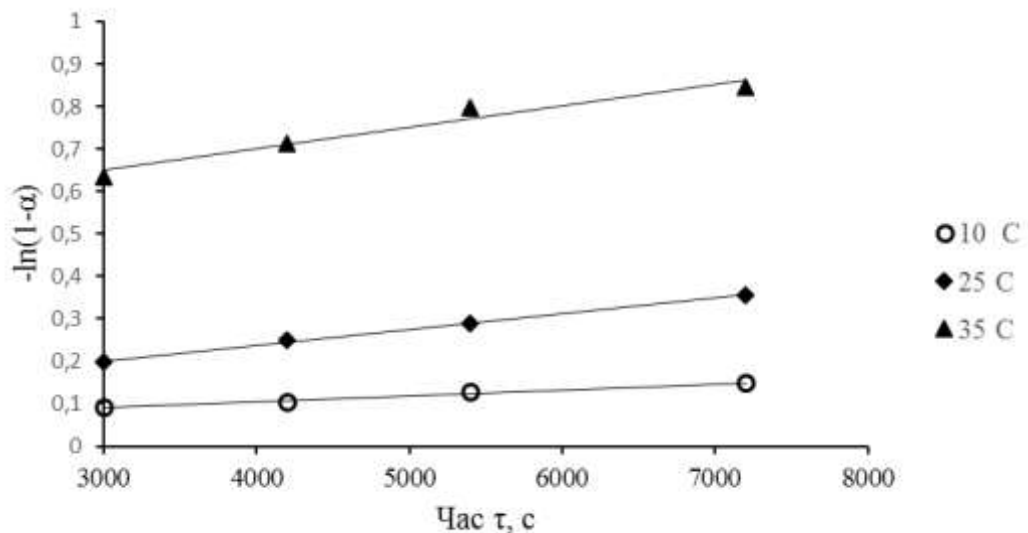
Результати експериментальних кінетичних досліджень розчинення зразків відкладів АСПВп в прямогонній нафтовій фракції 110 – 150 °С в залежності від тривалості контактування і температури обробили аналогічно з вибраним раніше алгоритмом (формула 8.2). Графічна інтерпретація результатів для розрахунку константи швидкості розчинення представлена на рис.8.10. Кінетичні характеристики процесу зведені в табл. 8.8.

Під час аналізу кінетичних характеристик розчинення прямогонною нафтовою фракцією 150 – 200 °С АСПВ з максимальним вмістом парафінів

(табл. 8.8) спостерігається дещо інша залежність порівняно із поведінкою відкладів асфальтенового типу. Для АСПВ парафінової основи зниження константи швидкості розчинення з ростом температури спостерігається в більшій мірі. Це пов'язане з тим, що парафіни створюють більш слабкі зв'язки між компонентами відкладів, на розрив яких потрібно менше енергії, про що свідчить більший час напіврозчинення зразків для 25 і 35 °С (табл. 8.6, 8.8).



а)



б)

Рисунок 8.10 – Графічне визначення константи швидкості розчинення АСПВп в прямогонній нафтовій фракції 110 – 150 °С залежно від тривалості процесу і температури для першої (а) та другої (б) стадій процесу.



Таблиця 8.8 – Значення константи швидкості розчинення АСПВп в залежності від температури процесу

Температура розчинника, °С	Стадія розчинення	Константа швидкості розчинення $k$ , с <sup>-1</sup>	$\tau_{1/2}$ , хв.
10	перша	$3,43 \cdot 10^{-5}$	412
	друга	$1,21 \cdot 10^{-5}$	
25	перша	$7,18 \cdot 10^{-5}$	161
	друга	$4,22 \cdot 10^{-5}$	
35	перша	$2,05 \cdot 10^{-4}$	56
	друга	$5,31 \cdot 10^{-5}$	

Передекспоненційний множник  $k_0$  та уявну енергію активації розчинення АСПВп визначили обробкою графічної залежності (рис. 8.11) логарифма констант швидкості реакцій від зворотної температури.

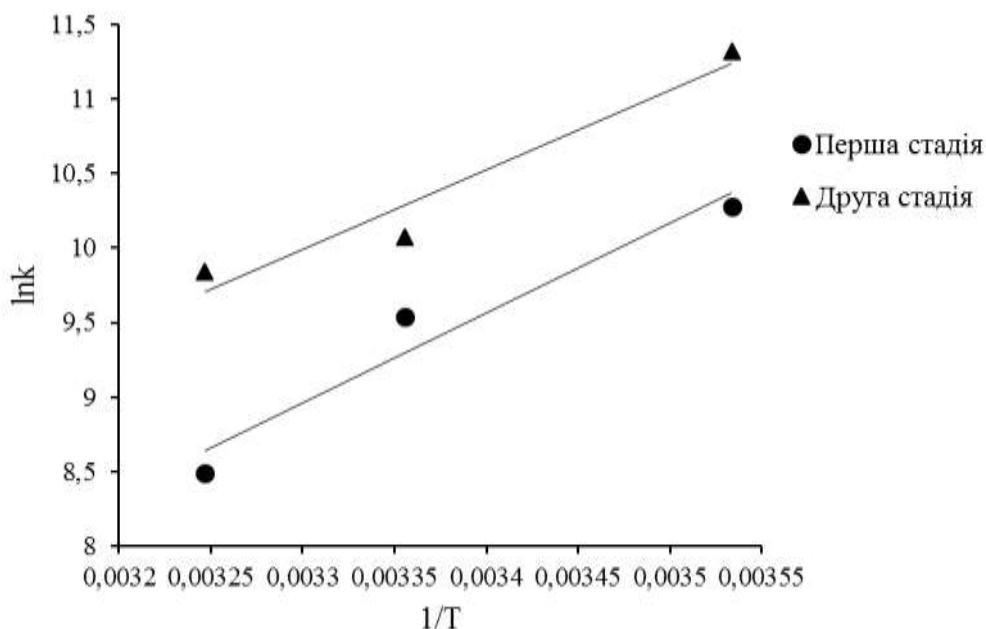


Рисунок 8.11 – Графічна залежність логарифма констант швидкості розчинення відкладів з підвищеним вмістом парафінів від зворотної температури для першої і другої стадій процесу

Результати визначення кінетичних параметрів рівняння Ареніуса у процесі розчинення АСПВп в прямогонній нафтовій фракції 110 – 150 °С узагальнені в табл.8.9.

Таблиця 8.9 – Основні кінетичні характеристики розчинення АСПВп прямогонною нафтовою фракцією 110-150 °С

Стадії розчинення	$k_0, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
перша	$5,63 \cdot 10^4$	50,14
друга	$2,04 \cdot 10^3$	44,38

Як свідчать дані макрокінетики (табл. 8.9) на першій стадії система характеризується більшою силою і орієнтацією міжмолекулярних зв'язків. Енергія активації розчинення парафінових відкладів на наступному етапі незначно знижується, що пояснюється зменшенням структурної міцності насичених парафінових вуглеводнів, переважно н-алканів. Зниження енергії активації розчинення парафінових відкладів обумовлено переходом системи зі зв'язнодисперсного стану у вільнодисперсний, а сама взаємодія парафінових складових зразку, стає слабкою.

8.2.3 Підвищення розчинної здатності прямогонних нафтових фракцій додаванням присадок

Аналіз отриманих даних показав, що використання прямогонних нафтових фракцій для розчинення відкладів з підвищеним вмістом парафінів не забезпечує необхідну ефективність. Максимальна ступінь розчинення під час використання фракцій 110 – 150 °С і 150 – 200 °С склала 0,55 частки. Для підвищення ефективності розчинників даного типу дослідили композиції на їх основі з присадками-інгібіторами парафінових відкладів: синтезована присадка (розділ 2.3), Pachim P – 505, Pachim P – 501 (табл.2.6) [401].

У базовий розчинник вводили названі присадки у кількості 5 % мас. для посилення здатності до розчинення та руйнування АСПВ на дрібні фрагменти, створення навколо вже диспергованих часток сольватних оболонок, що

перешкоджають об'єднанню їх у вихідні конгломерати та зниження міжфазного натягу на межі АСПВ-розчинник.

Аналіз отриманих результатів представлено на рис. 8.12.

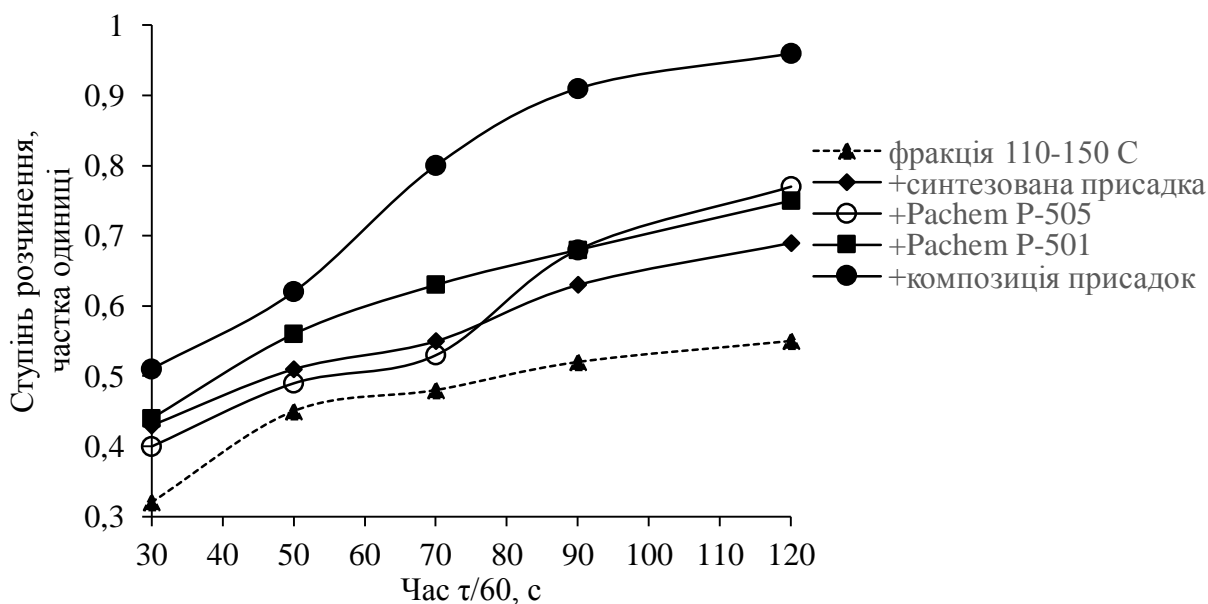


Рисунок 8.12 – Ступінь розчинення осадів парафінистого типу в прямогонній нафтовій фракції 110 – 150 °С та в прямогонній нафтовій фракції 110 – 150 °С з 5% об. присадок: синтезованої, Pachem P – 505, Pachem P – 501 і композиції присадок складу: 1,5% об. синтезованої, 1,5% об. Pachem P – 505, 2% об. Pachem P – 501 за температури 35 °С.

Присадки не являються розчинниками, однак їх введення збільшило не тільки «справжню» розчинність компонентів, а і диспергуючу здатність АСПВ. Про це свідчать підвищення ступеня розчинності з 0,57 до 0,73 (синтезованої присадки), 0,78 (Pachem P – 501), 0,8 (Pachem P – 505), 0,96 (композиційна суміш трьох присадок).

У випадку АСПВ парафінового типу спостерігається позитивний синергетичний ефект для композиційної суміші присадок практично рівного співвідношення компонентів. Їх розчинна здатність вище  $\sim$  в 2 рази в порівнянні з базовим розчинником (рис. 8.11). Синергетичний ефект від дії трикомпонентних присадок дозволяє істотно підвищити ефективність прямогонної нафтової фракції до рівня промислових реагентів-інгібіторів.

АСПВ є типом відкладів з підвищеним вмістом твердих «парафінів» з присутністю асфальтенів та смол, здатних до утворення стійкого зв'язку з високомолекулярними вуглеводнями. В розчин переходить більше диспергованих частинок «парафінів» і для запобігання їх повторного агрегування потрібний підвищений вміст присадок (до 5 % об.).

Зі збільшенням концентрації присадок вище 5% об. відбувається нарощування поверхневих шарів асоціатів молекулами присадок, які знижують поверхневу активність внаслідок слабкої спорідненості з ядром агрегатів відкладів і, відповідно, меншого ефекту взаємодії з парафіно-асфальтеновими складовими. Крім того, за надмірної концентрації присадок більше 5% об. відбувається їх адсорбція на поверхні АСПВ, а полімолекулярний шар, що утворюється, перешкоджає проникненню до поверхні АСПВ активних складових присадок.

Ефективна дія композиційних сумішей присадок на АСПВ з підвищеним вмістом парафінів пов'язано насамперед з посиленням розчинності смол і асфальтенів, присутніх у відкладах, які є цементуючими агентами кристалів твердих парафінів.

Отримані результати підтверджують доцільність застосування багатофункціональних присадок та їх композицій для руйнування АСПВ з урахуванням синергетичної дії та особливостей спільного протікання процесів розчинення і диспергування.

### 8.3 Використання асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості компонента сировини вісбрекінгу

Відомі ряд методів переробки твердих відкладів і залишків, які утворились під час зберігання нафти в резервуарах нафтопереробних заводах [431, 432, 433, 434].

Термічний метод полягає у спалюванні нафтових відкладів, використанні тепла і газів, що утворюються. Розділення відкладів хімічними методами на складові з наступним використанням отриманих фракцій

базуються на застосуванні розчинників, деемульгаторів і поверхнево-активних речовин. Механічні методи включають фільтрування, відстоювання або сепарацію відкладів. Під час біологічної утилізації АСПВ використовують мікроорганізми, для яких вуглеводневі складові являються субстратом живлення [435].

Утилізація нафтових відкладів можлива під час використання їх в якості сировинного компонента для виробництва окислених та компаундованих бітумів, які застосовуються у будівництві доріг, будинків та споруд, але має сезонний попит, що не дозволяє вирішити повністю проблему утилізації АСПВ.

Можлива переробка відкладів термодеструктивними методами. Існує два підходи до проведення процесу термодеструкції важких вуглеводнів: глибоке розкладання з максимальним виходом газів і дистильованих фракцій і мінімальним виходом крекінг-залишку. У кінцевому випадку це процеси коксування, які максимально підвищують глибину переробки нафти.

Поглибленню переробки нафти сприяє процес вісбрекінгу, який полягає в неглибокому розкладанні важких фракцій з метою одержання котельного палива зниженої в'язкості без застосування дистильованих фракцій для розбавлення. Вісбрекінг розповсюджений в європейських країнах і є найбільш освоєним та дешевшим серед відомих термічних методів переробки нафтових залишків [436, 437].

Отриманий на установках вісбрекінгу газ характеризується значним вмістом метану і етану і помірним вмістом ненасичених вуглеводнів (25 – 30% мас.) і зазвичай використовується після очищення від сірководню в якості палива для власних потреб підприємства.

Легка частина бензинових фракцій після очищення від сірчистих сполук може додаватися в товарні бензини або до бензину, який направляється на процеси гідроочищення і риформінгу.

Газойль вісбрекінгу використовують після гідроочищення як компонент дизельного палива. Залишки вісбрекінгу застосовують в якості котельного

палива або його компоненту. В'язкість отриманого котельного палива знижується по відношенню до вихідної сировини у 6 – 10 разів і одночасно знижується температура застигання на 6 – 10 °С [438].

У кожного з цих способів термічної деструкції відкладів щодо технологічного оформлення процесу є свої переваги і недоліки. Тому рішення про застосування тієї чи іншої технології приймається виходячи з типу підприємства, а також потужностей з переробки дистильованих продуктів.

Метою дослідження даного розділу являлось розроблення основ ефективної технології вісбрекінгу із залученням до сировини асфальто-смоло-парафінових відкладів. Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

1) дослідження процесу вісбрекінгу чистого гудрону і суміші гудрону з органічною частиною АСПВ в проточному реакторі;

2) визначення оптимальної кількості органічної частини відкладів у сировині вісбрекінгу для одержання максимального виходу паливних фракцій з одночасним отриманням залишку, який відповідає вимогам котельного палива;

3) розроблення технологічної схеми і проведення оцінювального розрахунку реакційного блоку промислової установки вісбрекінгу потужністю 50 тис. тон на рік.

Реалізація даної технології дозволить отримувати додаткові кількості бензинових і газойлевих фракцій, які можуть бути використані як сировина для одержання моторних палив, а залишок як сировина каталітичного крекінгу або котельного палива.

Для дослідження обрано гудрон та відклади донного накопичення резервуару зберігання нафти, фізико-хімічні характеристики яких наведені у таблиці 8.10. Випробування проводили за методикою, наведеною у розділі 2.10, підрозділі 2.10.2.

Фізико-хімічні характеристики гудрону та відкладів донного накопичення резервуару зберігання нафти, характеристики яких наведені у

табл. 8.10.

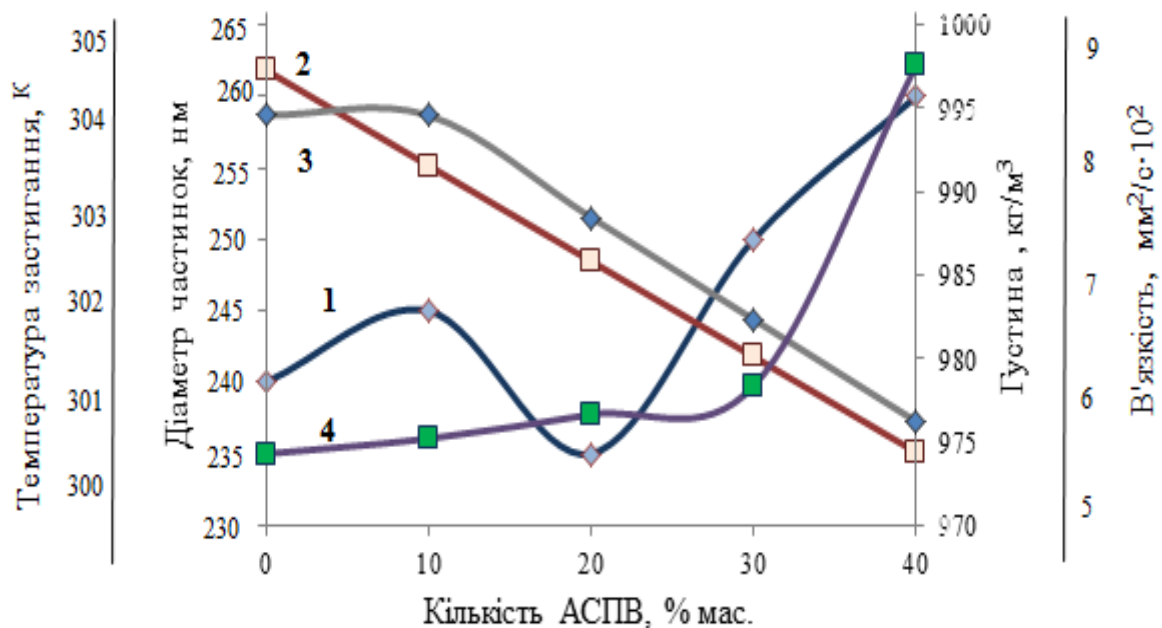
Таблиця 8.10 – Фізико-хімічні характеристики сировини вісбрекінгу

Показники	Зразок гудрону	АСПВ
1	2	3
Густина при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	997	940
Молекулярна маса	790	670
Вміст сірки, % мас	2,4	1,3
Коксівність, % мас.	17,3	-
Температура застигання, К	304	301
В'язкість кінематична, мм <sup>2</sup> /с		
при 80 °С	518	960
при 100 °С	245	316
Органічна частина, % мас.	100	95,8
Груповий вуглеводневий склад, % мас.:		
парафіни	10,2	27,1
ароматичні	53,3	33,18
смоли	28,4	11,1
асфальтени	6,1	16,5

Узагальнені результати вивчення впливу вмісту АСПВ на якісні характеристики сировинної суміші наведені на рис. 8.13.

У всьому діапазоні зміни вмісту органічної частини АСПВ у гудроні від 0 до 40 % відмічається зменшення показників густини і температури застигання сировини, що відповідає властивостям вихідних компонентів.

Вплив вмісту АСПВ на динаміку змін розмірів дисперсних часток, в'язкості та температури застигання починає помітно проявлятися у випадку перевищення 20 % порогу. Введення в сировину суміш більше 20 % АСПВ супроводжується інтенсивним укрупненням дисперсних часток, зниженням температури застигання та підвищенням в'язкості. Це пояснюється зростаючим впливом асфальтенів на агрегативну стійкість колоїдно-дисперсної системи.



1 – діаметр частинок, нм; 2 – густина, кг/м<sup>3</sup>; 3 – температура застигання, К;  
4 – в'язкість, мм<sup>2</sup>/с при 353К.

Рисунок 8.13 – Залежність характеристик сумішевої сировини від вмісту АСПВ

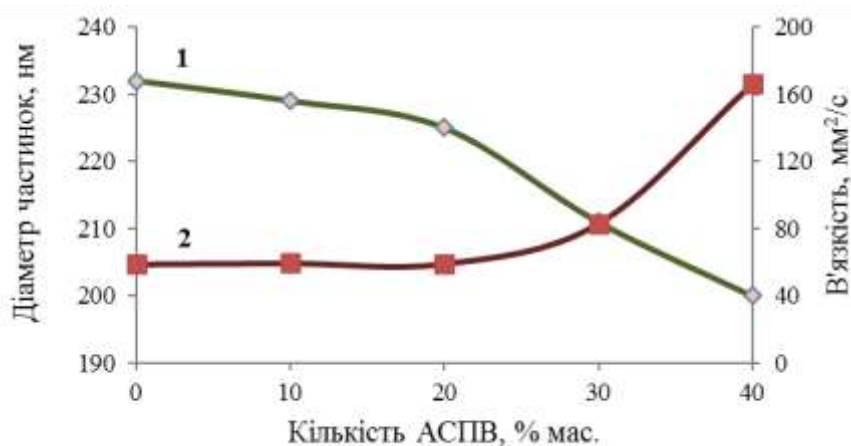
Вплив АСПВ на кількість та в'язкість отриманих продуктів вісбрекінгу зведено в табл.8.11 та на рис. 8.14.

Таблиця 8.11 – Результати лабораторного дослідження процесу вісбрекінгу

Номер суміші					
1	2	3	4	5	6
Склад суміші, % мас.	1	2	3	4	5
Гудрон	100	90	80	70	60



1	2	3	4	5	6
АСПВ	0	10	20	30	40
Вихід продуктів					
Газ вуглеводневий	2,3	2,9	3,7	4,1	4,3
Бензинова фракція (п.к. – 453 К)	3,0	3,8	4,7	5,0	5,2
Газойлева фракція (453 – 623 К)	6,7	8,4	10,7	11,6	15,1
Вісбрекінг-залишок >623 К	86,8	84,2	80,9	79,0	74,4
Коксоутворення (візуально)	не суттєве	не суттєве	не суттєве	суттєве	значне



1 – діаметр частинок, нм; 2 – в'язкість вісбрекінг-залишку за 353 К, мм<sup>2</sup>/с.

Рисунок 8.14 – Залежність характеристик крекінг-залишку від вмісту АСПВ

У процесі додавання 10 % мас. АСПВ спостерігався дещо збільшений вихід дистилатних фракцій, не суттєве коксоутворення, незначно змінюється в'язкість крекінг-залишку у порівнянні з в'язкістю залишку, одержаного

вісбрекінгом гудрону. Збільшення кількості відкладів у сировині до 20% мас. супроводжується підвищенням виходу бензинових та газойлевих фракцій, зменшенням в'язкості вісбрекінг-залишку до величини, яка відповідає нормативним вимогам на котельне паливо.

У процесі додавання 30 і 40 % мас. АСПВ спостерігається суттєве зростання коксоутворення, підвищується в'язкість вихідної сировини та значно зростає в'язкість вісбрекінг-залишку

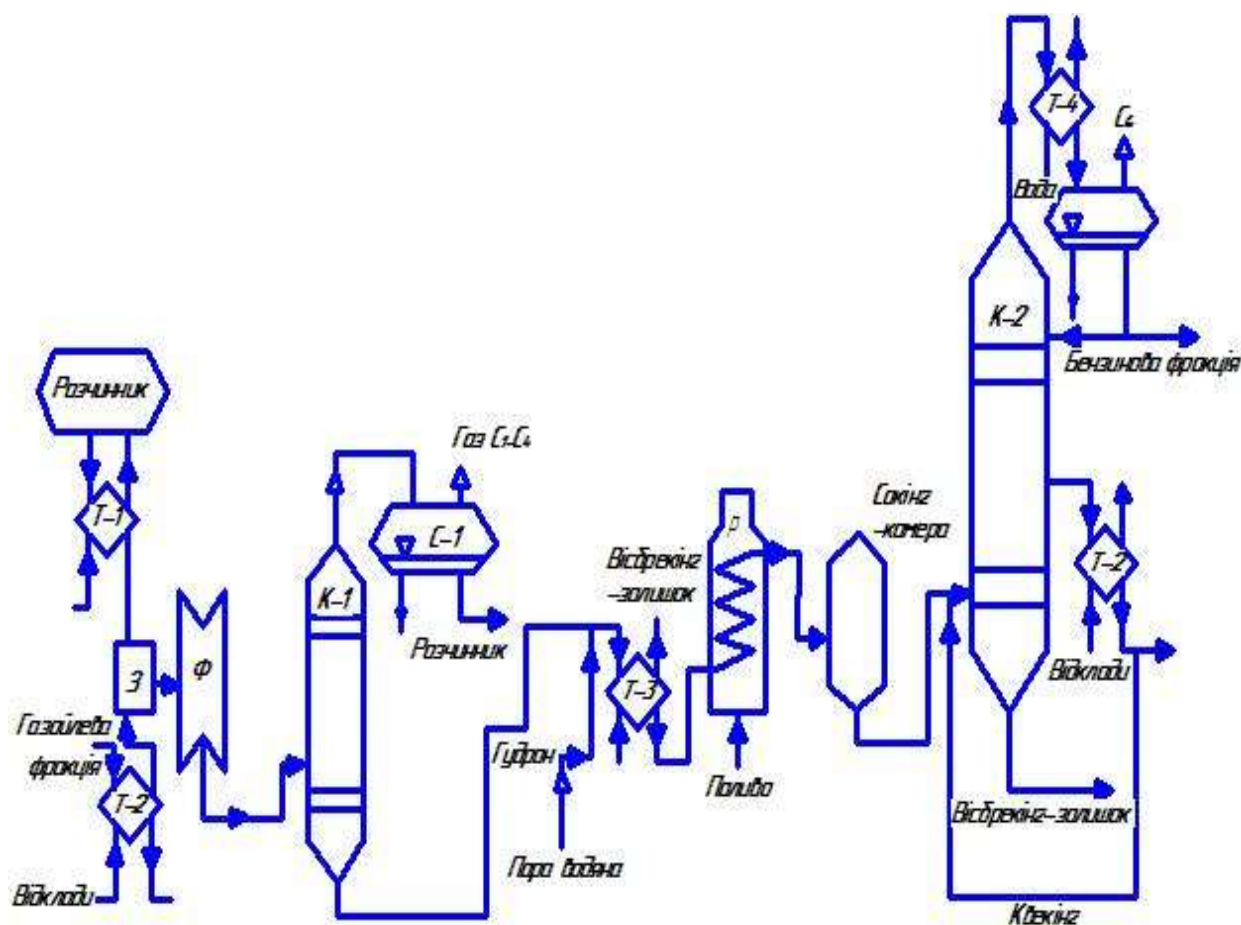
Такі результати пояснюються змінами вуглеводневого складу вихідної сумішевої сировини. Додавання АСПВ підвищує відносний вміст асфальтенів і парафінів, знижує кількість смол і ароматичних сполук. У процесі вісбрекінгу асфальтени відносно слабо піддаються трансформаціям, тоді як смоли перетворюються на більш легкі вуглеводні, що мають характеристики дистилатів. Чим вище вміст асфальтенів в сировині і менше в ньому смол, тим менше зниження в'язкості в залишку вісбрекінгу. Зростання в'язкості вісбрекінг-залишку пояснюється утворенням продуктів ущільнення. Одночасно, особливістю ароматичних вуглеводнів є схильність їх до реакцій ущільнення з утворенням конденсованих ароматичних вуглеводнів. Продукти ущільнення є вихідним матеріалом для утворення смолистоасфальтових і коксоподібних речовин. Сировина, багата ароматичними вуглеводнями, є найменш бажаною для переробки з отриманням світлих продуктів – вона вимагає жорсткого режиму проведення процесу і буде мати значну схильність до коксоутворення.

Експериментально встановлено, що додавання до сировини вісбрекінгу до 20% мас. АСПВ не суттєво збільшує відносний вміст асфальтенів і ароматики, не порушує агрегативну стійкість сировини і істотно не впливає на якісні і кількісні показники кінцевих продуктів процесу.

За результатами моделювання в лабораторних умовах процесу вісбрекінгу з виносною реакційною камерою із залучанням АСПВ до сировини запропонована промислова технологічна схема вісбрекінгу. Для

цього в існуючу технологічну схему включено блок підготовки важких нафтових відкладів.

Сольвент нагрівається в теплообміннику Т-1, подається в змішувач З-1, куди направляється АСПВ, підігрітий газойлем в теплообміннику Т-2. Після змішувача гомогенізована суміш фільтрується і подається в колону К-1, де зверху відганяється сольвент, а знизу колони відбирається АСПВ. Модернізована схема термічної деструкції сумішевої сировини наведена на рис. 8.15.



Т-1, 2, 3, 4 – теплообмінники; Ф – апарат для фільтрації під вакуумом; С-1, 2 – сепаратори; К-1, 2 – ректифікаційні колони; П – піч, З- змішувач

Рисунок 8.15 – Комбінована технологічна схема процесу вісбрекінгу гудрону із залученням органічної частини АСПВ:

Гарячий гудрон, нагрітий до 363 К, з установки первинної перегонки нафти змішується з водяною парою і підготовленими АСПВ, проходить

трубний простір теплообмінника Т-3, де підігрівається теплом газойлю, який виходить з колони К-2, та подається до змішувача печі П, де нагрівається до температури 703 – 723 К. Використання водяної пари в якості турбулізатора дасть можливість запобігти коагуляції та ущільненню основних коксоутворюючих компонентів – асфальтенів. Після печі сировина вісбрекінгу подається у сокінг-камеру під тиском 4,2 МПа. Отримана продуктова суміш направляється у фракційну колону К-2. До входу в колону суміш охолоджується подачою у лінію холодного газойлю. Зверху колони відбирається газобензинова суміш, яка охолоджується водою в теплообміннику Т-4 до температури 318 К. У сепараторі С-2 газопродуктова суміш розділяється на жирний газ і бензинову фракцію. Частина останньої повертається в колону у вигляді зрошення. В середній частині колони відбирається газойлева фракція, яка охолоджується у теплообміннику Т-2. Частина її повертається у вигляді рециркуляту на вхід колони. З низу колони відбирається залишок вісбрекінгу.

Для підтвердження доцільності запропонованого способу утилізації АСПВ [433] проведено порівняльний аналіз економічних показників виробництва продукції під час переробки чистого гудрону та із залученням органічної частини АСПВ продуктивністю 50 тис. т/рік по сировині. За основу розрахунків взяли результати лабораторних експериментів (табл.8.10). Порівняння основних показників ефективності переробки чистого гудрону та проекту із залученням органічної частини АСПВ узагальнено у табл. 8.12 [439].

Аналізуючи таблицю, можна відмітити, що прибуток від переробки гудрону у суміші з 20% мас. АСПВ складає 76600 тис. грн., а прибуток від переробки чистого гудрону – 42550 тис. грн. Залучення АСПВ до переробки гудрону є надзвичайно економічно вигідним рішенням, яке дозволить з відходів одержати додаткову кількість компонентів палив і навіть, враховуючи витрати на модернізацію установки вісбрекінгу, забезпечить збільшення прибутку у 1,2 рази.

#### 8.4 Утилізація асфальто-смоло-парафінових відкладів в якості компонента мастил

Раціональне використання нафтових відкладів, що утворюються під час зберігання нафти, може служити суттєвим кроком у створенні ресурсозберігаючої безвідходної технології на базі комплексного використання сировини природного походження.

Таблиця 8.12 – Порівняння економічності процесу вісбрекінгу чистого гудрону та гудрону із залученням органічної частини АСПВ

Сировина	Склад, %	Кількість, тис. т	Ціна, грн./т	Вартість, тис.грн
1	2	3	4	5
Взято:				
гудрон	100	50	8000	400000
Одержано:				
газ	2,3	1,15	3000	3450
бензинова фракція	3,0	1,5	10000	15000
газойлева фракція	6,7	3,35	10000	33500
залишок	86,8	43,4	9000	390600
всього	98,8	-	-	442550
прибуток	-	-	-	42550
Взято:				
гудрон	80	40	8000	320000
АСПВ	20	10	5000	50000
Всього	100	50	13000	370000
Одержано:				
газ	3,7	1,85	3000	5550
бензинова фракція	4,7	2,35	10000	23500

## Продовження табл. 8.12

1	2	3	4	5
газойлева фракція	10,7	5,35	10000	53500
залишок	80,9	40,45	9000	364050
всього	-	-	-	446600
прибуток	-	-	-	76600

Запропонований варіант відділення органічної маси від механічних домішків і води, присутніх у нафтових відкладах [440] дозволив залучати нафтові відклади в якості сировини цінних і дефіцитних нафтопродуктів.

Випробування відмитої органічної частини АСПВ в складі комплексних мастил проводили за методикою 2.10.3., 2.10.4.

Властивості мастил аналізували за певними експлуатаційними показниками якості (табл.2.12).

8.4.1 Асфальто-смоло-парафінові відклади в якості компонента кальцієвого мастила

Доказом ефективності кальцієвого мастила з додаванням відкладів нафти у пробах складу вказаного у табл. 2.9 є результати, отримані в ході дослідження (табл.8.13).

Таблиця 8.13 – Фізико-хімічна характеристика зразків мастила з наповнювачем

Показники якості	Мастило «Солідол ЖСХ»	Зразок1 (2% АСПВ)	Зразок 2 (5% АСПВ)	Зразок 3 (10% АСПВ)
1	2	3	4	5
Пенетрація при 25°C, мм 10 <sup>-1</sup>	230-290	265	263	282
Температура краплепадіння, °C	не нижче 80	103	103	103

Продовження табл.8.13

1	2	3	4	5
Межа міцності на зрушення при 50 °С, Па	не менше 196	160	190	220
Колоїдна стабільність, %	не більше 10	4,4	4,7	5,2
Критичне навантаження, Н	872,2	823,2	735	832,2
Навантаження зварювання, Н	1646,4	1550	1568	1568
Діаметр плями зношування, мм	0,37	0,5	0,52	0,56

З таблиці 8.13 видно, що додавання АСПВ суттєво не впливає на фізико-хімічні характеристики кальцієвого мастила. Деякі коливання значень показників якості присутні, але знаходяться у нормованих межах. Одержане мастило з наповнювачем характеризується нормальною консистенцією, густотою (м'якістю) і здатне нести навантаження та чинити опір видавлюванню його з вузла тертя про що свідчить значення показника мастила за пенетрацією при 25 °С в межах 263 – 282 мм 10<sup>-1</sup>. Температура краплепадіння при 103 °С надасть даному мастилу можливість надійно утримуватися в механізмах: не витікати з підшипників, не сповзати з поверхні під дією сили тяжіння та розбризкуватися під дією відцентрових сил, і як наслідок – подовжує термін його експлуатації без поповнення. Крім того, мастило з таким значенням температури краплепадіння виключає перегрів деталей у процесі тертя. Показник навантаження зварювання (1568 Н) під час додавання 10 % АСПВ характеризує знижені антизадирні властивості пластичного мастила, відхилення становить 4,5 %, що є в межах норми.

Мастило запропонованого складу [441] може бути використане для змащування грубих вузлів тертя: підшипників кочення і ковзання, шарнірів,

гвинтових і ланцюгових передач, тихохідних шестерних редукторів сільськогосподарських і транспортних машин, промислового і будівельного обладнання в інтервалі температур від мінус 25 °С до плюс 65 °С.

#### 8.4.2 Асфальто-смоло-парафінові відклади в якості компонента графітного мастила

Ефективність графітного мастила з додаванням відкладів нафти перевірили у пробах складу вказаного у таблиці 2.11. Підготовку зразків та їх випробування проводили за методикою 2.11. Отримані мастила аналізували за показниками якості (табл.2.12). Доказом ефективності мастила у дослідних пробах є отриманні результати (табл.8.14).

Таблиця 8.14 – Фізико-хімічна характеристика зразків графітного мастила з наповнювачем

Показники якості	Мастило графітне «Ж»	Зразок:		
		1	2	3
		% АСПВ		
		2	5	10
Пенетрація при 25 °С, мм ·10 <sup>-1</sup>	не менше 250	281	272	268
Температура краплепадіння, °С,	не нижче 76	103	103	103
Межа міцності на зрушення при 50 °С, Па	не менше 100	220	240	160
Колоїдна стабільність, %	не більше 5	6,05	4,49	4,9
Критичне навантаження, Н	900	980	823,2	872,2
Навантаження зварювання, Н	1646	1646,4	1744,4	1646,4
Діаметр плями зношування, мм	0,5	0,5	0,56	0,66

З таблиці 8.14 видно, що під час додавання АСПВ більшість фізико-хімічних характеристик графітного мастила залишились в межах нормативів. Деяке зростання значення колоїдної стабільності на 1 % відносно норми у



зразку 1 свідчить про часткове зниження здатності мастильної композиції утримувати рідку фазу і не розшаровуватися у процесі зберігання і експлуатації. Поява невеликої кількості оливи, що виділиться під час його зберігання не є недоліком. Мастило за таким значення показника відноситься до категорії із задовільною колоїдною стабільністю. Незначне виділення оливи інколи бажано, особливо для змащування підшипників кочення.

У зразку 2 для концентрації АСПВ 5 % мас. межа міцності на зрушення для 50°C склала 240 Па. Перевищення цього показника зміщує межу переходу мастила від стану спокою до пластичної течії під час більших навантажень, характеризує його здатність утримуватися в негерметизованих вузлах тертя, протистояти скиданню з рухомих деталей під впливом інерційних сил і утримуватися на похилих і вертикальних поверхнях.

Значенням межі міцності на зрушення (від 240 до 160 Па) свідчить про доцільність заміни частини нафтових олив відкладами, які позитивно вплинули на експлуатаційні властивості і якість мастил.

Для прогнозування поведінки мастильного матеріалу в умовах експлуатації провели дослідження на чотирикульковій машині для оцінювання впливу наповнювачів – графіту та АСПВ на змащувальні властивості отриманих сумішей.

Результати випробувань вказують, що введення АСПВ у кількості 5 % покращує змащувальні властивості продукту. Введення нафтового залишку у кількості 10% також покращує змащувальні властивості, але збільшує діаметр плями зношування до 0,66 мм, тому така кількість є критичною.

Графітне мастило з наповнювачем [442] може бути використане для змащування грубих важконавантажених механізмів (відкритих шестерних передач, різьбових з'єднань, ходових гвинтів, домкратів, ресор тощо), а за температур нижче мінус 20 °C можливим є застосування мастила в ресорах та інших аналогічних пристроях.

## 8.5 Використання асфальто-смоло-парафінових відкладів як додатку до нафтових дорожніх бітумів

Сучасний рівень розвитку автомобільного транспорту, пов'язаний зі збільшенням грузоперевезень та інтенсивністю руху, призводить до зростання динамічних навантажень на дорожнє покриття. Ці фактори потребують подальшого підвищення якості дорожнього бітуму та пошуку нових технічних та технологічних рішень для досягнення необхідних фізико-механічних характеристик асфальтобетонних покриттів [443, 444].

Необхідними умовами підвищення якості бітума, як в'язучого матеріалу, є висока адгезія до поверхні мінеральних матеріалів, розширення інтервалу пластичності, яка забезпечує високу ступінь стійкості до розтріскування покриттів в умовах низьких температур, відсутність пластичних деформацій та стабільність властивостей за високих температур.

За своєю природою бітуми не мають достатніх адгезійних характеристик та необхідної міцності, тому переважно склеюють тільки мінеральні складові основної породи і стають крихкими у зимовий період. Таке явище характерне для всієї території України.

У виробництві бітумів іноді виникає проблема з неконтрольованим коливанням показників якості сировини, яка надходить на переробку. В результаті спостерігається не відповідність показників бітуму вимогам нормативів. Незначні зміни вмісту алканових, циклоалканових і ароматичних вуглеводнів, мальтенів, асфальтенів впливають на якісні показники бітумів.

Одним з перспективних шляхів покращення адгезійних властивостей бітумів являється застосування спеціальних додатків і модифікаторів, які здатні забезпечити матеріалу високе зчеплення з мінеральними наповнювачами та гальмувати старіння асфальтових покриттів [445, 446].

Додаванням органічної частини АСПВ покращує характеристики бітуму. Вказані складові являються відходами виробництва і їх використання – є можливим варіантом вирішення проблеми утилізації. Асфальтени, смоли, поліциклічні ароматичні вуглеводні, тверді парафіни і гетероорганічні

структури найбільш схильні до структурування бітумів. Високий ступінь дисперсності асфальтенів створює надлишок поверхневої енергії, внаслідок чого система стає термодинамічно і колоїдно нестійкою, прагне до розшарування на дві фази та характеризується схильністю до коагуляції і утворення відкладів. Це необхідно враховувати у процесі дозування інгредієнтів для приготування товарних продуктів при компаундуванні.

Відсутність або незначний вміст летких компонентів у АСПВ, високий вміст смол та асфальтенів, які суттєво впливають на сумісність бітумів з полімерами дозволяють регулювати дисперсність бітумно-полімерних сумішей (БПС). Так, наприклад, підвищення вмісту асфальтенових сполук знижує дисперсність таких композицій. У процесі аналізу співвідношення смоли : асфальтени у БПС встановлено чітку залежність дисперсності. Диспергація полімеру в бітумі тим більша, чим вище це співвідношення. Стосовно смол, то зростання їх вмісту дозволяє збільшити температуру пом'ягчення бітумів і підвищити їх твердість. Таким чином, додавання АСПВ до бітумно-полімерних сумішей здається можливим і перспективним. Регулювання і контроль вмісту смол і асфальтенів дозволить стабілізувати склад сировини [447 449].

Гарячою фільтрацією під вакуумом нефрасом С-155/200 розчиняли органічну частину АСПВ. Розчинники відділяли простою перегонкою. Результати аналізу органічної частини відкладів представлено в табл. 8.15

Таблиця 8.15 – Характеристика органічної частини АСПВ

Органічна частина, % мас.	95,80
Густина, кг/м <sup>3</sup>	940
Температура плавлення, °С	46
Груповий склад, % мас.:	
-смоли	11,1
-асфальтени	16,5
-парафіни	27,1

Органічну частину АСПВ для експериментальної перевірки додавали в нафтові дорожні бітуми марок БНД 60 / 90 і БНД 90 / 130.

Процес виготовлення бітуму, модифікованого полімерами (БМП) включав:

– інтенсивне перемішування протягом 1 години лопатковою мішалкою за температури 160 – 165 °С з додаванням АСПВ до бітуму;

– введення латексу і блоксополімеру стирол-бутадієн-стирол з подальшим інтенсивним перемішуванням БМП протягом 1,5 годин за температури 160 – 165 °С.

Відповідно до нормативних вимог [450] здійснювали випробування зразків БМП. Результати дослідження впливу добавок АСПВ на основні показники бітуму представлені в таблиці 8.16.

Таблиця 8.16 – Характеристики бітумів з добавками АСПВ

Марка бітуму	Вміст АСПВ, % мас	Пенетрація, П <sub>25</sub> , 0,1 мм	Температура розм'якшення, Т <sub>p</sub> , °С	Дуктильність, Д <sub>25</sub> , см	Індекс пенетрації
БНД 60/90	-	68	50	61	-0,45
	3	52	53,5	55	-0,27
	5	46	54	54	-0,44
	8	42	55	50	-0,42
	12	40	56	43	-0,32
БНД 90/130	-	100 (норма 90-130)	45 (норма 43 – 49)	73 (норма не менше 65)	-0,8 (норма - 2,0 ÷ +1,0)
	3	97	47	70	-0,27
	5	94	49,5	70	-0,35
	8	89	50	68	0,32
	10	86	51	66	0,47

Вплив вмісту АСПВ на температуру розм'якшення бітумів марок БНД 60 / 90 та БНД 90 / 130 відповідає лінійній залежності, яка апроксимується рівнянням:

$$T = A \cdot X_{\text{АСПВ}} + B, \quad (8.5)$$

де  $A$  – коефіцієнт, який дорівнює 0,597 для БНД 90 / 130 та 0,546 для БНД 60 / 90;

$B$  – коефіцієнт, який дорівнює 45,4 для БНД 90 / 130 та 50,86 для БНД 60 / 90;

$X_{\text{АСПВ}}$  – концентрація АСПВ у асфальтобетонах, % мас.

Як видно з таблиці 8.16 зі зростанням вмісту АСПВ в бітумі значення пенетрації знижується з 68 до 40 одиниць для БНД 60 / 90 і з 97 до 86 для БНД 90 / 130. Бітуми з вищою пенетрацією мають більш низькі значення температури розм'якшення. Це пояснюється тим, що за обидва дослідних параметра відповідає надмолекулярна структура бітуму, яка впливає на реологічні властивості в'язучого. Чим більша концентрація надмолекулярних утворень, тим нижча пенетрація і вище температура розм'якшення. Пенетрація бітуму для 25 °С є не стільки характеристикою його в'язкості, скільки характеристикою його міцності на зрушення у процесі проникнення в нього стандартної голки. Чим нижче пенетрація, тим міцніше шар бітуму, який склеює частки кам'яних матеріалів в асфальтобетоні.

Чим вище температура розм'якшення, тим більша температуростійкість бітуму і ймовірніше, що асфальтобетонне покриття, в якому він використаний, не буде піддано пластичним (незворотнім) деформаціям. Очевидно, що чим спекотніше район застосування асфальтобетонного покриття, тим доцільніше застосування бітуму з меншою пенетрацією і більш високою температурою розм'якшення.

Зменшення показника пенетрації при 25 °С та підвищення температури розм'якшення в дослідних зразках бітумів сприяли покращенню їх експлуатаційних показників.

Наявність дисперсної фази та задовільні характеристики таких бітумів за пластичністю підтверджує показник індексу пенетрації, значення якого знаходиться в нормативних межах – 0,43÷ – 0,44. Одержані бітуми за показником пенетрація відповідають вимогам стандарту [451].

За рецептурою комунального підприємства «Кременчуцьке підприємство спеціалізоване шляхоремонтнобудівельне управління» одержано дослідні зразки асфальтобетонної суміші на основі модифікованого бітуму з певним вмістом АСПВ.

В табл. 8.17 представлені результати аналізів товарного асфальтобетону [452], виготовленого з бітумів з додатками АСПВ.

Таблиця 8.17 – Результати випробування асфальтобетону з бітумів з додатками АСПВ

Асфальто бетон на базі БНД	Додаток АСПВ, % мас.	Вологонасичення по об'єму, %	Межі міцності при стисканні при 20 °С
БНД 60 / 90	-	1,6 (норма 1,0 – 3,0)	3,9 (норма не менше 2,5)
	3	2,1	3,2
	5	2,3	3,3
	8	2,3	3,3
	12	2,3	3,3
БНД 90 / 130	-	1,6 (норма 1,0 – 3,0)	4,0 (норма не менше 2,5)
	3	1,6	4,0
	5	1,5	4,1
	8	1,5	4,1
	10	1,5	4,1

Дані таблиці свідчать, що зразки асфальтобетону, які виготовлялись на основі модифікованого бітуму з додатками АСПВ, за показниками міцності у процесі стискання та водонасичення знаходяться в межах значень, зазначених стандартами.

Результати досліджень дали можливість розробити одностадійну схему підготовки модифікованого полімерами та додатками АСПВ бітуму (рис. 8.16).

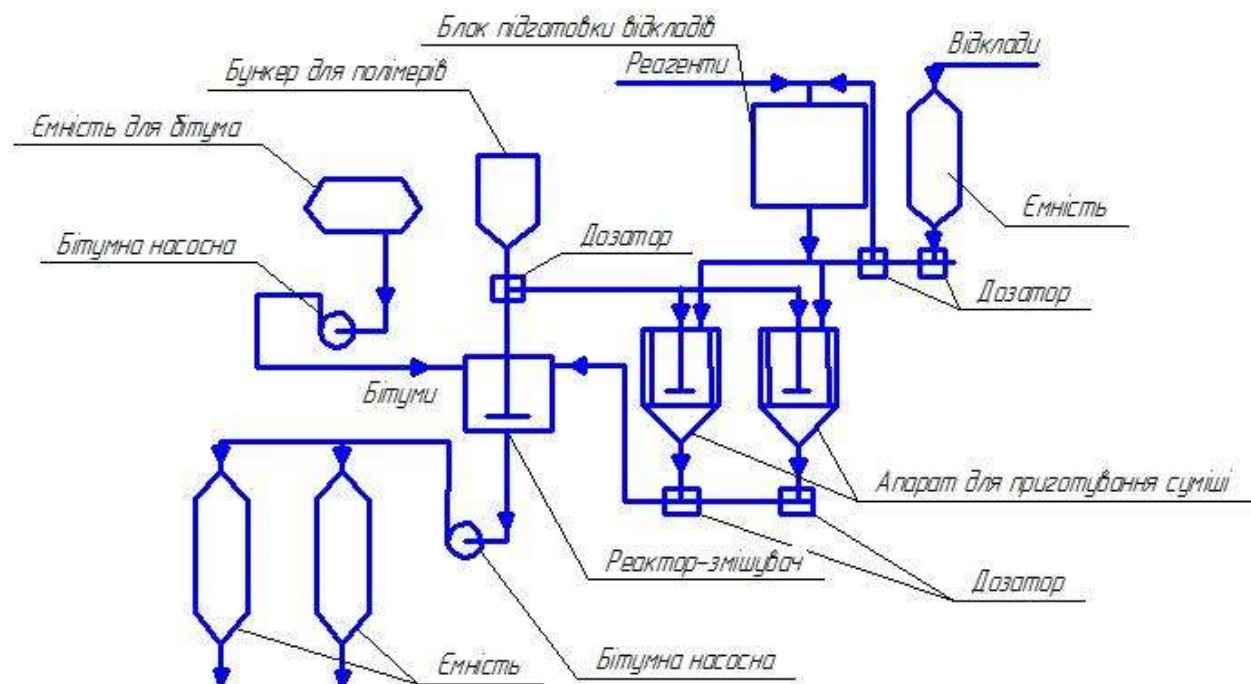


Рисунок 8.16 – Принципова схема приготування модифікованого бітуму із додаванням АСПВ

Початковий етап – зневоднення і нагрів окисленого бітуму до температури 150 – 160 °С. Процеси відбувались у ємності, з якої насосом підготовлений вихідний бітум перекачувався в реактор-змішувач. Наступним етапом готувався бітумний розчин у змішувачі із дозуванням АСПВ та певної кількості полімеру. Змішувач обладнано лопатковою мішалкою, яка виступала в ролі гомогенізатора полімерної складової у вуглеводневому середовищі.

Перед використанням АСПВ відстоюванням і фільтруванням зневоднювались і очищались від механічних домішок. Органічна складова відділялась від неорганічної із залучанням розчинника (нефрас С 155 / 200)

фільтрацією з підігрівом до 90 °С під вакуумом. Розділення органічної частини АСПВ і розчинника проводили простою перегонкою. Названі технологічні операції передбачалось проводити в окремому блоці підготовки АСПВ, який включено в технологічну схему утилізації. Відділена органічна частина АСПВ подавалась в окрему ємність, де передбачалось приготування полімерного розчину, або в ректор-змішувач.

Для стабілізації температури під час перемішування модифікованої бітумо-полімерної суміші в схемі передбачено підігрів до 140 – 160 °С та теплоізоляція змішувача.

Перемішування, циркуляція і перекачування продукту відбувається насосом протягом двох годин.

#### Висновки до розділу 8

1. Механічне видалення нафтових відкладів не вирішує питання їх раціональної утилізації, екологічних і економічних аспектів проблем пов'язаних з використанням їх в якості потенційного, цінного джерела додаткової вуглеводневої сировини.

2. Встановлено, що відмінності в складі відкладів визначають особливості їх розчинення в реагентах різної хімічної структури. Як показав комплекс експериментальних досліджень для розчинення парафіністих АСПВ найефективнішими виявились прямогонні нафтові фракції 110 – 150 °С і 150 – 200 °С. Для відкладів з підвищеним вмістом асфальтенових складових доцільно застосовувати композицію ароматично-аліфатичних розчинників на основі бензолу і гексану у співвідношенні 1:1 за максимальної допустимої температури 35 °С.

3. Доведено, що використання присадок-інгібіторів збільшило розчинність компонентів АСПВ через диспергувальну здатність з 0,57 до 0,73 у процесі застосуванні присадки рослинного походження, до 0,78 (Pachem P – 501), до 0,8 (Pachem P – 505) і до 0,96 використанні композиції з трьох присадок. Результати підтвердили доцільність застосування



багатофункціональних присадок та їх композицій з урахуванням синергетичної дії та особливостей спільного протікання процесів розчинення і диспергування АСПВ.

4. Обґрунтовано, що для розрахунку кінетичних параметрів розчинення АСПВ можна застосувати рівняння Єрофєєва - Колмогорова. Динаміка зміни ступеня розчинення АСПВ носить експоненціальний характер та включає дві стадії. Максимальна швидкість розчинення спостерігалась у перші хви процесу. Через 40 хв швидкість розчинення поступово знижується. Обробка експериментальних даних дозволила встановити константи швидкості та умовну енергію активації кожної стадії.

5. Дані про вплив хімічної природи розчинників АСПВ, а також вивчені закономірності та особливості кінетики розчинення в різних вуглеводневих системах є науковою основою для оцінки ефективності розчинників, що застосовуються для видалення АСПВ різної природи і можуть бути використані для прийняття технологічних рішень.

6. На базі створеної лабораторної установки для дослідження процесів термічного розкладання важких нафтових залишків визначені оптимальні умови та параметри вісбрекінгу гудрону з додаванням асфальто-смоло-парафінових відкладів під час одночасного отримання паливних фракцій і котельного палива. Розроблено основи технології вісбрекінгу гудрону із додаванням 20 % мас. органічної частини АСПВ та запропоновано принципову технологічну схему промислової установки.

7. Розраховано економічні показники ефективності впровадження в промисловість вісбрекінгу сумішевої сировини на прикладі установки потужністю 50 тис. тон на рік, які доводять, що використання АСПВ дає помітний економічний ефект через отримання додаткової кількості світлих нафтопродуктів і котельного палива.

8. Показана доцільність заміни частини нафтових олив органічною частиною відкладів у виробництві мастил. Експериментально підтверджено що введення до 10 % мас. АСПВ у процесі

виробництва кальцієвих і графітних мастил позитивно впливає на експлуатаційні властивості і їх якість. Про це свідчить відповідність фізико-хімічних характеристик зразків мастила вимогам нормативних значень таких як penetрація при 25 °С, температура краплепадіння, межа міцності на зрушення при 50 °С, колоїдна стабільність, критичне навантаження, навантаження зварювання та діаметр плями зношування.

9. Експериментально досліджено та показано, що додавання органічної частини АСПВ до бітумів супроводжується зниженням значення penetрації при 25 °С та збільшенням температури розм'якшення і спостерігається незначне зниження пластичності для БНД 60 / 90 з 61 до 53 см та БНД 90 / 130 з 73 до 66 см. Підвищення температури розм'якшення з 50 до 56 °С для БНД 60 / 90 та з 45 до 50 °С для БНД 90 / 130 досягається введенням АСПВ до бітумів 12 і 8 % мас., відповідно.

10. В умовах профільного підприємства та за його рецептурою вироблено зразки асфальтобетону з додатками АСПВ. Основні експлуатаційні показники зразків відповідають вимогам стандарту. Так, водонасичення по об'єму становить в межах 1,5 – 2,3 % (за нормою 1,0 – 3,0 %), нижнє значення міцності у процесі стискання складає 3,2 (за нормою не менше 2,5). Запропонована схема підготовки бітуму, модифікованого полімерами та додатками АСПВ.

Результати роботи, описані в розділі 8, опубліковані у фахових і наукометричних виданнях [440, 453, 454, 455, 456, 457], одержано патенти [441, 442, 458, 459] та доповідались на міжнародних конференціях [460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470].

## ВИСНОВКИ

1. Одержані наукові та експериментальні результати дозволили вирішити конкретну науково-практичну проблему – розробити технологію переробки нафтових сумішей з підвищеним виходом цільових фракцій інтенсифікацією процесу фракціонування оптимізацією складу і послідовності введення компонентів відповідно до запропонованого алгоритму та математичної моделі, що спрямовано на ресурсозбереження нафтової сировини.

2. Вперше з використанням кластерного та факторного аналізів багатовимірних фізико-хімічних характеристик та принципово нової форми графоаналітичного визначення фракційного складу вуглеводневої сировини реалізовано збільшення виходу газової фракції для двокомпонентних сумішей нафт марки CPC Blend та західно-українських родовищ (ЗУН) на 3,5 %, для трикомпонентної суміші нафт марки CPC Blend, західно-українських та східно-українських (СУН) родовищ на 2,6 % відносно адитивно розрахованих.

3. На підставі кінетичних досліджень розширено наукову уяву процесу формування асфальто-смоло-парафіністих відкладів і встановлено, що швидкість формування парафіністих відкладів з найбільшою достовірністю описуються логарифмічним кінетичним рівнянням, чисельні параметри якого залежать від співвідношення температур нафти, поверхні і температури застигання нафти. Підтверджено, що шар відкладів товщиною 1 мм знижує градієнт температур у 5 разів і швидкість накопичення відкладів зменшує в 2,5 – 3 рази.

4. Розроблено протоколи оцінки стійкості нафтових систем з використанням яких встановлено, що промислові зразки нафтових сумішей марки CPC Blend стійкі до випадіння асфальтенів за всіма значеннями обраних критеріїв; СУН – за двома показниками характеризується як потенційно нестійка і за певних обставин, здатна втратити стабільність; ЗУН – за всіма критеріями є нестійкою. На основі одержаних даних запропоновано низку

багатокомпонентних сумішей промислових зразків нафти, стійких до випадіння осадів.

5. Вперше на прикладі модельних систем показано, що в присутності осадотвірних компонентів (тверді парафіни, смоли, асфальтени) спостерігається пряма залежність зростання коефіцієнта флокуляції від концентрації твердих парафінів та асфальтенів і зворотна – від концентрації парафінів і смол. У смоло-парафіністих модельних сумішах смоли проявляють властивості природних поверхнево-активних речовин і уповільнюють процес кристалізації парафінів, тим самим знижуючи коефіцієнт флокуляції і перспективу утворення осаду. Асфальтени, навпаки, у присутності твердих парафінів є додатковими центрами кристалізації.

6. Обґрунтовано й експериментально доведено механізм стабілізуючої дії синтезованих діацилгліцеридів із відходів виробництва біодизеля, який полягає в адсорбції на поверхні парафінів їх неполярних алкільних ланцюгів з одночасним орієнтуванням полярних частин у дисперсійне середовище, що створює сили відштовхування між агрегатами через менше значення параметра розчинності ніж у вуглеводнів (у рідкій фазі на 27 – 37%, у твердій фазі на 37 – 57%) і супроводжується зниженням когезії між частками твердої фази. Підтверджено ефективність діацилгліцеридів як інгібіторів флокуляції асфальтенів додаванням до нафти у кількості до 0,1 % об. з підвищенням фактора стійкості сировини у 2 рази.

7. Доведено, що для розчинення парафіністих відкладів ефективними виявились прямогонні фракції 110 – 150 °С і 150 – 200 °С, для відкладів з підвищеним вмістом асфальтенових складових доцільно застосовувати композицію ароматично-аліфатичних розчинників на основі бензолу і гексану у співвідношенні 1:1 за максимально допустимої температури 35 °С, яка обумовлена технологічними вимогами. Використання присадок-інгібіторів збільшує ступінь розчинності компонентів відкладів через диспергувальну здатність з 0,57 до 0,73 у процесі застосування діацилгліцеридів; промислових присадок Pashem P – 501 і Pashem P – 505 до

0,78 і 0,8, відповідно, і до 0,96 для композицій з трьох вищезазначених присадок. Динаміка зміни ступеня розчинення відкладів має експоненціальний характер та включає дві стадії: власне активне поверхневе розчинення асфальто-смоло-парафіністих відкладів та дифузійне повільне проникнення розчинника в середину твердого матеріалу і зворотній рух розчину. Розраховані константи швидкості і умовна енергія активації кожної стадії та одержані дані про вплив хімічної природи розчинників відкладів і особливості кінетики розчинення в різних вуглеводневих системах є науковою основою для ухвалення рішень у розробці ресурсозберігаючих технологій утилізації відкладів.

8. Розроблено рекомендації щодо заміни до 10 % мас. нафтових олів органічною частиною асфальто-смоло-парафіністих відкладів у виробництві кальцієвих і графітних мастил; введення 12 % мас. до бітумів у виробництві асфальтобетону; додавання 20 % мас. підготовлених відкладів до сировини вісбрекінгу. Запропоновано принципіві технологічні схеми промислових установок утилізації нафтових відкладів та ресурсозбереження вуглеводневої сировини. Прогнозовані економічні показники залучення у процес вісбрекінгу сумішевої сировини забезпечать зростання прибутку відносно переробки вихідного гудрону.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 
- 1 Рябов В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. – Москва: ИД «Форум», 2009. – 336 с.
  - 2 Гуров Ю.П. Моделирование процессов кристаллизации и структурообразования в системах твердых углеводородов нефти в присутствии депрессорных присадок и полиолефинов: дисс... канд. техн. наук: 05.17.07 / Гуров Юрий Петрович. ГОУ ВПО «Тюменский гос. нефтегаз. у-т» – Тюмень, 2003. – 146 с.
  - 3 Агаев В.Г. Фазовые переходы и структурообразование в модельных системах твердых углеводородов и депрессорных присадок / В.Г. Агаев, Ю.П. Гуров, Е.О. Землянский // Нефтепереработка и нефтехимия, 2004. – № 9. – С. 37– 40.
  - 4 Санин П.И. Углеводороды нефти / П.И. Санин // Успехи химии, 1976. – Т.45. – вып. 8. – С. 1361 – 1394.
  - 5 Петров А.А. Химия алканов / А.А. Петров. – М.: Наука, 1974. – 244 с.
  - 6 Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти/Л.П Казакова. М.: Химия, 1986. – 176 с.
  - 7 Переверзев А.Н. Производство парафинов/ А.Н. Переверзев, Н.Ф. Борданов, Ю.Н. Рошин. – М.:Химия, 1973 – 224 с.
  - 8 Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева.– Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.
  - 9 Abraham H. Asphalt and allied substances / H. Abraham // N.-Y.- London, 1929. – 891 p.
  - 10 Long B.R. The Concept of Asphaltenes / B.R. Long. J.W. Bunger, Li N.C. // Chemistry of Asphaltenes, American Chemical Society:Washington, DC. 1981. – P. 17 – 27.
  - 11 Иванова Л.В. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2011 – № 1. –

---

C.268 – 284.

12 Журавлев А.В. Исследование влияния депрессорных присадок на низкотемпературные свойства нефти и на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений / А.В. Журавлев, В.И. Павленина, Е.Ю. Пухова // Вестник ПНИПУ Химическая технология и биотехнология, 2019. – № 2. – С. 104 – 111.

13 Зевакин Н.И. Парафиноотложения в пластовых условиях горизонта Д1 Ромашкинского месторождения / Н.И. Зевакин, Р.З. Мухаметшин // Сборник научных трудов ТатНИиПИНефть. ВНИИОЭГ, 2008 – 472 с.

14 Копей Б.В. Склад і властивості асфальтосмолистих речовин. Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ / Б.В. Копей, О.Р. Мартинець, А.Б. Стефанишин, 2014. – № 2(51). – С. 45 – 50.

15 Фарляева А.Ф. Асфальтосмолопарафинистые отложения и их свойства, причины и условия образования / А.Ф. Фарляева, А.Р. Филиппова, Е.Ф. Трапезникова // Вестник молодого ученого УГНТУ. Прикладные и академические исследования, 2015. – № 3. – С. 101 – 106.

16 Yang X. Asphaltenes and waxes do not interact synergistically and coprecipitate in solid organic deposit / X. Yang, P. Kilpatrick // Energy & Fuels, 2005. – V.19. – № 4. – P. 1360 – 1375.

17 Гурвич Л.М. Многофункциональные композиции ПАВ в технологических операциях нефтедобычи/ Л.М. Гурвич, Н.М. Шерстнев – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 265 с.

18 Бадиков Ф.И. Состав и свойства асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинах // Химия нефти и газа: материалы IV Международной конференции – Томск, 2000. – С.576 – 580.

19. Каюкова Г. П. Состав асфальтосмолопарафиноотложений в добывающих скважинах в зависимости от типа нефти // РНТС Нефтепромышленное дело, 1997. – № 2. – С. 29.

20 Kriz P. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization // Energy&Fuels, 2005. – V. 19. – P. 948 – 953.

---

21 Dirand M. Normal alkanes, multi-alkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization // M. Dirand, M. Bouzourba, V. Chevallier and oth. /J.Chem.Eng.Data, 2002. – V.47. – P. 115 – 143.

22 Mullins O.C. Structures and dynamics of asphaltenes / O.C Mullins, C. Oliver, E.Y. Sheu. New York: Springer Science & Business Media, 1998. – 438 p.

23 Туманян Б.П. Регулирование фазовых переходов в процессах транспорта и первичной переработки высокозастывающего нефтяного сырья: автореф. дисс... докт. техн. наук / 05.17.07 / Туманян Борис Петрови; РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина. – М., 1993. – 48 с.

24 Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев – М. : Химия, 1990. – 224 с.

25 Гуреев А.А. Физико-химическая технология производства и применения нефтяных битумов: автореф. дисс... докт. техн. наук / 05.17.07 – М., ГАНГ им. И.М. Губкина, 1993. – 52 с.

26 Глаголева О.Ф. Регулирование фазовых переходов в нефтяных системах с целью углубления переработки нефти (на примере перегонки и коксования): автореф. дисс... докт. техн. наук. М., ГАНГ им. И.М. Губкина, 1992. – 47 с.

27 Капустин В.М. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки / В.М. Капустин, З.И. Сюняев – М.: Химия, 1992. – 150 с.

28 Сафиева Р.З. Физикохимия нефти: Физико-химические основы технологии переработки нефти: монография / Сафиева Р. З. М.: Химия, 1998. – 442 с.

29 Ананенков А.Г. Эколого-экономическое управление охраной окружающей среды / А.Г. Ананенков, Г.П. Ставкин, О.П. Андреев. – М.: Недра, 2004. – 230 с.

30 Биккулов А.З. Органические нефтяные отложения и их утилизация / А.З. Биккулов. – Уфа: Уфимский гос. нефт. техн. ун-т, 1997. – 180 с.



---

31 Fuhr B.J. Properties of asphaltenes from a waxy crude/ B.J. Fuhr, C Cathrea L., Coates, H. Kalra, A.I. Majeed // Fuel, 1991 – V. 70. – P. 1293 – 1297.

32 Hirschberg A. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation / A. Hirschberg, L.N.J. DeJong, B.A. Schipper, J.G. Meijer // Society of Petroleum Engineers Journal, 1984. – 24. – P. 283 – 293.

33 Nikhil B. J. Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil / B. J. Nikhil, C.O. Mullins, A. Jamaluddin, J. Creek, J. McFadden // Energy Fuels, 2001. – V.15, 4. – P. 979 – 986.

34 Fotland P. Precipitation of Asphaltenes at high Pressures Experimental Techniques and Results // Fuel and Science Technology, 1996 – V. 14. – P. 313 – 325.

35 Laux H. Flocculation of asphaltenes at high pressure. I. Experimental determination of the onset of flocculation / H. Laux, I.Rahimian, D. Browarzik // Petroleum Science and Technology, 2001 – V. 19. – P. 1155 – 1166.

36 Eric Y. Sheu Physics of asphaltene micelles and microemulsions - theory and experiment / Sheu Y. Eric // Journal of Physics Condensed Matter, 1996. – 8(25A). – P. A125 – A141.

37 Нефти СССР. Нефти Кавказа и западных районов Европейской части СССР. Справочник, т III, М.: Химия, 1972. – 616 с.

38 Орловський В.М. Технологія розробки нафтових родовищ: навч. посіб. для студ спеціальності 185 «Нафтогазова інженерія та технології / В.М. Орловський, В.С. Білецький, В.Г. Вітрик; ХНУМГ ім.О.М.Бекетова; НТУ «ХПІ». – Полтава: ТОВ «Фірма «Техсервіс», 2020 – 243 с.

39 Атлас родовищ нафти і газу України/ заг. ред. М. М. Іванюта. В шести томах. Т. 2: Східний нафтогазоносний регіон. – Львів : УНГА, 1998. – 923 с.

40 Атлас родовищ нафти і газу України / заг. ред. М. М. Іванюта. В шести томах. Т. 5, Західний нафтогазоносний регіон – Львів : УНГА, 2000 – 710 с.

41 Becker J.R. Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes / J.R.Becker. – Tulsa, Oklahoma: Penn Well, 1997. – 276 p.

---

42 Кенжетаева Г.Ж. Исследование причин снижения пропускной способности технологических систем транспортировки парафинистой нефти / Г.Ж. Кенжетаева, З.Г. Каратаева, Ж.С. Диханова // РНТС Нефтепромышленное дело, 2005. – №1 – С. 49 – 51.

43 Турбаков М.С. Результаты определения термодинамических условий образования асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинах Сибирского нефтяного месторождения / М.С. Турбаков, А.А. Ерофеев // Нефтяное хозяйство, 2010. – № 11. – С. 106 – 107.

44 Мордвинов В.А. Методика оценки глубины начала интенсивной парафинизации скважинного оборудования / В.А. Мордвинов, М.С. Турбаков, А.А. Ерофеев // Нефтяное хозяйство, 2010. – № 7. – С.112 – 115.

45 Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними / В.П.Тронов. – М.: Недра, 1970. – 192. с.

46 Тронов В.П. Механизм формирования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки месторождений / В.П. Тронов, И.А. Гуськова // Нефтяное хозяйство, 1999. – № 4. – С 24 – 25.

47 Люшин С.В. О влиянии скорости потока на интенсивность отложения парафинов в трубах / С.В. Люшин, Н.Н. Репин // Сборник борьба с отложениями. – М.: Недра, 1965. – 340 с.

48. Чеботников В.А. Моделирование образования АСПО на стенках насосно-компрессорных труб в зависимости от различных параметров режима работы / В.А. Чеботников, Р.М. Галикеев // РНТС Нефтепромышленное дело, 2010. – № 4. – С. 44 – 47.

49 Хасанова К.И. Повышение эффективности применения средств и методов борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями в процессе транспорта нефти по магистральным трубопроводам / К.И. Хасанова, М.Е. Дмитриев, Б.Н. Мастобаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2013. – № 3. – С. 7 – 12.

50 Дмитриев М.Е. Анализ результатов экспериментальных исследований по влиянию различных факторов на процесс парафинизации

---

магистральных нефтепроводов / М.Е. Дмитриев, К.И. Хасанова, Б.Н. Мастобаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2011. – Вып. 2. – С. 10 – 14.

51 Биккулов А.З. Механизм парафиноотложения в гидродинамических условиях / А.З. Биккулов, А.М. Шаммазов // Известия вузов. Нефть и газ, 1998. – № 5 – С. 100 – 105.

52 Минеев Б.П. Два вида парафина, выпадающего на подземном оборудовании скважин в процессе добычи нефти / Б.П. Минеев, О.В. Болигатова // РНТС Нефтепромысловое дело, 2004. – № 12. – С. 41 – 43.

53 Чеботников В.А. Методика определения температуры начала кристаллизации асфальтосмолопарафиновых отложений в скважине по данным лабораторных исследований / В.А. Чеботников // Нефтяное хозяйство, 2010 – №2 – С. 96 –98.

54 Турбаков М.С. Определение температуры насыщения нефти парафином для месторождения Верхнего Прикамья / М.С.Турбаков, А.В. Лекомцев, А.А. Ерофеев. // Нефтяное хозяйство, 2011. – № 8. – С. 123 – 125.

55 Ерофеев А.А. К расчету распределения температуры насыщения нефти парафином в добывающих скважинах Сибирского нефтяного месторождения / А.А. Ерофеев, М.С. Турбаков, В.А. Мордвинов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Нефтегазовое и горное дело, 2010. – № 5. – С. 57 – 60.

56 Галикеев Р.М. Расчет температуры насыщения нефти парафином / Р.М. Галикеев, С.А. Леонтьев // Территория НЕФЕГАЗ, 2010. – № 6. – С. 82 – 84.

57 Колесник И.О. Исследование прилипаемости парафинистых отложений к стальной поверхности / И.О. Колесник, И.П. Лукашевич, О.Г. Сусанина // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972. – № 5. – С. 17 – 20.

58 Можайская М.В. Моделирование образования осадка в нефтяных

---

системах в зависимости от концентрации твёрдых парафинов, смол и асфальтенов / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, В.Г. Сурков, Головки А.К. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012. – № 6. – С 25 – 30.

59 Можайская М.В. Влияние соотношения твёрдых парафинов, смол и асфальтенов на образование осадка в нефтях при низкотемпературной очистке сжиженными углеводородными газами / М.В. Можайская, Г.С. Певнева, В.Г. Сурков, А.К. Головки // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012. – № 10. – С. 39 – 42.

60 Горошко С.А. Влияние ингибиторов парафиноотложений на эффективность транспорта газового конденсата месторождения “Прибрежное” / Горошко Светлана Анатольевна: автореф. дис. канд. техн. Наук; Кубанский Гос. технолог. у-т. – Краснодар, 2003. – 24 с.

61 Бешагина Е.В. Кристаллизация нефтяных парафинов в присутствии поверхностно – активных веществ / Е.В. Бешагина, Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В. // Нефтегазовое дело, 2007. – № 1. – 8 с.

62 Турукалов М.Б. Образование АСПО в нефтедобыче: альтернативный взгляд на механизм / М.Б. Турукалов, В.М. Строганов, Ю.П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия, 2007, – № 7. – С. 31 – 34.

63 Глущенко В.Н. Нефтепромысловая химия. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений / В.Н. Глущенко, М.А.Силин: Изд. в 5-ти томах. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – Т. 5. – 475 с.

64 Каюмов М.Ш. Учет особенностей образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки нефтяных месторождений / М.Ш. Каюмов, В.П. Тронов, И.А. Гуськов, А.А. Липаев // Нефтяное хозяйство, 2006. – № 3. – С. 48 – 49.

65 Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях / М.Н. Персиянцев – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 653 с.

66 Ибрагимов Н.Г. Повышение эффективности добычи на месторождениях Татарстана / Н.Г. Ибрагимов – М.: Недр, 2005. – 316 с.

---

67 Hammami A. Paraffin Deposition from crude oils: comparison of laboratory results with field data / A. Hammami, M.A. Raines // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 5-8 October, San Antonio, Texas, 1997. – 15 p.

68 Михалев А.Ю. Применение оптических методов измерения для контроля объемного содержания парафина в газовом конденсате / А.Ю. Михалев, Е.В. Михалева, А.Н. Волков // Научные исследования и инновации, 2011. – Т. 5. – № 2. – С.92 – 94.

69 Марон В.И. Математическая модель роста слоя отложений парафина на внутренней поверхности трубы / В.И. Марон, Л.А Острер // Технологии нефти и газа, 2006. – № 5 – С. 55 – 59.

70 Иванова Л.В. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений разной природы / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2011. – № 2. – С. 257 – 270.

71 Иванова Л.В. Исследование состава асфальтосмолопарафиновых отложений различной природы и пути их использования / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, О.А. Стоколос // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2011. – № 2. – С. 250 – 256.

72 Агаев С.Г. Парафиновые отложения Верхне-Салатского месторождения нефти Томской области / С.Г. Агаев, Е.О. Землянский, С.В. Гультяев // Нефтепереработка и нефтехимия, 2006. – № 3. – С. 8 – 12.

73 Халадов А.Ш. Повышение эффективности удаления асфальтосмолистых и парафиновых отложений при добыче с большими перепадами температур в фонтанном лифте: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Халадов Абдула Ширваниевич. – Уфимск. Гос. нефт. техн. у-т. Уфа, 2002. – 25 с.

74 Ибрагимов Г.З. Химические реагенты для добычи нефти: Справочник / Г.З. Ибрагимов, В.А. Сорокин, Н.И. Хисамутдинов М.: Недра, 1986. – 240 с.

75 Коробов Г.Ю. Исследование влияния асфальто-смолистых компонентов в нефти на процесс образования асфальтосмолопарафиновых

---

отложений / Г.Ю.Коробов, М.К. Рогачев // Нефтегазовое дело, 2015. – № 3. – С. 162 – 172.

76 Горбаченко В.С. Рассмотрение процесса образования и исследование свойств асфальтосмолопарафиновых отложений / В.С. Горбаченко, Н.А. Демяненко // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. Гомель, 2016 – № 3 – С. 17 – 23.

77 Физико-химические свойства нефтяных систем и нефтегазовые технологии / Под ред. Р.З.Сафиевой, Р.З. Сюняева. – М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 580 с.

78 Шарифуллин А.В. Особенности состава и строения нефтяных отложений / А.В. Шарифуллин, Р.Ф. Хамидуллин, Л.Р. Байбекова, А.Т. Сулейманов, В.Н. Шарифуллин // Химическая технология топлив и масел, 2005. – № 3. – С. 12 – 16.

79 Абашев Р.Г. О классификации асфальто-смоло-парафиновых отложений на нефтепромысловом оборудовании / Р.Г. Абашев // Нефтяное хозяйство, 1984. – № 6. – С. 48 – 49.

80 Сюзев А.В. Комплексная методика подбора реагентов для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в механизированных нефтедобывающих скважинах/ А.В. Сюзев, А.В. Лекомцев, Д.А. Мартюшев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2018. – Т. 329. –№ 1. – С. 15 – 24.

81 Коновалов В.В. Разработка технического моющего средства для очистки внутренней поверхности технологических трубопроводов и оборудования от пристенных асфальтосмолопарафиновых отложений / В.В. Коновалов, П.В. Склюев, М.С. Титкова, Е.Э. Татарина // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Технические науки», 2015. – № 4 (48) – С. 107 – 115.

---

82 Ганеева Ю.М. К вопросу о классификации асфальтосмолопарафиновых отложений / Ю.М. Ганеева, Д.А. Халикова, Т.Н. Юсупова // Технологии нефти и газа, 2008. – № 1. – С. 10 – 13.

83 Сафин С.Г. Разработка композиций для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в нефтепромысловом оборудовании / С.Г. Сафин // Нефтяное хозяйство, 2004. – № 7. – С. 106 – 109.

84 Павлычев В.Н. Эффективность применения растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений на промыслах АНК «Башнефть» / В.Н. Павлычев, Н.В. Прокшина, В.В. Уметбаев, Ю.М. Волочай // Нефтяное хозяйство, 2002. – № 12. – С. 65 – 66.

85 Шарифуллин А.В. Теплота растворения асфальтосмолопарафиновых отложений в прямогонных нефтяных фракциях / А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, Р.Ф. Хамидуллин // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых : мат. конференции – СПб.: Химиздат, 2006. – С. 197.

86 Ганеева Ю.М. Изучение состава твердых углеводородов в асфальтосмоло-парафиновых отложениях методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Е.Е. Барская // Технологии нефти и газа, 2007. – № 1. – С. 72 – 76.

87 Сизая В.В. Химические методы борьбы с отложениями парафина. Обз. информ / В.В. Сизая // РНТС Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1977. – 41 с.

88 Vargas F. M. Development of a General Method for Modeling Asphaltene Stability / F.M. Vargas, D.L. Gonzalez, J.L. Creek, J. Wang, J.S. Buckley, G.J. Hirasaki, W.G. Chapman // Energy&Fuels, 2009. – 23(3)– P. 1147 – 1154.

89 Mullins O.C. Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall. Springer-Verlag New York , 2007.– 669 p.

---

90 Yen T. F. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction / Fu Teh. Yen, J. G. Erdman, S. S. Pollack // *Anal. Chem.*, 1961. – 33, 11. – 1587 – 1594.

91 Leontaritis K.J. Asphaltene Flocculation During Oil recovery and processing: A Thermodynamic-Colloidal Model / K.J. Leontaritis, G.A. Mansoori. // *SPE Int. Symposium on Oil Field Chemistry*, 1987. – San Antonio, Texas. – 10 p.

92 Koots J.A. Relation of petroleum resins to asphaltenes / J.A. Koots, J.G. Speight // *Fuel*, 1975. – V. 54 – P. 179 – 184.

93 Dickie J.P. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods / J.P. Dickie, T.F. Yen // *Anal. Chem.*, 1967. – 39(14). – P. 1847 – 1852.

94 Akbarzadeh K. Asphaltenes – Problematic but Rich in Potential / K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J.L. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, O.C. Mullins // *Oilfield Review*, 2007. – 19(2) : 22 – 43.

95 Шагапов В.Ш. Моделирование процесса отложения парафинов при течении газонефтяной смеси в трубах / В.Ш. Шагапов, Н.Г. Мусакаев // *Инженерно-физический журнал*, 1999. – Т.72. – № 4. – С. 771 – 774.

96 Creek J.L. Wax deposition in single phase flow / J.L. Creek, H.J. Lund, J.P.Brill, M. Volk // *Fluid Phase Equil.*, 1999. – V. 12. – № 4. – P.801 – 811.

97 Колесников С. И. Влияние асфальтенов различной природы на изменение энтальпии плавления нафталина / С.И. Колесников, Б.П. Туманян, Т.П. Подобаева // *Журнал прикладной химии*, 1986. – № 2. – С. 344.

98 Губин В.Е. О некоторых изменениях микроструктуры высокопарафинистой нефти под действием АСВ / В.Е. Губин, А.А. Емков, Ю.А. Сквородников, М.М. Шигинбекова Тр. ВНИИ по сбору, подготовке и транспорту нефти и нефтепродуктов. М: Недра, 1972. – № 10. – С. 26 – 31.

99 Губин В.Е. Трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов / В.Е. Губин, В.В. Губин. М.: Недра, 1982. – 296 с.



---

100. Пивоварова. Н.А. О свойствах и строении нефтяных дисперсных систем / Н.А. Пивоварова, Л.Б. Кириллова, М.А. Такаева // Добыча и переработка нефти и газа. Вестник АГТУ, 2008. – № 6. – С. 138 – 144.

101. Самедова Ф.И. Высокомолекулярные компоненты конденсата месторождения Шадениз / Ф.И. Самедова, Б.А. Гусенова, Ф.З.Алиева и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2011. – № 2. – С. 17 – 20.

102 Шамрай Ю.В. Предотвращение отложений парафина и асфальтосмолистых веществ в добычи нефти /Ю.В. Шамрай. –М.:ВНИИОЭНГ, 1987. – 57 с.

103 Пилипів, Л. Д. Особливості будови твердих вуглеводнів та їх вплив на рух нафти трубопроводами / Л.Д. Пилипів // Нафтогазова енергетика. – 2013. – № 1. – С. 60 – 67.

104 Mansoori, G.A. Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and pipelines / G.A Mansoori // Reservoir and petroleum engineering, 2010. – № 4 – P. 12 – 23.

105 Казакова, Л.П. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Л.П. Казакова. – М.: Химия, 1978. – 320 с.

106 Mansoori G.A. Asphaltene Deposition and its Control (The Role of Asphaltene in Petroleum Flow Arterial Blockage) / G.A. Mansoori Thermodynamics Research Laboratory University of Illinois at Chicago, USA : IBC conference and workshop, 1997.– 24 p.

107 Slamet P. Measurements or property relationships of nanostructure micelles and coacervates of asfaltene in pure solvent / P. Slamet, G.A. Mansoori, A. Suwono // Chemical Engineering Science, 2001. – № 56 – P. 6933 – 6939.

108 Посадов И.А. Структура нефтяных асфальтенов / И.А. Посадов, Ю.В. Поконова. – Л.: ЛТИ, 1977. – 76 с.

109 Brown, W.Y. Prevention and removal of paraffin accumulations / W.Y. Brown // Drilling and Production Practice, 1940. – V. 37. – P. 85 – 96.

110 Борьба с отложениями парафина. Перевод с англ. в обработке Б.Л. Абезгаун. – М.: Гостоптехиздат, 1956. – 236 с.

---

111 Torrey P.D. Production curtailment makes paraffin problem more difficult / P.D. Torrey // Oil and Gas, 1942. – V. 41. – № 7. – P. 143 – 148.

112 Галонский, П.П. Борьба с парафином при добыче нефти. Теория и практика / П.П. Галонский. – М.: Гостоптехиздат, 1960 – 88 с.

113 Мазепа Б.А. Парафинизация нефтесборных систем и промышленного оборудования / Б.А. Мазепа. – М.: Недра, 1966. – 182 с.

114 Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таиманов, Е.И. Талатаев. – М. : Наука, 1979. – 154 с.

115 Александрова Э.А. Исследование модифицирующего действия ПАВ на процесс кристаллизации и структурообразования парафиносодержащих систем / Э.А. Александрова // Труды VII международного конгресса по поверхностноактивным веществам. – М. : Наука, 1978. – Т.3. – С.46-51.

116 Макадо Л. Отложения нефти на нефтяных платформах морских месторождений Бразилии / Л. Макадо, В. Бранд, П.С. Перов // Нефтегазовые технологии, 1998. – №3. – С. 68 – 71.

117 Долوماتов М.Ю. Физико-химические основы направленного выбора растворителей АСПО. 2-е изд., перераб. / М.Ю. Долوماتов. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2007. – 180 с.

118 Шерстнев Н.М. Применение композиций ПАВ при эксплуатации скважин / Н.М. Шерстнев, Л.М. Гурвич, И.Г. Булина. – М. : Недра, 1988. – 124 с.

119 Шайдаков, В.В. Результаты применения магнитной обработки на скважинах имеющих осложнения по АСПО и эмульсии / В.В. Шайдаков, А.Б. Лаптев, Р.В. Никитин [и др.]. Проблемы нефти и газа: тезисы докладов III конгресса нефтегазопромышленников. – Уфа. : УГНИ, 2001. – С. 121 – 123.

120 Лесин В.И. Магнитные депарафинизаторы нового поколения: изобретения и рацпредложения в нефтегазовой промышленности / В.И. Лесин // Нефть России, 2002. – № 1. – С. 18 – 20.

---

121 Пересиянецев М.Н. Магнитные депарафинизаторы МОЖ / М.Н. Пересиянецев, И.Р. Василенко // Газовая промышленность. – 1999. – № 8. – С. 12 – 15.

122 Гуревич Л.М. Рекомендации по применению новых средств очистки машин и деталей при ремонте / Л.М. Гуревич. - М. : ГОСНИТИ, 1975. – 231 с.

123 Левитина И.В. Современные химические реагенты для очистки и защиты оборудования в период ремонта / И.В. Левитина // Нефтегазовые технологии, 2008. – № 11. – С. 2 – 4.

124 Емков А.А. Полимерная депрессорная присадка и ее действие на высокопарафинистую нефть / А.А. Емков и др. // Труды ВНИИ по сбору, подготовке и транспорту нефти и нефтепродуктов, 1976. – № 14. – С. 3 – 9.

125 Биккулов А.З. К механизму формирования нефтяных отложений в трубах / А.З. Биккулов, А.И. Шаммазов // Мат. межд. конф. по химии нефти, 1987. – Т. 2. – С. 43.

126 Голонский П.П. Борьба с парафином при добычи нефти. Теория и практика / П.П. Голонский М. : Гостоптехиздат, 1960. – 88 с.

127 Сковородников Ю.А. Борьба с накоплениями парафинистых осадков в нефтяных резервуарах / Ю.А. Сковородников, С.Г. Едигаров. – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1967. – 69 с.

128 Мазепа Б.А. Борьба с парафиновыми отложениями при добычи нефти за рубежом / Б.А. Мазепа. - М.: Гостоптехиздат, 1961. – 89 с.

129 Манжай В.Н. Термохимический способ удаления отложений парафина, смол и асфальтенов из нефтепромыслового оборудования / В.Н. Манжай, Л.М. Труфалина, О.А. Крылова // Нефтепромысловое оборудование, 1999. – № 8. – С. 36 – 37.

130 Гималетдинов Г.М. Способы очистки и предотвращения накопления донных отложений в резервуарах / Г.М. Гималетдинов, Д.М. Саттарова // Нефтегазовое дело, 2006. – № 1. – С. 1 – 12.

131 Предотвращение отложения парафинов и асфальто - смолистых веществ в добыче нефти на месторождениях с различными геолого-

---

физическими условиями. Обзорная информация // РНТС Нефтепромысловое дело.– М. ВНИИОЭИНТ, 1997. – вып. 7 (136). – 58 с.

132 Марьин В.И. Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти: аналитический обзор / В.И. Марьин, В.А. Акчурин, А.Г.Демахин. – Саратов : ГосУНЦ «Колледж», 2001. – 156 с.

133 Химические методы борьбы с отложениями парафинов. Обзор зарубежной литературы // РНТС Нефтепромысловое дело. – М. : ВНИИОЭИНТ, 1991. – 40 с.

134 Головки С.Н. Эффективность применения растворителей в добыче нефти / Ю.В. Шамрай, В.И. Гусев, С.Ф. Люшин, В.А. Рагулин, В.Ф. Новиков. // РНТС Нефтепромысловое дело. – М. : ВНИИОЭИНТ, 1984. – Вып. 17. – 66 с.

135 Ширджанов Н.М. Удаление смолопарафиновых отложений с использованием растворителей / Н.М. Ширджанов, Т.К. Хошанов, Р.М. Аллахвердиев // РНТС Нефтепромысловое дело, 1978. – №.7. – С. 9 – 12.

136 Brayn T. M. New solvent improves acid job performance / T. M. Brayn, J.V. Dobbs Word Oil, 1987. – № 6. – P. 70 – 72.

137 Доломатов М.Ю. Новый подход к направленному подбору растворителей асфальто-смоло-парафиновых веществ / М.Ю. Доломатов // РНТС Нефтепромысловое дело, 1999. – № 9. – С. 67 – 69.

138 Доломатов М.Ю. Выбор реагентов для растворения смол / М.Ю. Доломатов // РНТС Нефтепромысловое дело, 2002. – № 3 – 5. – С. 78 – 79.

139 Мамедов Т.М. Добыча нефти с применением углеводородных растворителей / Т.М. Мамедов. – М. : Недра, 1984. – 112 с.

140 Смолянец Е.Ф. Выбор реагентов для борьбы с отложениями в добыче нефти по результатам лабораторного тестирования /Е.Ф. Смолянец, А.Г. Телин, Л.А. Мамлеева, О.Э. Кузнецов [и др.] // РНТС Нефтепромысловое дело, 1995. – № 8 – 10. – С.74 – 77.

---

141 Лариков А.М. Применение избирательных растворителей в процессах депарафинизации и обесмасливания : тематический обзор. Серия «Переработка нефти» / А.М. Лариков – М. :ЦНИИТЭнефтехими, 1977. – 38 с.

142 Биккулов А.З. Растворимость компонентов нефти / А.З. Биккулов. – Уфа : Уфим. неф. ин-т, 1979. – 89 с.

143 Уойлд, Дж. Химическая обработка для борьбы с отложениями парафинов (пер. с англ. Клепинин В.) / Дж. Уойлд // Нефтегазовые технологии. – 2009. – № 9. – С. 25 – 29.

144 Пат. №232435 РФ МПК С07С 209/40, С07С 211/63 N- [алкилфеноксиполи (этиленокси) крбонилметил] морфолиний хлориды, обладающие свойствами ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений и способ их получения / П.С. Фахретдинов, Г.В. Романов, А.Г. Романов заявл. 19.01.07; опубл. 20.04.08; бюл. №11 – 7 с.

145 Иванова И.К. Использование газового конденсата для борьбы с органическими отложениями при аномально низких пластовых температурах / И.К. Иванова, Е. Ю. Шиц // Нефтяное хозяйство, 2009.– № 12. – С. 99 – 101

146 Зарипов И.З. Обработка призабойной зоны пластов добывающих скважин растворителем без подъема подземного оборудования / И.З. Зарипов // РНТС Нефтепромысловое дело, 1981. – № 6. – С.31 – 32.

147 Строганов В.М. Экспресс-методика подбора эффективных углеводородных растворителей асфальтено-смоло-парафиновых отложений / В.М. Строганов, М.Б. Турукалов // Современные технологии капитального ремонта скважин и повышения нефтеотдачи пластов. Перспективы развития: Сб. докл. II Междунар. науч.-практич. конф. 21-26 мая 2007 г. – Геленджик, Краснодарский край, 2007. – С. 138 – 143.

148 Мельник П.М. Новый реагент для удаления парафиновых и асфальтосмолистых отложений / Мельник П.М., Сенечко М.И. // РНТС Нефтепромысловое дело, 1985. –№ 3. – С. 13 – 14.

149 Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия / П.А. Ребиндер. – М. :Наука, 1978. – 265 с.

150 Щенфельд, Н. Неиногенные моющие средства-продукты присоединения окиси этилена / Н. Щенфельд. – М. : Химия, 1965. – 145 с.

151 Грицев, Н.Д. Растворимость парафино-смолистых отложений при удалении их из магистральных нефтепроводов / Н.Д. Грицев, Р.А. Кальметьева // Нефтяное хозяйство, 1966. – № 6. – С. 56 – 61.

152 Гольберг Д. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений / Д. Гольберг, Э. Крейн. – М. : Химия, 1972. – 232 с.

153 Мамедов Т.М. О времени депарафинизации лифтовых труб при использовании различных растворителей / Т.М. Мамедов // РНТС Нефтепромысловое дело, 1976. – № 9. – С. 47 – 49.

154 Тариров А.В. Исследование растворимости АСПО в побочных продуктах газового конденсата / А.В. Тариров, Р.Р. Фалпахов // РНТС Нефтепромысловое дело, 1993. – №1. – С. 19 – 22.

155 Шарифуллин А.В. Эффективность действия прямогонных нефтяных фракций по удалению асфальтосмолопарафиновых отложений / А.В. Шарифуллин, В.Г. Козин, А.Г. Аюпов // Нефтяное хозяйство, 2001. – № 4. – С. 46 – 47.

156 Головкин С.Н. Эффективность применения растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений в добыче нефти / С.Н. Головкин, М.И. Каширский, Ю.В. Шамрай. // РНТС Нефтепромысловое дело по основным направлениям развития отрасли. – М. : ВНИИОЭНГ, 1984. – Вып.17(89). – 68 с.

157 Прозорова И.В. Подбор ингибирующей и депрессорной присадки для нефти Верхнечонского месторождения / И.В. Прозорова, Н.В. Юдина, Н.А. Небогина и др // Нефтяное хозяйство, 2010. – № 6. – С. 68 – 70.

158 Пат. №2392294 МПК С09К 8/524 (2006.01) Ингибитор парафиновых отложений / С.Г. Агаев, А.Н. Гребнев, Н.С. Яковлев; завит. Гос. Образоват. уч-е высш. проф. образования «Тюменский гос. нефтегаз. ун-т» – № 2009100505 / 03; заявл. 11.01.09; опубл. 20.06.10; бюл. № 17 – 6 с.

---

159 Таранова Л.В. Влияние природы твердых углеводородов на эффективность депрессорных присадок / Л.В. Таранова, С.Г. Агаев // Известия вузов. Нефть и газ, 1985. – № 11. – С. 39 – 43.

160 Chen W. The interaction of waxes with pour point depressants / W. Chen, Z. Zhao, C. Yin // Fuel, 201. – V.89. – P. 1127 – 1132.

161 Землянский Е.О. Депрессорные присадки для нефти Верхне-Салатского месторождения Томской области / Е.О. Землянский, Н.С. Яковлев, Е.А. Гловацкий, С.Г. Агаев // Успехи современного естествознания : материалы конференции, 2005. – № 7. – С. 56 – 57.

162 Агаев С.Г. Ингибиторы парафиновых отложений бинарного действия / С.Г. Агаев, А.Н. Гребнев, Е.О. Землянский // РНТС Нефтепромысловое дело, 2008. – № 9. – С. 46 – 52.

163 Агаев С.Г. Получение опытных партий депрессорной присадки ТюмИИ 77М / С.Г. Агаев, З.Н. Березина, М.Г. Шевелева // Химия и технология топлив и масел, 1994. – № 9 - 10. – С. 10 – 11.

164 Борисов Д.Н. Синтез аммониевых соединений на основе децена-1 и их влияние на вязкость высокопарафинистой нефти / Д.Н. Борисов, П.С. Фахретдинов, Г.В. Романов // Нефтегазовое дело, 2007 – № 2. – 10 с.

165 Рахматуллина Р.Г. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости дисперсных систем с низкомолекулярными полимерными добавками / Р.Г. Рахматуллина, А.Р. Маскова, Л.К. Абдрахманова, Ш.Т. Азнабаев, Е.А. Буйлова, Г.К. Аминова // Башкирский химический журнал, 2014. – Т.21. – № 1. – С.33 – 36.

166 Ислямов И.Ш. Использование полимерных присадок / И.Ш. Ислямов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело, 2012. – № 2. – С. 123 – 130.

167 Таранова Л.В. Механизм действия депрессорных присадок и оценка их эффективности / Л.В. Таранова, Ю.П. Гуров, В.Г. Агаев // Современные наукоемкие технологии, 2008. – № 4. – С. 90 – 91.

---

168 Тертерян, Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам / Р.А. Тертерян – М.: Химия, 1990. – 238 с.

169 Агаев С.Г. О механизме действия ингибиторов парафиновых отложений / С.Г. Агаев, Е.О. Землянский, А.Н. Гребнев, А.Н. Халин // Нефть и газ Западной Сибири : материалы всероссийской научно-технической конференции, 16-17 октября, Тюмень, 2007. – Т 1. – С. 219 – 222.

170 Челинцев С.Н. К вопросу о механизме действия депрессорной присадки к высокопарафинистым нефтям / С.Н. Челинцев, В.И. Иванов, Р.А. Тертерян // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов, 1982. – № 6. – С. 7 – 8.

171 Фукс Г.И. Механизм действия присадок, снижающих температуру застывания минеральных масел / Г.И. Фукс // Сборник. Присадки к смазочным маслам. – М.-Л.: Гостоптехиздат, 1946. – С. 37 – 62.

172 Турукалов М.Б. Критерии применимости углеводородных растворителей для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / М.Б. Турукалов // Фундаментальные исследования, 2007. – № 1. – С. 47 – 48.

173 Юрецкая Т.В. Разработка и исследование многокомпонентных ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Юрецкая Татьяна Владимировна. – Тюмень, 2010. – 24 с.

174 Пат. №2412233 МПК C10L 1/18, C10L 1/10 Депрессорная присадка комплексного действия и способ транспортирования парафиносмолистых и малообводненных нефтей с её использованием / Р.Г. Карамов, И.И. Мальцева, Т.В. Чичканова, С.В. Чичканов, Н.В. Габитова, Р.Б. Хайруллина, А.З. Ахметжанов, Э.О. Прашкович, Э.Я. Петрашов; заявитель и патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью «Виразж» – № 2009122140/04; заявл. 09.06.09; опубл. 20.02.10, бюл. № 5 – 6 с.

175 Rocha Junior L. C., Ferreira M. S., da Silva Ramos A. C. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles /



---

L.C. Rocha Junior, M.S. Ferreira, A.C. da Silva Ramos // *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006. – V. 51. – P. 26 – 36.

176 Mohamadshahi N., Nazar A. R. S. Experimental Evaluation of the Inhibitors Performance on the Kinetics of Asphaltene Flocculation / N. Mohamadshahi, A.R.S. Nazar // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2013. – V. 34. – P. 590 – 595.

177 Moreira L.F.B. Stabilization of Asphaltenes by Phenolic Compounds Extracted from Cashew-Nut Shell Liquid / L.F.B.Moreira, Lucas E.F., Gonzalez G // *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. – V. 73. – P. 29 – 34.

178 Moreira L. F. B. Estudo da interatividade entre macromoléculas asfálticas e compostos estabilizantes: LCC e Cardanol / L.F.B.Moreira, G.G.E.e F. Lucas // *Polímeros*, 1998. – V. 8. – N 3. – P. 46 – 54.

179 Llanos P.J.A. Asphaltene Stability in Light Alkane /Crude Oil Mixtures / Llanos P.J.A., Á.S.S.Arteaga, A. Palacio-Pérez // *Asphaltene stability in light alkane/crude oil mixtures Conference & Exhibition, Mexico, September 2013*. – 5 p.

180 Gonzalez-Dávila V. Reduction of Carbon Dioxide Emissions from Heavy Crude Oil by Adding a Viscosity Bioreductor / V. Gonzalez-Dávila, L.I. Ledesma-Fosados, E.J. Suarez-Dominguez // *2013 SPE WVPS Second South American Oil and Gas Congress held in Porlamar, Edo. Nueva Esparta, Venezuela, 22 – 25 October, 2013*. – 4 p.

181 Пат. 7252755 США, МКИ C10C 3/00, C10L 1/00 / Viscosity modification of heavy hydrocarbons / Melvin D. Kiser, David C. Boyer; заявитель и патентообладатель Marathon Ashland Petroleum LLC. – № 10/409697 заявл. 07.07.03; Опубл. 08.07.07 – 9 p.

182 Пат. 7312184 США, МКИ C09K 8/60, B09CI/00 Recovery composition and method / L. Edward Boudreau, Rio Viejo Dr. Bakersfield; Date of Patent: Dec. 25, 07 – 20 p.

183 Пат. 2007/0113467 A1 США, МКИ CIOL L/8, CIOL 5/00A1 Bodesel fuel compositions having increased oxidative stability / I. Abou-Nemeh, Lake St.

---

Louis, Polsnell Shalton Flangan Suelthaus PC – №200724; Pub. Date May 24, 2007 – 25 p.

184 Максимук Ю.В. Реологические характеристики мазутсодержащих топливных смесей с биодобавками. Часть 1. Биодобавки на основе рапсового масла / Ю.В. Максимук, А.Ф. Буглак, В.С. Крук и др. // Химия и технология топлив и масел, 2013. – № 2. – С. 12 – 15.

185 Chia-Lu Chang Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization / Chia-Lu Chang, Scott Fogler H. // Langmuir, 1994. – V. 10. – P. 1749 – 1757.

186 Juyal P. Effect on Molecular Interactions of Chemical Alteration of Petroleum Asphaltenes. I / Juyal P., D. Merino-Garcia, S.I. Andersen // Energy & Fuels, 2005. – V. 19. – P. 1272 – 1281.

187 Пат. 6313367 В1, США С10L1/1852, С10G 3/00/. Inhibition of asphaltene deposition in crude oil production systems / P.J. Breen, B. Hughes; Incorporated, Houston TX; date of Patent: Nov. 6, 2001. – 5 p.

188 Технология переработки нефти. Ч. 1. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М.: Химия, КолосС, 2005. – 400 с.

189 Судо М.М. Нефть и углеводородные газы в современном мире / М.М. Судо, Р.М. Судо – М.: ЛКИ, 2008. – 256 с.

190 Стефаненко С. Ждет ли подъем сектор downstream? / С. Стефаненко, О. Мальцева // Информационно-аналитический портал. Нефть России, 2009. – № 6. – С. 34 – 38.

191 Коржубаев А. Слабое место «нефтяной державы» / А. Коржубаев, Л. Эдер, И. Соколова // Информационно-аналитический портал. Нефть России, 2009. – № 7. – С. 24 – 15.

192 Евдокимов И.Н. Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений». Часть 4. Проблемы несовместимости нефтей

---

при их смешении: Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. – 93 с.

193 Пикалов С.Г. Исследование и разработка оптимальных технологических режимов и схем фракционирования нефтегазоконденсатных смесей : дисс. ...канд. техн. наук: 05.17.07: защищ. 24.11.2006. / Пикалов Сергей Геннадьевич; Астрахан. гос. тех. ун-т. – Астрахань: АГТУ, 2006. – 150 с.

194 Овчаров С.Н. Рациональное использование потенциала сырья при совместной переработке газового конденсата и нефти / С.Н. Овчаров, Г.П. Пикалов, С.Г. Пикалов // Проблемы эксплуатации и капитального ремонта скважин на месторождениях и ПХГ: тезисы. докл. междунар. научно-практической конфер. – Ставрополь: ОАО «СевКавНИПИГаз», 2004. – С. 132 – 134.

195 Овчаров С.Н. Формирование потоков нефтегазоконденсатных смесей для переработки с целью повышения качества и глубины отбора целевых фракций от их потенциала в сырье / С.Н. Овчаров, Г.П. Пикалов, С.Г. Пикалов и др. // Проблемы эксплуатации и капитального ремонта скважин на месторождениях и ПХГ: Сб. научных трудов СевКавНИПИГаза Вып. 41 – Ставрополь: СевКавНИПИГаз, 2004. – С. 319 – 325.

196 Овчаров С.Н. Принципы выбора технологии при совместной переработке нефти и газового конденсата / С.Н. Овчаров, Г.П. Пикалов, О.А. Гридина // Проблемы эксплуатации и капитального ремонта скважин на месторождениях и ПХГ: Сб. тез. докл. междунар. научно-практической конференции. – Ставрополь: ОАО «СевКавНИПИГаз», 2003. – С. 111 – 112.

197 Овчаров С.Н. Принципы формирования сырьевых потоков нефтегазоконденсатных смесей / С.Н. Овчаров, Г.П. Пикалов // Научно-технические технологии-2004: Сб. тез. докл. X международной научно-технической конференции. – Волгоград: Волгоградский ГТУ, 2004. – С. 152 – 153.

---

198 Овчаров С.Н. Оптимизация состава нефтегазоконденсатных смесей для первичной переработки / С.Н. Овчаров, Г.П. Пикалов, С.Г. Пикалов // Химическая технология топлив и масел. – № 1. – С. 37 – 39.

199 Овчаров С.Н. Выбор оптимального сырья для производства товарных автомобильных бензинов/ С.Н. Овчаров, Г.П. Пикалов, И.С. Пикалов // Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону : Материалы VIII региональной научно-технической конференции – Ставрополь: СевКавГТУ, 2004. – С. 177.

200 Патент 2273656 РФ, МПК C10G 7/00. Способ получения топливных фракций / Овчаров С.Н., Пикалов Г.П., Пикалов С.Г., Пикалов И.С., Овчарова А.С. – Заявка № 2004135661; заявл. 07.12.04; опубл. 10.04.06, бюл. № 10. – 7 с.

201 Современные представления о нефтяных дисперсных системах / Р.З. Сафиева, Л.А. Магадова, Л.З Климова, и др. – М.: Недра, 2001. – 475 с.

202 Нелькенбаум С.Я., Сафиева Р.З., Сагитова Ч.Х. Влияние поверхностно-активных веществ на атмосферно-вакуумную перегонку нефтяных систем / С.Я. Нелькенбаум, Р.З. Сафиева, Ч.Х. Сагитова // Химия и технология топлив и масел, 1988. – № 6. – С. 18 – 19.

203 Коралски Г. Увеличение отбора светлых фракций с помощью активирующих добавок / Г. Коралски, В. Николова, Д. Минков // Химия и технология топлив и масел, 1993. – № 6. – С.19 – 22.

204 Сулимова Т.Ф. Влияние смешения компонентов в модельных и нефтяных системах на их поверхностные свойства и фракционный состав : дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.07 : защищена 27.10.1998 / Сулимова, Татьяна Феликсовна, М. : Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. – М., 1998. – 141 с.

205 Пикалов И.С. Роль комбинированных активизирующих добавок в интенсификации прямой перегонки: дисс... канд. техн. наук : 05.17.07 / Пикалов Илья Сергеевич ; Астрахан. гос. техн. ун-т; Ставрополь, 2010. – 150 с.

---

206 Володин Ю.А. Варианты углубления переработки нефти с помощью физико-химических воздействий: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Володин Юрий Андреевич; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина – М., 1999. – 161 с.

207 Овчаров С.Н. Углубление процесса первичной перегонки нефти с использованием интенсификатора / С.Н. Овчаров, И.С. Пикалов, Р.Д. Рамазанов // Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону: материалы XII региональной научно-технической конференции. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. – Т. 1. – С. 176 – 178.

208 Пикалов И.С. О механизме действия интенсификатора на процесс первичной перегонки нефти / И.С Пикалов, С.Н. Овчаров, А.В. Мартыненко // Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону: материалы XII региональной научно-технической конференции. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. – Т. 1. – С. 290 – 292.

209 Пикалов И.С. Особенности перегонки нефти с циркулирующим испаряющим агентом / И.С., Пикалов, С.Н. Овчаров // Материалы XXXVII научно-технической конференции СевКавГТУ. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. – С. 213 – 214.

210 Журбин А.В. Рациональный подход к первичной переработке легкого газового конденсата / А.В. Журбин, И.С. Пикалов, С.И. Овчаров // Материалы XXXVIII научно-технической конференции СевКавГТУ. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. – С. 210 – 212.

211 Вершинин В. И., Симанчев Р. Ю. Расчет состава смесей с заданным набором свойств / В.И. Вершинин, Р.Ю. Симанчев // Вестник Омского университета, 1988. – № 4. – С. 37 – 41.

212 Гуреев А.А. Производство высокооктановых бензинов / А.А. Гуреев, Ю.М. Жоров, Е.В. Смидович. – М.: Химия, 1981. – 224 с.

213 Залищевский Г.Д. Оптимальное компаундирование дизельных топлив / Г.Д. Залищевский, В.В. Поздьяев, Н.В. Лисицын, Н.В. Кузичкин // Нефтепереработка и нефтехимия, 2002. – № 4. – С. 10 – 14.

---

214 Медич Дж. Статистические оптимальные линейные оценки и управление / Медич Дж. ; пер. с англ. под ред. А. С. Шаталова. – М.: Энергия, 1973. – 439 с.

215 Никитин В.А. Оптимизация компаундирования углеводородных смесей в потоке с нелинейным взаимодействием компонентов / В.А. Никитин, А.А. Мусаев // Труды СПИИРАН, 2007. – Вып. 4. – С. 327 – 336.

216 Кувыкин В.И. Моделирование работы железнодорожных эстакад нефтеперерабатывающего завода с использованием систем массового обслуживания / В.И. Кувыкин, Е.В. Кувыкина // Фундаментальные исследования, 2017. – №4. – С. 266 – 270.

217 Глаголева О.Ф. Повышение эффективности НПЗ путем устранения проблем несовместимости компонентов / О.Ф. Глаголева, Е.А. Чернышева, И.С. Однолько, И.В. Пискунов, М. Вирзи // Нефтепереработка и нефтехимия, 2016. – № 11. – С. 8 – 13.

218 Чернышева Е.А. Проблемы и пути развития глубокой переработки нефти в России / Е.А. Чернышева // Бурение и нефть – Электрон. журн. – 2011. – № 2. – Режим доступа : <https://burneft.ru/archive/issues/2011-05/2> – Заголовок з экрана.

219 Глаголева О.Ф. Определение и регулирование устойчивости нефтяных дисперсных систем / О.Ф. Глаголева // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012. – № 6. – С. 16 – 19.

220 Петрова Л.М. Взаимосвязь флоккуляции, осаждения и строения фракций асфальтенов / Л.М. Петрова, Н.А. Аббакумова, Д.Н. Борисов, М.Р. Якубов, И.М. Зайдуллин, Г.Р. Романов // Химия и технология топлив и масел, 2013. – № 1. – С. 18 – 21.

221 Городецкий Е.Е. Исследование устойчивости и кинетики агрегации тяжелых фракций в нефтях Урус-Тамакского месторождения / Е.Е. Городецкий, В.А. Дешабо, В.И. Косов, В.А. Курьяков, Д.И. Юдин // Сборник научных статей. Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов, 2010. – Т. 21. – С. 240 – 252. – Режим

---

доступу : <http://www.vesti-gas.ru/sites/default/files/attachments/240-252-1006-sbornik-plasty-v21-d.pdf> – Заголовок з экрана.

222 Чернышева Е.А. Перераспределение соединений между фазами в процессе прямой перегонки нефтяных смесей различного состава: дисс...канд. хим. наук: 05.17.07 / Чернышева Елена Александровна; Моск. ин-т нефти и газа им. И. М. Губкина. – Москва, 1989. – 228 с.

223 Евдокимов, И.Н. Долгоживущие метастабильные состояния коллоидных структур нефтяных остатков / И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев. // Химия и технология топлив и масел – 2005. – № 3. Режим доступа: [http://www.nitu.ru/xttm/3\\_2005.pdf](http://www.nitu.ru/xttm/3_2005.pdf)– Заголовок з экрану.

224 Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы: «Мягкость», наноструктура, иерархия, фазовое поведение / Р.З. Сюняев, Р.З. Сафиева // Георесурсы, 2012. – № 3 (45). – С. 39.

225 Глаголева О.Ф. Закономерности нелинейного изменения свойств нефтяных систем / О.Ф. Глаголева, С.Г. Рогачев // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013. – № 4. – С. 10 – 13.

226 Евлахов С.К. Исследование процесса компаундирования нефти в системе магистрального транспорта ОАО «АК «Транснефть»: дисс...канд. техн. наук: 25.00.19 / Евлахов Сергей Кимович; Тюмень, 2003. – 165 с.

227 Евлахов С.К. Компаундирование – технология управления качеством / С.К. Евлахов, Н.А. Козобкова // Трубопроводный транспорт нефти, 2002. – № 2. – С. 26 – 28.

228 Евлахов С.К. Последовательная перекачка нефтей различного качества / С.К. Евлахов, Н.А. Козобкова // Трубопроводный транспорт, 2001. – № 1. – С. 17 – 20.

229 Евлахов С.К. Экономическая эффективность технологии компаундирования нефти / С.К. Евлахов // Трубопроводный транспорт нефти, 2003. – № 6. – С. 32 – 33.

---

230 Фьонг Л.Х. Исследование низкотемпературных свойств высоковязких нефтей / Л.Х. Фьонг, Е.А. Чернышева, Ю.В. Кожевникова, Ю.Л. Шишкин // Технология нефти и газа, 2012. – № 4. – С. 17 – 22.

231 Шерстюк С.Н. Изменение состава и свойств высоковязких нефтей Усинского месторождения при использовании физико-химических методов увеличения нефтеотдачи: автореф. дис...канд. хим. наук: 02.00.13 / Шерстюк Сергей Николаевич; Учреждение Российской академии наук Института химии нефти Сибирского отделения РАН. – Томск, 2011. – 26 с.

232 Garret T. The challenges of crude blending - Part 1 / T. Garrett, A. Rattanakhambay, N. Robbins, M. Wunder, T. Yeung // Digital refining, 2016. Режим доступа: <https://www.digitalrefining.com/article/1001216/the-challenges-of-crude-blending-part-1#.X9EVeUzZ0x> – Заголовок з экрана.

233 Rathore V. Assessment of crude oil blends / V. Rathore, R. Brahma, T. Sthorat et al. // Digital refining, 2011. Режим доступа: <https://www.digitalrefining.com/article/1000381/assessment-of-crude-oil-blends#.X9EXV1UzZ0w> – Заголовок з экрана.

234 Sayles S. Unconventional crude oil selection and compatibility / S. Sayles D. Routt // Digital refining, 2011. Режим доступа:– <https://www.digitalrefining.com/article/1000067/unconventional-crude-oil-selection-and-compatibility#.X9EYgFUzZ0w> – Заголовок з экрана.

235 Охотникова Е.С. Особенности совместимости высоковязких нефтей /Е.С. Охотникова, Е.Е. Барская, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова и др. // Химия и технология топлив и масел, 2015. – № 1. – С. 17 – 20.

236 Бойцова А.А. Изучение коллоидной стабильности смеси высоковязкой ярегской и парафинистой усинской нефтей / А.А. Бойцова, В.О. Некучаев, В.В. Попов // Рассохинские чтения: матер. межд. семинара (8 – 9 февраля 2013 г.). В 2 ч. Ч. 2 / под ред. Н. Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2013. – С. 24-30.

237 Сайдахмедов И.М. Научно-технические основы переработки смесового нефтегазоконденсатного сырья / И.М. Сайдахмедов,



---

С.И. Сайдахмедов // Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем : материалы IV межд. научн.-техн. конференции. – М., 2008. – С. 60 – 63.

238 Карабаев Ж.А. Интенсификация процесса вакуумной дистилляции мазута кумкольской нефти путем регулирования фазовых переходов нефтяных дисперсных систем / Ж.А. Карабаев, В.М. Капустин, С.Т. Танашев и др. // Химия и технология топлив и масел, 2013. – № 3. – С. 33 – 36.

239 Леонтьева С.А. Исследование коллоидной структуры нефтепродуктов / С.А. Леонтьева, Е.И. Алаторцев, Ю.Б. Шупяцкий // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014. – № 8. – С. 35 – 36.

240 Алаторцев Е.И. Переработка нефти – альтернативы и возможности / Е.И. Алаторцев, С.А. Леонтьева, А.Н. Тимофеева // Нефтепереработка и нефтехимия, 2015. – № 9. – С. 19 – 22.

241 Кондрашева Н.К. Разработка методов повышения глубины переработки тяжелой Ярегской нефти с увеличением выхода светлых фракций / Н.К. Кондрашева, А.А. Бойцова // Нефтепереработка и нефтехимия, 2016. – № 8. – С. 14 – 19.

242 Степанова Т.В. Проблемы рационального смешения нефтей при их переработке / Т.В. Степанова, Е.А. Чернышева, Ю.В. Кожевникова // Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии. Серия: Современные нефтегазовые технологии. – М.: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика, 2007. – С. 516 – 525.

243 Ягафарова Г.Г. Современные методы переработки нефтешламов / Г.Г. Ягафарова, С.В. Леонтьева, А.Х. Сафаров, И.Р. Ягафаров. М.: Химия, 2010. – 189 с.

244 Орфанова М.М. Напрямки покращення екологічної ситуації на підприємствах нафтогазового комплексу України // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит, 2014. – № 4 (122). – С. 69 – 75.

245 Яковлев Є.О. Питання еколого-геологічної безпеки експлуатації магістральних нафтогазопроводів / Є.О. Яковлев // Екологічні проблеми

---

нафтогазового комплексу : матеріали науково-практич. конф. – К: НПС Екологія Наука Техніка, 2007. – С. 15 – 18.

246 Жаров О.А. Современные методы переработки нефтешламов / О.А. Жаров, В.Л. Лавров // Экология производства, 2004. – № 5. – С. 43 – 51.

247 Мазлова Е.А. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки / Е. А. Мазлова, С. В. Мещеряков – М.: Ноосфера, 2001. – 56 с.

248 Орфанова М.М. Возможности использования нафтошламів для приготування дорожньо-будівельних матеріалів / М.М. Орфанова, В.І. Пустогов // Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіонів : матеріали VIII Міжнарод. науково-практич. конф. за участю молодих науковців – Х.: ХНАДУ, 2013. – С. 77 – 80.

249 Юрченко Я. В. Аналіз сучасних методів утилізації кислих гудронів / Я.В. Юрченко, М.М. Орфанова // Техніка і прогресивні технології у нафтогазовій інженерії – 2012 : тези допов. Міжнародної науково-практич. конф. молодих учених та студентів – ІФНТУНГ: Івано-Франківськ, 2012. – С. 280 – 283.

250 Ягафарова Г.Г. Инженерная экология в нефтегазовом комплексе / Ягафарова Г.Г., Насырова Л.А., Шахова Ф.А. и др.. Уфа: УГНТУ, 2007. – 334 с.

251 Corraera S. Modelling of wax diffusion in crude oils: the cold finger device / S. Corraera, A. Fasano, L. Fusi, M. Primicerio // Applied mathematical Modelling, 2007. – V. 31. – № 10. – P. 2286 –2298.

252 Valinejad R. An experimental design approach for investigating the effects of operating factors on the wax deposition in pipelines / R. Valinejad, Nazar A.R. Solaimany // Fuel, 2013. – V. 106. – 843 – 850 p.

253 Волкова Г.И. Подготовка и транспорт проблемных нефтей (научно-практические аспекты) / Г.И. Волкова, Ю.В. Лоскутова, И.В. Прозорова, Е.М. Березина– Томск : Издательский Дом ТГУ, 2015. – 136 с.

254 Миллер В.К. Комплексный подход к решению проблемы асфальтосмоларафиновых отложений из высокообводненных нефтей (на

---

примере нефтей месторож дений Удмуртии) : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.13 : / Миллер Вероника Константиновна; Москва, Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И. М. Губкина, 2016. – 196 с.

255 Коротаяева С.В. Возможные методы и пути утилизации отходов нефтедобывающей отрасли (на примере асфальтосмолопарафинистых отложений) / С.В. Коротаяева // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело, 2014. – № 10. – 114 – 120.

256 Валиев Д.З. Анализ современного состояния проблемы предотвращения образования и утилизации отложений асфальтосмолопарафиновых веществ в нефтяной отрасли / Д.З. Валиев, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов // Экспозиция нефть газ, 2019. – № 2 (69). – С. 103 – 107.

257 Oh K. Asphaltene aggregation in organic solvents / K. Oh, A.T. Ring, M.D. Deo // Journal of Colloid and Interface Science, 2004. – issue 271, – P. 212 – 219.

258 Ревель-Муроз П.А. Использование асфальтосмолопарафиновых отложений в качестве тепловой и антикоррозионной изоляции нефтепроводов / П.А. Ревель-Муроз, Н.Р. Гильмутдинов, М.Е. Дмитриев, Б.Н. Мастобаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2016. – № 3. – С. 12 – 16.

259 Гильмутдинов Н.Р. Новые направления использования асфальтосмолопарафиновых отложений в процессе трубопроводного транспорта нефти / Н.Р. Гильмутдинов, М.Е. Дмитриев, Б.Н.Мастобаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2015. – № 2. С. 8 – 12.

260 Nguen X. Waxes and asphaltenes in crude oils / X. Thanh Nguen, M. Hsieh, R.P. Phip // Organic Geochemistry, 1999. –V.30. – P.119 – 132.

261 Немировская Г.Б. Методики анализа высокопарафинистых нефтей / Г.Б.Немировская, А.С. Емельянова, К.Д. Ашмян // Химия и технология топлив и масел, 2005. – № 3. – С.48 – 50.

---

262 Бубнова Е.Ф. Разработка методики измерения содержания асфальтенов, смол и парафина в нефти гравиметрическим методом / Е.Ф. Бубнова, Т.Ю. Чугрина, А.В. Протопопова // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов, 2013. – № 2 (10). – С. 96 – 100.

263 Vazquez D. Identification and measurement of petroleum precipitates / D. Vazquez, G.A. Mansoori // Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000. –V. 26. – P. 49 – 55.

264 Петрова Л.М. Фракционирование асфальтенов из тяжелой нефти полярным растворителем и их характеристика / Л.М. Петрова, Н.А. Аббакумова, И.М. Зайдуллин, Д.Н. Борисов // Нефтехимия, 2013. – Т. 53. – № 2, – С. 94 – 100.

265 Сергун В.П. Состав низкомолекулярных соединений асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское / В.П. Сергун, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Нефтехимия, 2014. – Т. 54. – № 2. – С.83 – 87.

266 Берцев В.В., Конюшенко И.О., Немец В.М., Соловьёв А.А., Федянин Н.П. Методика высокотемпературного хроматографического определения относительного содержания изо- и н-парафинов в их смеси / В.В. Берцев, И.О. Конюшенко, В.М. Немец, А.А. Соловьёв, Н.П. Федянин //Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012. – Т. 78 – № 3. – С. 3 – 8.

267 Бродский Е.С. Определение состава тяжелых и остаточных нефтепродуктов с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии / Е.С. Бродский, А.А. Шелепчиков, Г.А. Калинин, Е.Я. Мир-Кадырова, В.Г. Жильников //Нефтехимия, 2014. – Т. 54. – № 1. – С. 29 – 38.

268 Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.

269 Пругло Г.Ф. Оптические методы анализа: учебно-методическое пособие / Г.Ф. Пругло, А.А. Комиссаренков, В.А. Федоров. – СПб.: ГОУВПО СПбГТУРП, 2010. – 52 с.

---

270 Соменко О.В. Применение ИК-спектроскопии в исследования нефтей и нефтепродуктов. Инструментальные методы исследования нефтей / О.В. Соменко – Новосибирск: Наука, 1987. – 134 с.

271 Иванова Л.В. ИК - спектрометрия в анализе нефтей (на примере нефтей Волгоградской области) / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, А.А. Васечкин, Е.А. Буров, О.В. Примерова // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т.29. – № 3. – С. 120 – 124.

272 Купцов А. Х. Исследование тяжелых фракций нефти методом Фурье- спектроскопии КР ближнего ИК-диапазона / А.Х. Купцов, Т.В. Арбузова // Нефтехимия, 2011. – Т. 51 – № 3. – С. 214 – 222.

273 Иванова Л.В. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, Е.А. Буров, О.А. Стоколос // Труды РГУ нефти и газа им. им. Губкина, 2010. – № 2. – С. 76 – 80.

274 Blanco M. Determination of Physico-Chemical Parameters for Bitumens Using near Infrared Spectroscopy/ M. Blanco, S. Maspoch, I. Villarroya, X. Peralta, J.M. Gonzalez, J. Torres // Analytica Chimica Acta, 2001. – V. 434. – P. 133 – 141.

275 Томская Л.А. Исследование состава флюидов Уренгойского газоконденсатного месторождения методом ИК-спектроскопии: автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.13 / Томская Людмила Аркадьевна; Рос. Гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. – Москва, 2008. – 24 с.

276 Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Наканиси К. – М. : Мир, 1965. – 216 с.

277 Aske N. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy / N. Aske, H. Kallevik, J. Sjoblom // Energy & Fuels, 2001. – V. 15. – № 5. – P. 1304 – 1312.

278 Абдрафикова И. М. Исследование состава асфальтенов и продуктов их фракционирования методом ИК-Фурье спектроскопии / И.М. Абдрафикова, Г. П. Каюкова, И.И. Вандюкова // Вестник Казанского технологического университета, 2011. – № 9. – С. 179 – 183.

---

279 Петрова Л.М. Оценка степени деградации остаточных нефтей / Л.М. Петрова, Г.В. Романов, Е.В. Лифанова // Нефтехимия, 1994. – Т. 34. – № 2. – С. 145 – 150.

280 Kershaw J. R. Spectroscopic Analysis of COAL Liquids/ J. R. Kershaw // Coal Science and Technology Series, 1989. – V. 12. – P. 395 – 400.

281 Рябов В.Д. Применение ИК-спектроскопии для контроля за процессом внутрислоевого горения / В.Д. Рябов, Дауда Саного, Т.З. Табасаранская, Р.А. Караханов // Нефтяное хозяйство, 1993. – № 1. – С. 44 – 45.

282 Калугина Н.П. Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана) / Н.П. Калугина. – Ашхабад: Ылым, 1986. – 156 с.

283 Сахабутдинов Р.З. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений / Р.З. Сахабутдинов, Ф.Р. Губайдуллин, И.Х. Исмагилов, Т.Ф. Космачева. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 324 с.

284 Иванова Л.В. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета, 2008. – Т. 13. – № 4. – С. 869 – 874.

285 Абдрафикова И.М. Структурно-групповой состав продуктов конверсии тяжелой Ашальчинской нефти методом ИК-Фурье спектроскопии / И.М. Абдрафикова, А.И. Рамазанова, Г.П. Каюкова, И.И. Вандюкова, С.М. Петров, Г.В. Романов // Вестник Казанского технологического университета, 2013. – Т. 16. – № 7. – С. 237 – 242.

286 Барская Е.Е. Влияние особенностей состава нефтяных компонентов на устойчивость нефтей к выпадению асфальтенов / Е.Е.Барская, Т.Н.Юсупова // Технологии нефти и газа, 2008. – № 2. – С. 39 – 43.

287 Баннов П.Г. Основы анализа и стандартные методы контроля качества нефтепродуктов / Баннов П.Г.– М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2005.– 792 с.

---

288 Метод визначення фракційного складу: ГОСТ 2177 – 99. – [Чинний від 2001-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 32 с.

289 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды: . ГОСТ 2477-65 – [Чинний від 1966-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2008. – 7 с.

290 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей: ГОСТ 21534-76. [Чинний від 01.01.1977]. – М.: Издательство стандартов, 2018. – 10 с.

291 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности: ДСТУ ГОСТ 31072:2006. – [Чинний від 1987.01.01]. – Київ : Держспоживстандарт України, 2006. – 36 с.

292 Ускоренный метод определения серы. ГОСТ 1437-75. – М. : Госукомитет по стандартам. – 52 с.

293 Нафтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. ГОСТ 20287-91. – [Чинний від 13.05.1991]. – М.: Издательство стандартов, 2016. – 9 с.

294 Нефтепродукты. Методы испытания. Часть 1. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ. – М.: Издательство стандартов, 1987.– 15 с.

295 Нефть. Метод определение парафинов ГОСТ 11851-85 : [Чинний від 1.01.1986]. – М.: Стандартиформ, 2018. – 12 с.

296 Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости: ГОСТ 6258-85. [Чинний від 23.05.1986]. – М.: Издательство стандартов, 2006. – 8 с.

297 Нефть и нефтепродукты. Определение кинематической и расчет динамической вязкости: ДСТУ ГОСТ 33-2003. – [Чинний від 2003-01-07]. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 19 с.

298 Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2 (с Изменением N 1). – [Чинний від 1985 –25 –03 N 792]. – М. : Стандартиформ, 2006. – 19 с.

---

299 Дияров И.Н. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям : учебное пособие / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.

300 Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления (с Изменением N 1): ГОСТ 18995.2-73 (СТ СЭВ 1674-79) – М. : ИПК Издательство стандартов, 1998. – 4 с.

301 Нефтепродукты. Метод определения коксуемости по Конрадсону (ИСО 6615-93): ГОСТ 19932-1999. – [Чинний від 2001-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 10 с.

302 Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей (с Изменением N 1): ГОСТ 6370-83 [Чинний від 1980-01-01] – М.: Стандартиформ, 2008.– 6 с.

303 ДСТУ EN 14517:2009 Нефтепродукты жидкие. Определение типов углеводородов и кислородсодержащих соединений в бензине методом многомерной газовой хроматографии (EN 14517:2004, IDT). [Чинний від 2010-01-01] – К. :УкрНИИНП «МАСМА». – 2012. – 11 с.

304 Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М. Рыбак. – М. : ГОС ОПТЕХИЗДАТ, 1962. – 887 с.

305 Розчинник нафтовий С2-80/120. Технічні умови 22340203.001-97.- Львівський регіональний центр стандартизації. Метрології та стандартизації. Чинні від 21.06.2007. – 11с.

306 ГОСТ 6823-2017. Межгосударственный стандарт. Глицерин натуральный сырой. Общие технические условия. Дата введения 2018-07-01. – Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 7 июля 2017 г. N 99-П). – 14 с.

307 Шабаров Ю.С. Органическая химия : Учеб. для вузов / Шабаров Юрий Сергеевич. - 3-е изд., стереотип. – М. : Химия, 2010. – 848 с.

308 Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д.Браун, А.Флойд, М.Сейнзбери. – М: Мир, 1992. – 300 с.



---

309 Куклинский А.Я. Исследование структуры насыщенных углеводородов нефтей, нефтепродуктов и органического вещества пород по инфракрасным спектрам поглощения / А.Я. Куклинский, Р.А. Пушкина // Нефтехимия, 1980. – Т. 20. – № 3. – С. 346 – 353.

310 Куклинский А.Я. Определение метиленовых групп в пяти- и шестичленных нафтеновых кольцах по инфракрасным спектрам поглощения / А.Я. Куклинский, Р.А. Пушкина, К.И. Зимица // Химия и технология топлив и масел, 1968. – № 3. – С. 53 – 60.

311 Пушкина Р.А., Куклинский А.Я. Определение метиленовых групп в цепях насыщенных углеводородов по инфракрасным спектрам поглощения / Р.А. Пушкина, А.Я. Куклинский // Химия и технология топлив и масел, 1974. – № 5. – С. 55 – 58.

312 Куклинский А.Я., Пушкина Р.А. Определение степени разветвленности цепей насыщенных нефтяных углеводородов / А.Я. Куклинский, Р.А. Пушкина // Химия и технология топлив и масел, 1974. – № 7. – С. 56 – 58.

313 Межгосударственный стандарт масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава: ГОСТ 30418-96 [Чинний від 1980-01-01. Перевидання липень 2008 р.] – М.: Стандартинформ., 2008. – 12 с.

314 Коллоидная химия : примеры и задачи : [учеб. пособие] / В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева ; науч. ред. В. Ф. Марков; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Урал. ун-та, 2015. – 188 с.

315 Гилязетдинов Л. П. Определение параметров темных частиц дисперсной фазы в нефтяных системах / Л. П. Гилязетдинов, М. Аль-Джомаа // Химия и технология топлив и масел, 1994. – № 3. – С. 27 – 29.

316 Глаголева О.Ф. Определение параметров частиц дисперсной фазы в нефтяных системах колориметрическим методом / О.Ф. Глаголева. – М.: ГАНГ, 1996. – 14 с.

---

317 Евдокимова Н.Г. Методы исследования свойств битумов и нефтяных остатков / Н.Г.Евдокимова, О.Б. Прозорова, К.В. Кортянович. – Уфа: УГНТУ, 2004. – 56 с.

318 ТУ У 14277403.001-97 Розчинники гексанові П1 – 65/75 та П1 – 63/75. – Організація-розробник «ТУ У 14277403.001-97 Розчинники гексанові П1-65/75 та П1-63/75 «Кременчук: Українсько-бельгійське «Фобос Лтд». – Електронний ресурс. Режим доступу: <http://normativ.net.ua/types/tdoc15141.php>. – Заголовок з екрану.

319 Нефтепромысловая химия: Определение смолисто-асфальтовых веществ в битуме. Методическое пособие. – «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт геологии и нефтегазовых технологий, кафедра высоковязких нефтей и природных битумов, 2013. – 13 с. Режим доступу: [https://kpfu.ru/docs/F1136770822/Opredelenie.smolisto\\_asfaltenovyh.veschestv.v.bitume.doc](https://kpfu.ru/docs/F1136770822/Opredelenie.smolisto_asfaltenovyh.veschestv.v.bitume.doc) – Заголовок з екрану.

320 Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем / Б.П. Туманян. – М.: ООО «ТУМА ГРУПП» Техника, 2000. – 336 с.

321 Пискунов И. В. Повышение эффективности перегонки нефти путем регулирования состава сырья с применением современных экспресс-методов анализа: дисс... канд. техн. наук: 05.17.07 / Пискунов Иван Васильевич; Рос. гос. ун-т нефти и газа (нац. исслед. ун-т) им. И.М. Губкина. – М., 2017. – 172 с.

322 Пикалов И.С. Выражение фракционного состава углеводородного сырья через интенсивности кипения узких фракций / И.С. Пикалов, С.Н. Овчаров, А.С. Овчарова, С.В. Алференко // Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2010 : материалы международной научно-практической конференции. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. – С. 277 – 278.

323 Авторське право на твір 81635 Україна. Комп'ютерна програма «Визначення порядку змішування та кількісного співвідношення компонентів нафтових сумішей для збільшення виходу цільових фракцій в процесах

---

нафтопереробки» («Комп'ютерна програма формування оптимальних нафтових сумішей») / О.В. Тертишна, К.О. Замікула; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» реєстр. 21.09.18, Бюл. № 50.

324 Єременко В.С. Дослідження алгоритмів проведення кластерного аналізу для вирішення задач неруйнівного контролю/ В.С. Єременко, А.В. Переїденко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2010. – № 1/5 ( 43 ). – С. 40 – 43.

325 Буреева Н.Н. Многомерный статистический анализ с использованием ППП «STATISTICA» / Н.Н. Буреева // Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Применение программных средств в научных исследованиях и преподавании математики и механики». – Нижний Новгород, 2007. – 112 с.

326 Уманець Т. В. Загальна теорія статистики: Навч. посіб./ Т.В. Уманець – К.: Знання, 2006. – 239 с.

327 Бююль А., SPSS: искусство обработки информации. Анализ статистических данных и восстановление скрытых закономерностей: Пер. с нем. / А. Бююль, П. Цефель – СПб.: ДиаСофт, 2005.– 608 с.

328 Иберла К. Факторный анализ / К. Иберла. Пер. с нем. В.М. Ивановой; Предисловие А. М. Дуброва. – М.: Статистика, 1980. – 398 с.

329 Дэвис Д. Статистика и анализ геологических данных / Д. Дэвис – М.: Мир, 1977. – 571 с.

330 Белонин М.Д. Факторный анализ в геологии / М.Д. Белонин, В.А. Голубева, Г.Т. Скублов. – М.: Недра, 1982 . – 269 с.

331 Уилкинсон Дж. Алгебраическая проблема собственных значений / Дж. Уилкинсон – М.: Наука, 1970. – 564 с.

332 Андерсон Т. Введение в многомерный статистический анализ / Т. Андерсон. – М.: Физматгиз, 1963. – 500 с.

333 Лоули Д. Факторный анализ как статистический метод / Д. Лоули, А. Максвелл. – М.: Мир, 1967. – 144 с.

---

334 Ким Дж.-О. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ (сборник) / Дж.-О.Ч. Ким, Ч У. Мьюллер, У. Р. Клекка, М. С. Олдендерфер, Р. К. Блэшфилд. Пер. с англ.: А. Хотинский, С. Королев – М.: Финансы и статистика, 1989. – 215 с.

335 Факторный дискриминантный и кластерный анализ : [Сборник] / Пер. с англ. А. М. Хотинского, С. Б. Королева; Под ред. И. С. Енюкова. – М. : Финансы и статистика, 1989. – 215 с.

336 Овсянников Г.Н. Факторный анализ в доступном изложении: Изучение многопараметрических систем и процессов / Г.Н. Овсянников. – М.: Либроком, 2013. – 174 с.

337 LU – decompostion [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://en.wikipedia.org/wiki/LU\\_decomposition](http://en.wikipedia.org/wiki/LU_decomposition), свободный (дата звернення 14.09.2012) – Заголовок з екрану.

338 Ахметов, А.Ф. Анализ лабораторных методик определения эффективности растворителей асфальто-смоло-парафиновых отложений / А.Ф. Ахметов, Е.В. Герасимова, В.Ф. Нуриязданова // Башкирский химический журнал, 2008. – № 1. – С. 65 – 67.

339 Ахмадова Х.Х. Становление и развитие отечественных систем термического крекинга: автореф. дис...докт. техн. наук.: 02.00.13; 07.00.10 / Ахмадова Хава Хамидовна; Уфимск. гос. нефт. техн. ун-т. – Уфа, 2014. – 45 с.

340 ГОСТ 20799 -88 Масла промышленные технические условия. Industrial oils. Specifications– М.: Стандартинформ, 2005. – 7 с.

341 Смазки пластичные. Методы определения пенетрации пенетрометром с конусом. Plastic lubricants. methods for determination of penetration with the conical penetrometer: ГОСТ 5346-78. – [Чинний від 01.01.1979]. – М. ГОССТАНДАРТ.– 9 с.

342 Нефтепродукты. Определение температуры каплепадения пластичных смазок (в широком диапазоне температур) Petroleum products – Determination of dropping point of lubricating greases (wide temperature range) ISO 6299:1998. – [Чинний від 01.03.1998]. – 14 с.

---

343 Смазки пластичные. Метод определения предела прочности и термоупрочнения: ГОСТ 7143-73. Greases. Method for determination of ultimate strength and thermostrengthening. – [Чинний від 01.01.1975]. – Госстандарт. – 7 с.

344 Смазки пластичные. Методы определения коллоидной стабильности: ГОСТ 7142-74. Lubricating greases. Methods for determination of oil separation. – [Чинний від 01.01.1975]– Госстандарт. – 5 с.

345 Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине: ГОСТ 9490-75. Liquid lubricating and plastic materials. Method of test for lubricating properties on four ball mashine. – [Чинний від 01-01-1978] – Госстандарт. – 7 с.

346 Tertyshna O.V. Kinetics of Formation Asphalt-Resin-Paraffin Deposits From Oil / Tertyshna O.V., Martynenko V.O., Gyrenko A.O., Snizhko L.O., Topilnitskiy P.I. // Вісник національного університету “Львівська політехніка”. Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2016. – № 841. – С. 128 – 133.

347 Ajayi O.E. Modelling of controlled wax deposition and loosening in oil and gas production systems. – Norwegian University of Science and Technology, 2013. – 106 p.

348 Borghi G.P., Corraera S., Merino-Garcia D. Indepth investigation of wax deposition mechanisms // Proceedings OMC 2005 Offshore Mediterranean Conference and Exhibition. – Ravenna, 2005.

349 Ramirez-Jaramillo E., Lira-Galeana C., Manero O. Modeling wax deposition in pipelines // Petroleum science and technology. – 2004. – Т. 22, № 7 – 8. – С. 821 – 861. DOI: 10.1081/LFT-120038726

350 Azevedo L.F.A., Teixeira A.M. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms // Petroleum Science and Technology. – 2003. – Т. 21, № 3 – 4. – P. 393 – 408. DOI: 10.1081/LFT-120018528.

---

351 Eskin D., Ratulowski J., Akbarzadeh K. Modelling wax deposition in oil transport pipelines // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2014. – Т. 92, № 6. – Р. 973 – 988. DOI: 10.1002/cjce.21991.

352 Злобин А.А., Энергия активации углеводородов нефти как критерий выбора ингибиторов парафиновых отложений / А.А. Злобин, В.А. Мордвинов, И.Р. Юшков // Нефть, газ и бизнес. – 2011. – № 9. – С. 50 – 54.

353 Hayduk W., Minhas B. S. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1982. – Vol. 60. – № 2. – Р. 295 – 299. DOI: 10.1002/cjce.5450600213.

354 Botne K.K. Modelling wax deposition with deposition-release models. NTU, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, December 2011. – 33 p.

355 Перри Дж. Справочник инженера-химика.–Т.1. Пер. с англ. – М.:Химия, 1968.– 508 с.

356 Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 754 с.

357 Умергалин Т.Г. Методы расчетов основного оборудования нефтепереработки и нефтехимии/ Т.Г Умергалин., Ф.М. Галиаскаров – Уфа: Нефтегазовое дело, 2007. – 235 с.

358 Тертишна О.В. Прогнозування формування відкладень в процесі технологічного перероблення нафти/ О.В. Тертишна, Ю.Ю. Симонов, А.М. Денисюк, Н.В. Бондарь А.І. Дяченко, К.В. Афанасьєва, Л.О. Сніжко // Вопросы химии и химической технологии, 2011. – № 5. – С. 72 – 74.

359 Тертишна О.В. Динаміка формування асфальтосмолопарафінових відкладень / О.В Тертишна, Ю.Ю. Симонов, К.В.Афанасьєва, Л.О.Сніжко // Нафтова і газова промисловість, 2012. – № 5. – С. 48 – 50.

360 Тертишна О.В. Кінетичний аналіз утворення асфальтосмолопарафінових відкладень / О.В.Тертишна, Ю.Ю. Симонов, Н.Л. Гуревіна, Л.О. Сніжко // Нафтова і газова промисловість. – 2012. – № 4. – С. 44 – 47.

---

361 Тертышная Е.В. Кинетические особенности образования асфальтосмолопарафиновых отложений/ Е.В. Тертышная, В.О. Мартиненко, В.А. Головенко, Н.Л. Гуревина, Л.А.Снежко // Технологии нефти и газа. – 2016. – № 1. – С. 17 – 21.

362 Tertyshna O.V. Kinetics of asphalt-resin-paraffin deposits formation from oil / O.V. Tertyshna, V.O. Martynenko, A.O. Gyrenko, L.O. Snizhko, P.I Topilnitskiy // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», 2016. – № 841. – С. 128 – 134.

363 Снежко Л.А. Экспресс-метод определения состава биоэтанола / Л.А.Снежко, Е.В.Тертышная, Ю.Ю.Симонов, А.В. Макарчук // Вопросы химии и химической технологии, 2011. – № 6. – С. 130 – 132.

364 Сніжко Л.О. Утворення асфальто-смолисто-парафінових відкладень у динамічних умовах / Л.О. Сніжко, Ю.Ю. Симонов, О.В, Тертишна, Р.В. Найда // Проблеми хімотології: матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції, 24 – 28 вересня 2012 р. Національний авіаційний університет, Київ, 2012. – С. 186 – 190.

365 Найда Р. Кинетика формирования твердых отложений из нефти / Р. Найда, А. Попова, И. Шурыгина, Т. Петренко, Ю. Симонов, Е. Тертышная, Л. Снежко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : збірник тез доповідей VI Науково-технічної конференції, Львів, 25 – 28 квітня 2012 року / Національний університет «Львівська політехніка», Українська нафтогазова академія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 99.

366 Афанасьева Е.В. Анализ асфальто-смоло-парафиновых отложений на технологическом оборудовании / Е.В. Афанасьева, Ю.Ю. Симонов, Е.В. Тертышная, Л.А.Снежко // Экологический интеллект – 2012: сбор. тез. док. VII Международной научно-практической конференции молодых ученых, 24 – 25 апреля 2012 р., Днепропетровск, 2012. – С. 109 – 110.

367 Афанасьєва К.В. Прогнозування інтенсивності відкладень в процесах технологічної переробки нафти / К.В. Афанасьєва, О.В. Тертишна,

Ю.Ю. Симонов, Л.О. Сніжко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей VI Науково-технічної конференції, Львів, 25 – 28 квітня 2012 року / Національний університет «Львівська політехніка», Українська нафтогазова академія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 91.

368 Шинкаренко О.С. Кинетика роста асфальтосмолопарафиновых отложений / О.С. Шинкаренко, В.О. Мартиненко, О.В. Тертишна, В.О. Головенко, Л.О.Снежко // Хімія та сучасні технології: збірник тез доп. VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених 27-29 квітня 2015 р., Дніпропетровськ, 2015. – Т. IV. – С. 117 – 118.

369 Роєнко К.В. Прогнозування складу асфальтосмолопарафінових відкладень під час зберігання нафти в резервуарах / Роєнко К.В., Тертишна О.В., Чернишов А.А., Калініченко О.О., Сніжко Л.О. // Нафтогазова галузь України, 2014. – № 2. – С. 30 – 34.

370. Химия нефти и газа: учеб.пособие для вузов / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др. / Ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1989. – 424 с.

371. Исламов М. К. Разработка и внедрение удалителей асфальтосмолистых и парафиновых отложений на нефтяном оборудовании: дисс...канд. техн. наук: 05.17.07; защ.27.05.2005 / Исламов Марсель Касимович ; Уфимск. гос. нефтяной техн. ун-т. – Уфа, 2005. – 134 с.

372. Городецкий Е.Е. Исследование устойчивости кинетики агрегации тяжелых фракций в отдельных системах и природных нефтях / Е.Е.Городецкий, В.Н.Курьяков, И.К. Юдин и др. // Георесурсы, геознергетика, геополитика, 2012. – № 6. – С. 1 – 19.

373. Зайдуллин И.М Состав тяжелых нефтей и структурные характеристики компонентов как факторы, влияющие на устойчивость нефтей к осаждению асфальтенов / И.М. Зайдуллин, Л.М.Петрова, Н.А. Аббакумова и др. // Вестник Казанского технологического университета. –2011.– № 10. – С. 152 – 154.



---

374. Adam T. Pauli Asphalt compatibility testing using the automated heithaus titration test / T.Adam. – United States: N. p., 1996. Web. – P 1276 – 1281. – Режим доступу: <https://www.osti.gov/biblio/430347-asphalt-compatibility-testing-using-automated-heithaus-titration-test> – Заголовок з екрану.

375. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) / Под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темянка, и др. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.

376 Tertyshna O. Forming of crude oil mixtures with increased yield of target fractions / O. Tertyshna, V. Martynenko, K. Zamikula, P. Topilnytskyu, Y. Holych // Chemistry&Chemical Technology, 2017. – Vol.11. – № 3. – P. 383 – 386.

377 Роечко Е.В. Исследование совместимости нефтяных смесей методом фотометрии / Е.В.Роечко, О.А. Калиниченко, Е.В. Тертышная, Снежко Л.А. // Химия и технология топлив и масел, 2014. –№ 3. – С. 26 – 31.

378 Тертышная Е.В. Анализ потенциальной несовместимости компонентов нефтяных смесей / Е.В.Тертышная, Е.В.Роечко, О.А. Калиниченко, Л.А. Снежко // Промышленный сервис, 2014. – № 2. – С. 23 – 27.

379 Тертишна О. Формування нафтових сумішей з метою підвищення виходу цільових фракцій / О. Тертишна, К. Замікула, В. Мартиненко // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів. Монографія – К.: Центр учбової літератури, 2017 – С. 116 – 119 – 452 с.

380 Тертишна О.В. Визначення стійкості нафтових дисперсних систем / О.В. Тертишна Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій, 2014. – № 45. – Т. 2. – С. 34 – 38.

381 Tertyshna O.V. Estimatin of oil mixture componets compatibility by oscillator methodology / O.V. Tertyshna, K.V. Roienko, O.O. Kalinichenko, L.O. Snizhko // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів. Монографія – Нац. авіац. ун-т. Київ: НАУ, 2014 – С. 159 – 164 – 369 с.

---

382 Роєнко К.В. Дослідження сумісності компонентів нафтових сумішей методом фотометрії / К.В. Роєнко, О.О. Калініченко, О.В. Тертишна, А.А. Чернишов, Л.О. Сніжко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародна науково-технічна конференція, 19-24 травня 2014 р.; Львів, 2014. – С. 46.

383 Тертишная Е. Принцип формирования стабильных нефтяных смесей / Е. Тертишная, Е. Роєнко, Л. Снежко, А. Чернышов // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародної Науково-технічної конференції, 19-24 травня 2014р., Львів. – С. 32.

384 Роєнко К. Оптичні дослідження сумісності нафти / К. Роєнко, О. Калініченко, О. Тертишна, Л. Сніжко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародної науково-техн. конференції, 19-24 травня 2014 р.; Львів, 2014. – С. 71 – 74.

385 Тертишная Е.В. Определение потенциальной устойчивости нефтяных смесей / Е.В. Тертишная // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VII Міжнародної науково-техн. конференції, 19-24 травня 2014 р. ; Львів, 2014. – С. 42 – 48.

386 Тертишна О.В. Формування нафтових сумішей для переробки / О.В. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів. – 16 – 21 травня 2016 р. – С. 24.

387 Замікула К. Підготовка нафти до транспортування і зберігання з використанням методів математичного моделювання / К. Замікула, О. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали IX Міжнародної науково-технічної конференції, 14–18 травня 2018 року, Львів. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С. 87 – 90.

388 Якубова С.Г. Дифференциация нефтей многопластовых месторождений: автореф. дис. ...канд.хим.наук ; 02.00.13 / Якубова Светлана Габидуллиновна ; Казанский гос. технол. ун-т. – Казань, 2006. – 20 с.

389 Барская Е.Е. Влияние длительного заводнения на состав и свойства нефтей девонских отложений: на примере Ромашкинского месторождения : дисс. ...канд. хим. наук : 02.00.13 : защищена 21.12.06 / Барская Екатерина Евгеньевна. Казанский гос. технолог.ун-т. – Казань, 2006. – 158 с.

390 Евдокимов И.Н. Отсутствие аддитивности свойств нефтяных смесей/ И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев, А.А Фесан // Бурение и нефть, 2012. – №1. – С. 27 – 28.

391 Tertyshna O. The problems of formation of asphalt-resin-paraffin deposits. Prevention and utilization / O. Tertyshna, K.Zamikula, O. Tertyshnyi // Selected aspects of providing the chemotological reliability of the engineering. Monograph – Paris: Center for Educational Literature, 2019 – P. 5 – 20 – 342 p.

392 Тертышная Е.В. Формирование нефтяных смесей с целью увеличения отбора масляных фракций / Е.В. Тертышная, А.И. Запорожец, Е.В. Роечко, Л.А. Снежко // Технологии нефти и газа, 2014. – № 4. – С. 15 – 18.

393 Тертишна О. Формування нафтових сумішей на основі елементів статистичного аналізу / О. Тертишна, В. Мартиненко., К. Роечко // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів. Монографія – К.: Центр учбової літератури, 2017 – С. 120– 123. – 452 с.

394 Авторське право на твір 99020 Україна. Комп'ютерна програма «Розрахунки густини суміші палив з урахуванням її групового складу» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» реєстр. 13.08.2020, Бюл. № 60.

395 Гулямов Ю.М. Вибір варіантів переробки Семенівської нафти керченського півострова / Ю. М. Гулямов, О. В. Тертишна, Миронова І. А. // Хімія та сучасні технології: тези доп. I Міжнародної науково-технічної

---

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпропетровськ, 26-28 травня 2003 р. – С. 121 – 122.

396 Замікула К.О. Математичне моделювання фазного стану нафтових дисперсних систем / К.О. Замікула, О.О. Тертишний, О.В. Тертишна // Сучасні технології переробки паливних копалин: матеріали ІІ Міжнародної науково-технічної конференції, 18-19 квітня, Харків, 2019 р. – С. 75 – 76.

397 Ткач І. Нафтові суміші із заданими властивостями цільових фракцій / І. Ткач., В. Мартиненко, Є. Шиловська, О. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів. – 16 – 21 травня 2016р. – С. 90.

398 Тертишна О. Вплив структурно-групового складу компонентів на густину палив при змішуванні / О. Тертишна, К. Замікула, О. Тертишний, О. Зінченко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали конференції X Міжнародної науково-технічної конференції, 18 – 23 травня 2020 р. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – С. 45 – 48.

399 Won K.W. Fluid Phase Equilib / K.W. Won – 1993. – V.81. – P. 261 – 273. Режим доступу : [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80104-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80104-9) – Заголовок з екрану.

400 Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский – М.: «Грааль», 2002. – 575 с.

401 Tertyshna O. The influence of the additive of vegetable origin on the aggregative stability of oil / O.Tertyshna, V. Martynenko, A.Gyrenko, O.Tertyshnyi, K. Zamikula // SOCAR Proceedings, 2018 – № 1 – P. 52 – 58.

402 Иванова Л.В. Регулирование низкотемпературных свойств нефтяных систем разного уровня сложности переработке: дис. докт. хим. наук: 02.00.13/ Л. В. Иванова, 2016 – 323 с.

---

403 Гулямов Ю.М. Одержання багатофункціональної присадки для середньодистилятних палив/ Ю.М. Гулямов, О.В. Тертишна // Вісник Національного авіаційного університету, 2006. – Том 27. – № 1. – С. 218 – 219.

404 Тертышная Е.В. Синтез и применение присадки комплексного действия для дизельных топлив / Е.В. Тертышная, Ю.Ю.Симонов, Л.А. Снежко // Вопросы химии и химической технологии, 2012. – № 1. – С. 94 – 96.

405 Авторське право на твір 90781 Україна. Комп'ютерна програма «Комп'ютерна програма «Визначення впливу депресорної присадки на температуру застигання нафтової сировини» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» реєстр. 16.07.19, Бюл. №53.

406 Гулямов Ю.М. Влияние присадок и диспергаторов на эксплуатационные свойства дизельных топлив / Ю.М. Гулямов, Е.В. Тертышная, Е.Б. Шевченко // Проблеми хімотології: матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції, Київ, Національний авіаційний університет, 15 – 19 травня 2006. – С. 98 – 99.

407 Роечко Е.В. Растворение нефтяных отложений в присутствии эфиров жирных кислот / Е.В.Роечко, О.А. Калиниченко, К.О Герасименко, Л.А. Снежко // IX Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Экологический интеллект – 2014», 14 – 15 мая 2014 р.: сборник тез док., Днепропетровск, 2014. – С. 29 – 30.

408 Осадча К.В. Вплив продуктів переробки рослинних олив на утворення нафтових осадів / К.В. Осадча, В.О. Мартиненко, О.В. Тертишна, Л.О. Сніжко // Хімія та сучасні технології: збірник тез доп. VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених 27-29 квітня 2015 р., Дніпропетровськ, 2015. – Т. IV. – С. 92 – 93.

409 Білокрилова Е.Є. Депресорно-диспергаторна присадка з відновлюваної сировини / Е.Є.Білокрилова, К.О. Замікула, О.О. Тертишний,

---

О.В. Тертишна // Chemistry and modern technologies (part II): матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 2019. – С. 40 – 41.

410 Очерідник П.М. Регулювання стабільності нафтових дисперсних систем присадками рослинного походження / П.М. Очерідник, К.О. Замікула, О.О. Тертишний, О.В. Тертишна // Chemistry and modern technologies (part II): матеріали Міжнародної науково-технічної конференції, Дніпро, 2019. – С. 51 – 52.

411 Замікула К.О Стабілізація нафтових дисперсних систем рослинними присадками / К.О.Замікула, О.В. Тертишна, О.О.Тертишний // Авіація, промисловість, суспільство: збірник тез доповідей її всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, курсантів та студентів, 15 травня 2019 р., Кременчук. – С. 102 – 104.

412 Можайская М.В. Влияние состава и строения высокомолекулярных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ на образование осадка в нефтях: авториф. дис. на пол. науч. степень канд. хим. наук / М.В. Можайская – Томск, 2011. – 5 – 7с.

413 Сваровская Н.А. Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции: Учебное пособие / Н.А. Сваровская. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. – 268 с.

414 Стручков И.А. Исследование влияния неиногенного поверхностно-активного вещества на состояние неорганических веществ в нефти при моделировании скважинных условий / И.А. Стручков, М.К. Рогачев / Нефтегазовое дело, 2014. – № 5. – С. 104 – 118.

415 Кириченко В.И. Химико-технологические аспекты комплексной переработки технических растительных масел новые экологически безопасные продукты // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2008. – № 1. – 141 – 144 с.

416 Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов: Учебник/ А.Ю. Закгейм. – М.: Химия, 1982. – 288 с.

---

417 Рабинович С.Г. Стандартное отклонение или доверительный интервал? /С.Г. Рабинович/ Системи обробки інформації, 2012. – Вип.1. – С. 14 – 17.

418 Захаров И.П. Сравнительный анализ методов обработки экспериментальных данных при косвенных некоррелированных измерениях / И.П. Захаров, С.Г. Рабинович // Системи обробки інформації: зб. наук. пр. – Х.: ХУПС, 2011. – Вип. 1 (91). – С. 33 – 37.

419 Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : Учебное пособие для химико-технологических специальных вузов /С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 327с.

420 Орлов А.И. Математика случая. Вероятность и статистика – основные факты: Учебное пособие/А.И. Орлов. – И.: МЗ-Пресс, 2004. – 110 с.

421 Найда Р. Фазовые переходы в многокомпонентных углеводородных смесях/ Р. Найда, А. Ю. Симонов, Е. Тертышная, Л. Снежко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей, VI Науково-технічна конференція, Львів, 25 – 28 квітня 2012 року / Національний університет «Львівська політехніка», Українська нафтогазова академія. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С. 100.

422 Мартиненко В. Визначення параметрів дисперсної фази в нафтових системах / В. Мартиненко, О. Тертишна, В. Кириченко // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, Львів. – 16 – 21 травня 2016р. – С. 39.

423 Мартиненко В. Вплив рослинної добавки на стабільність нафти / В. Мартиненко, О. Тертишна // Chemical Technology and Engineering (Хімічна технологія та інженерія): збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції. – 26 – 30 червня 2017 року, м. Львів. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2017. – С. 275.

424 Замікула К. Агрегація асфальтенів у нафтових дисперсних системах / К. Замікула, О. Тертишна, О. Тертишний // Поступ в нафтогазопереробній та

---

нафтохімічній промисловості: матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної конференції, 14–18 травня 2018 року, Львів. – Львів : Видавництво «Львівська політехніка», 2018. – С. 114 – 117.

425 Тертишна О. Визначення коефіцієнту флокуляції нафтових та модельних сумішей / О. Тертишна, К. Замікула, О. Тертишний, Л. Соколова // Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості: матеріали конференції Х Міжнародної науково-технічної конференції, 18 – 23 травня 2020 р. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – С. 19 – 22.

426 Кононов О.В. Анализ и классификация существующих способов борьбы с отложениями в нефтяных емкостях /О.В. Кононов, Б.Н. Мастобаев // История науки и техники, 2010. – № 6. – С. 60 – 68.

427 Гурвич Л.М Многофункциональные композиции ПАВ в технологических операциях нефтедобычи / Л.М. Гурвич, Н.М. Шерстнев. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 266 с.

428 Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. пер. с франц. Н.М. Бажина. Под ред. В.В. Болдырева – М.: Мир, 1972. – 556 с.

429 Колпакова Н.А Сборник задач по химической кинетике / Н.А. Колпакова, С.В. Романенко, В.А. Колпаков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 280 с.

430. Чеканцева Л.В Исследование фазового поведения модельных систем нефтяных асфальтенов методом фотонной корреляционной спектроскопии / Л.В Чеканцева, А.М. Горшков, Л.В. Шишмина, Н.В. Юдина и др. // Нефть. Газ. Новации, 2012. – № 5 (160) – С. 25 – 30.

431 Грушова Е. И. Утилизация асфальто-смоло-парафиновых отложений: анализсостоянияпроблемы // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. веществ и биотехнология, 2009. – Вып. XVII. – С. 61 – 63.

432 Рогачев М.К. Борьба с отложениями при добыченефти / М.К. Рогачев, К.В. Стрежнев. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 295 с.



---

433 Ручкина О.И. Экологические технологии: обзор основных направлений использования нефтеотходов в качестве вторичного сырья / О.И. Ручкина // Инженерная экология. – 2004. – № 1. – С. 2 – 6.

434 Пат. 2185424 Рос. Федерация. Канатная смазка. С 10 М 159/12/(С 10 М 159/12, 159:04, 101:02), С 10 N 40:32 А.П.Козловцев, М.А. Жумлякова, К.М. Бадыштова, О.М. Елашева, Т.Н. Шабалина, И.И. Занозина; заявитель и патентообладатель ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке». – №2000128446/04; заявл. 13.11.00; опубл. 20.07.02 – 6 с.

435 Капустин В. М. Технология переработки нефти: учеб.пособие: в 2 ч. Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М.: Колосс, 2008. – 334 с.

436 Оразова Г.А. Роль процесса висбрекинга в схеме переработки нефтяных остатков/ Г.А. Оразова // ВестникКазНТУ, 2009. – № 1. – С. 2 – 4.

437 Пивоварова Н. А. Висбрекинг нефтяного сырья / Н.А. Пивоварова, Б.П. Туманян, Б.И. Белинский. – М.: Техника, 2002. – 63 с.

438 Продукты процесса висбрекинга : Электрон. журн. – Технология переработкинефти и газа. – Режим доступа: <http://www.tehnoinfo.ru/pererabotkanefitigaza/5.html> – Заголовок з екрану.

439 Швиданенко Г.О. Економіка підприємства / М. Г. Грещак, В. М. Колот, О. Г. Мендрул [та ін.]; за заг. та наук. ред. Г. О. Швиданенко. – К. : КНЕУ, 2009. – 816 с.

440 Тертишна О.В. Використання асфальтосмолопарафінових відкладень як додатків до нафтових дорожніх бітумів / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, Л.О. Сніжко // Нафтогазова галузь України, 2015.–№3. – С. 33 – 35.

441 Пат. на винахід 117417 Україна. МПК С10М 159/12, С10М 161/00. Кальцієве мастило з додаванням відходів нафтопереробки / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко; В.В. Поліщук, Ю.Г. Горпинко, А.П. Пушак; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український

---

державний хіміко-технологічний університет» а201703680 заявл. 14.04.17, опубл. 25.07.18, Бюл. № 14.

442 Пат. на винахід 116077 Україна. МПК С10М 159/12, С10М 161/00, С10М 167/00. Графітне мастило з наповнювачем відходів нафтопереробки / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко; В.В. Поліщук, Ю.Г. Горпинко, А. П Пушак; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» а201703671 заявл. 14.04.17, опубл.25.01.18, Бюл. № 2.

443. Евдокимова Н.Г. Получение дорожных битумов компаундированием переокисленных битумов с гудроном / Н.Г.Евдокимова, К.В.Кортянович, Б.С.Жирнов, Н.Р Ханнанов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2005. – № 1. URL: [http://ogbus.ru/authors/Evdokimova/Evdokimova\\_1.pdf](http://ogbus.ru/authors/Evdokimova/Evdokimova_1.pdf).

444. Белоконь Н.Ю. Современные проблемы модифицирования битумов / Н.Ю Белоконь, А.В. Васькин, С.Н. Сюткин // Нефтепереработка и нефтехимия, 2000. – № 1. – С. 72 – 74.

445. Вавула Л.В. Возможности получения дорожных битумов улучшенного качества в ОАО Мозырский НПЗ/ Л.В. Вавула, С.М. Ткачев, И.П. Ельцов // Мир нефтепродуктов, 2007. – № 8. – С. 21 – 22.

446. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС / Л.М. Гохман. Учеб. Пособие: М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. – 584 с.

447. Гохман Л.М. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства / Л.М. Гохман, Е.М. Гурарий, А.Р. Давыдова, К.И. Давыдова, М.: Информавтодор, 2002. – 113 с.

448. Белоконь Н.Ю. Исследование влияния группового состава гудронов на качество промышленных окисленных битумов / Н.Ю. Белоконь, В.Г. Компанец // Нефтепереработка и нефтехимия, 2001. – № 1. – С. 21 – 23.

---

449. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве / Под ред. Золотарева В.А. – Харьков, 2003. – 28 с.

450 ДСТУ Б В.2.7-135:2007 «Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови». Прийнято та надано чинності: наказ Міністерства регіонального розвитку та будівництва України від 03.08.2007 р. № 133. – К. Міністерство регіонального розвитку та будівництва України, 2007. – 23 с.

451 ДСТУ 4044-01. ДСТУ 4044-2001. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия. Дата введения 2002-01-01 – К. Госстандарт Украины. 2001. – 15 с.

452 ДСТУ Б В.2.7-119:2011 Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Технічні умови. К. Мінрегіон України . [Чинний від 2012-10-01]. – 59 с.

453 19. Тертишна О.В. Дослідження деяких розчинників асфальто-смолисто-парафінових відкладень заводського походження / О.В Тертишна // Вісник Національного авіаційного університету, 2013. – № 2. – С. 219 – 223.

454 Тертишна О.В. Дослідження методів видалення бензольних сполук каталізаторів риформінгу в умовах АТ «Укртатанафта» / О.В. Тертишна, А.В. Долженко, А.М. Денисюк, Л.С. Раскіна // Вопросы химии и химической технологии, 2009. – № 5. – С. 58 – 61.

455 Bondar N. Asphalt-resin-wax deposits analysis with petroleum refinery equipment usage / N. Bondar, A. Denysyuk, Y. Simonov, O. Tertyshna, L. Snizhko // Proceedings of the National aviation university, 2013. – No 4. – P. 139 – 143.

456 Афанасьева Е.В. Термогравиметрическое исследование нефтяных отложений / Е.В.Афанасьева, Е.В.Тертышная, Н.Л. Гуревина, Л.А. Снежко // Вопросы химии и химической технологии, 2013. – № 3. – С. 91 – 94.

457 Tertyshna O. The utilization of asphalt-resin-paraffin deposits as a component of raw material for visbreaking / O. Tertyshna, K. Roienko, V. Martynenko, V. Smesova, A. Gyrenko, P. Topilnitskiy // Chemistry and Chemical Technology, 2016. –Vol. 10. – No. 3. – P. 361 – 366.

---

458 Пат. на корисну модель 98369 Україна. МПК С09К 8/524. Композиція для розчинення асфальтосмолопарафінових відкладень / Л.О. Сніжко, О.В., Тертишна, К.В. Роєнко, П.І. Топільницький, В.В. Романчук; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка», Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» u201412161, заявл. 10.11.14, опубл. 27.04.15, Бюл. № 8.

459 Пат. на корисну модель 101003 Україна. МПК С09К 8/524, С11С 3/06. Композиція для ефективного видалення асфальто-смоло-парафінових відкладень нафтового походження та попередження їх утворення на металевих поверхнях / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, Л.О. Сніжко, В.І. Кириченко, В.В. Кириченко; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Хмельницький національний університет u201500134, заявл. 12.01.15, опубл. 25.08.15, Бюл. № 16.

460 Качкуркіна І. Перспективні шляхи використання відходів нафтохімії / І. Качкуркіна, В. Овчаров, О. Шевченко, О. Тертишна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : збірник тез доповідей, V Науково-технічна конференція, Львів, 9–12 червня 2009 р. – Львів : Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2009. – С. 237 – 238.

461 Симонов Ю.Ю. Совершенствование технологии переработки нефти – путь рациональному использованию ресурсов и решению экологических проблем / Ю.Ю. Симонов, Е.В. Тертишная, Л.А. Снежко // I Международная научно-практическая конференция: сборник научных статей, Чебоксары, 2011 / Российская академия наук. – С. 204 – 206.

462 Симонов Ю.Ю. Вплив попередньої підготовки сировини на процеси каталітичного крекінгу / Ю.Ю. Симонов, О.В. Тертишна, Л.О. Сніжко // Хімія та сучасні технології тези доповідей V Міжнародної науково-технічної

---

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпропетровськ, 20 – 22 квітня 2011р. – С. 252.

463 Симонов Ю.Ю. Дослідження впливу модифікатора на експлуатаційні характеристики олив / Ю.Ю Симонов, О.В. Тертишна, Л.О. Сніжко // Хімія та сучасні технології тези доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Дніпропетровськ, 20 – 22 квітня 2011 р. – С. 251.

464 Афанасьєва Е.В. Кинетические параметры процесса растворения асфальтено-смоло-парафиновых отложений / К.В. Афанасьєва, Ю.Ю. Симонов, О.В. Тертишна, Л.О. Сніжко // Труды VII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Экологический интеллект,– 2012», 24 – 25 апреля 2012 р.: сборник тез док., Днепрпетровск, 2012. – С. 34 – 35.

465 Попова А.В. Изучение эффективности применения растворителей для удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений/ А.В. Попова, Ю.Ю. Симонов, Е.В. Тертышная, Л.А. Снежко // Проблеми хімотології: матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції, 24 – 28 вересня 2012 р. Національний авіаційний університет, Київ, 2012. – С. 184 – 186.

466 Мартиненко В.О. Підбір розчинників та кінетичний аналіз розчинення асфальто-парафінових відкладень / В.О. Мартиненко, К.В. Афанасьєва, О.В. Тертишна, Л.О. Сніжко // Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт з напрямку «Хімічні технології», 21 – 22 березня 2013 р.: збірник тез доп., Дніпропетровськ, 2013. – С. 30.

467 Тертишна О.В. Перспективний напрямок використання асфальто-смоло-парафінових осадів / О.В. Тертишна, В.О. Мартиненко, А.А. Чернишов, Л.О. Сніжко // Екологія. Людина. Суспільство: збірка тез доп. XVIII Міжнародної наук.-практ. конференції НТТУ КПІ.– Київ, 27 – 29 травня 2015 р. – С. 136 – 137.

468 Мартиненко В.О. Утилізація нафтових відкладень при виробництві компонента дорожнього покриття / В.О. Мартиненко, О.В. Тертишна,

---

Л.О. Сніжко // Хімія та сучасні технології: збірник тез доп. VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених 27 – 29 квітня 2015 р., Дніпропетровськ, 2015. – Т. IV. – С. 172 – 173.

469 Тертишна О.В. Утилізація відкладів з нафти у процесі вісбрекінгу / О.В.Тертишна, О.О.Тертишний // Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв: збірник праць XVI Міжнародної наукової конференції, Одеса.– 5 – 9 вересня 2016 р. – С. 314 – 322.

470 Тертишна О.В. Використання нафтових відкладів в якості компоненту пластичного мастила / О.В. Тертишна, К.В. Роєнко, В.О. Мартиненко, Ю.Г. Горпинко, В.В. Поліщук // Хімія та сучасні технології: збірник тез доп. VIII Міжнародної науково-технічної конференції, том 3, 26 – 28 квітня 2017 р.; Дніпро, 2017. – С. 41.

## ДОДАТКИ

## Додаток А

## Тексти програм розрахунків для бінарних сумішей

```

itk(x,y) :=
  for i ∈ 1..46
    X ← 28 if i = 1
    X ← 60 if i = 2
    X ← X + 10 if i > 2
    Y ← linterp(x,y, X)
    itk1,1 ← i
    itk1,2 ← X
    itk1,3 ← Y
  itk

```

Приведення ІТК до єдиного формату за допомогою інтерполяції існуючих значень

```

itk_sm(Z) :=
  X ←  $\frac{\text{itk}(x2,x3) \cdot Z + \text{itk}(z2,z3) \cdot (100 - Z)}{100}$ 
  X

```

## Розрахунок ІТК суміші двох нафт

```

D2T_1(Z) :=
  x1 ← itk_sm(Z)(2)
  y1 ← itk_sm(Z)(3)
  n1 ← last(x1)
  for i ∈ 1..n1 - 1
    d1i ←  $\frac{y1_{i+1} - y1_i}{x1_{i+1} - x1_i}$ 
  for i ∈ 1..n1 - 2
    d2i ←  $\frac{d1_{i+1} - d1_i}{x1_{i+1} - x1_i}$ 
    D2i,2 ← d2i
    D2i,1 ← x1i
  D2

```

## Розрахунок других похідних ІТК



```

ZERO_I(Z) :=
  x ← D2T_I(Z)<1>
  y ← D2T_I(Z)<2>
  n1 ← last(x)
  j ← 1
  for i ∈ 1..n1 - 1
    if yi·yi+1 ≤ 0
      X ←  $\begin{pmatrix} x_i \\ x_{i+1} \end{pmatrix}$ 
      Y ←  $\begin{pmatrix} y_i \\ y_{i+1} \end{pmatrix}$ 
      a ← intercept(X, Y)
      b ← slope(X, Y)
      XX ←  $\frac{x_i + x_{i+1}}{2}$ 
      X0j ← root(a + b·XX, XX)
      if xi ≠ X0j           if xi+1 ≠ X0j
         $\begin{cases} x_{n1+j} ← X0_j \\ y_{n1+j} ← (Y0_j ← 0) \\ j ← j + 1 \end{cases}$ 
      xx ← csort(x, 1)
      for i ∈ 1..n1 + j - 1
        for g ∈ 1..n1 + j - 1
          yyi ← yg if xg = xxi
      A<1> ← xx
      A<2> ← yy
      A

```

### Знаходження нулів функції ІК

```

INT_I(Z) :=
  x1 ← ZERO_I(Z)<1>
  y1 ← ZERO_I(Z)<2>
  n1 ← last(x1)
  A ← 0
  B ← 0
  for i ∈ 1..n1 - 1
    if 140 ≤ xi+1 ≤ 240
      C ←  $\int_{x1_i}^{x1_{i+1}} \text{interp}(\text{cspline}(x1, y1), x1, y1, X) dX$ 
      A ← A + C if C > 0
      B ← B - C if C < 0
  φ ←  $\frac{A}{B}$ 
   $\begin{pmatrix} A \\ B \\ \phi \end{pmatrix}$ 

```

## Інтегрування функції ІК та знаходження потенціалу інтенсивності кипіння

$$\text{rozrakhunok}(Z) := \text{INT\_1}(Z)_1 - \text{INT\_1}(Z)_2$$

$$v_{ik\_1} := \text{rozrakhunok}(100)$$

$$v_{ik\_2} := \text{rozrakhunok}(0)$$

```

Δ :=
  w2 ← 0
  for i ∈ 1..101
    zz1,1 ← w2
    v_ад ←  $\frac{v_{ik\_1} \cdot (100 - w2) + v_{ik\_2} \cdot w2}{100}$ 
    zz1,2 ← v_ад
    v_ік ← rozrakhunok(101 - i)
    zz1,3 ← v_ік
    zz1,4 ← zz1,3 - zz1,2
    w2 ← w2 + 1
  zz

```

Розрахунок різниці потенціалів та відхилення швидкості википання цільової фракції від розрахованої адитивно

$$\text{itk\_sml}(Z1, Z2) := \begin{array}{l} X \leftarrow \frac{\text{itk}(x2, x3) \cdot Z1 + \text{itk}(y2, y3) \cdot Z2 + \text{itk}(z2, z3) \cdot (100 - Z1 - Z2)}{100} \\ X \end{array}$$

Тексти програм розрахунків для трикомпонентних сумішей

```

D2T_χ(Z1, Z2) :=
  x1 ← itk_sml(Z1, Z2)(2)
  y1 ← itk_sml(Z1, Z2)(3)
  n1 ← last(x1)
  for i ∈ 1..n1 - 1
    d1i ←  $\frac{y1_{i+1} - y1_i}{x1_{i+1} - x1_i}$ 
  for i ∈ 1..n1 - 2
    d2i ←  $\frac{d1_{i+1} - d1_i}{x1_{i+1} - x1_i}$ 
    D2i,2 ← d2i
    D2i,1 ← x1i
  D2

```

Розрахунок других похідних ІТК

```

ZERO_χ(Z1, Z2) := x ← D2T_χ(Z1, Z2)⟨1⟩
                  y ← D2T_χ(Z1, Z2)⟨2⟩
                  n1 ← last(x)
                  j ← 1
                  for i ∈ 1..n1 - 1
                    if yi·yi+1 ≤ 0
                      X ←  $\begin{pmatrix} x_i \\ x_{i+1} \end{pmatrix}$ 
                      Y ←  $\begin{pmatrix} y_i \\ y_{i+1} \end{pmatrix}$ 
                      a ← intercept(X, Y)
                      b ← slope(X, Y)
                      XX ←  $\frac{x_i + x_{i+1}}{2}$ 
                      X0j ← root(a + b·XX, XX)
                      if xi ≠ X0j           if xi+1 ≠ X0j
                         $\begin{cases} x_{n1+j} \leftarrow X0_j \\ y_{n1+j} \leftarrow (Y0_j \leftarrow 0) \\ j \leftarrow j + 1 \end{cases}$ 
                  xx ← csort(x, 1)
                  for i ∈ 1..n1 + j - 1
                    for g ∈ 1..n1 + j - 1
                      yyi ← yg if xg = xxi
                  A⟨1⟩ ← xx
                  A⟨2⟩ ← yy
                  A

```

Знаходження нулів функції ІК

```

INT_2(Z1, Z2) :=
  x1 ← ZERO_2(Z1, Z2) (1)
  y1 ← ZERO_2(Z1, Z2) (2)
  n1 ← last(x1)
  A ← 0
  B ← 0
  for i ∈ 1..n1 - 1
    if 140 ≤ x1i+1 ≤ 240
      C ← ∫x1ix1i+1 interp(cspline(x1, y1), x1, y1, X) dX
      A ← A + C if C > 0
      B ← B - C if C < 0
  φ ← A / B
  (
    A
    B
    φ
  )

```

Інтегрування функції ІК та знаходження потенціалу інтенсивності кипіння. Розрахунок різниці потенціалів та відхилення швидкості википання цільової фракції від розрахованої адитивно.

```
rozrakhunok(Z1, Z2) := INT_2(Z1, Z2)1 - INT_2(Z1, Z2)2
```

```

Δ :=
  zz1,2 ← 0
  for j ∈ 3..102
    zz1,j ← j - 2
  zz2,1 ← 0
  for i ∈ 3..102
    zzi,1 ← i - 2
  for i ∈ 2..102
    for j ∈ 2..102 - i + 2
      v_ад ←  $\frac{\text{rozrakhunok}(0, 100) \cdot (j - 2) + \text{rozrakhunok}(100, 0) \cdot (i - 2) + \text{rozrakhunok}(0, 0) \cdot (104 - i - j)}{100}$ 
      v_ік ← rozrakhunok(i - 2, j - 2)
      zzi,j ← v_ік - v_ад
  zz

```

## ДОДАТОК Б

## АКТ

Впровадження програмного продукту «Формування оптимальних нафтових сумішей» складено 03.10.2018р.

Ми, що нижче підписалися, *Розробники*, доцент кафедри хімічної технології палива ДВНЗ «Український хіміко-технологічний університет» Тертишна Олена Вікторівна та аспірант кафедри Замікула Костянтин Олександрович, з однієї сторони, і представник *Замовника*, головний технолог ПАТ «Укртатнафта» Голич Юрій Володимирович, з іншої сторони, цим актом підтверджуємо факт впровадження в практичну діяльність підприємства ПАТ «Укртатнафта» програмного продукту «Формування оптимальних нафтових сумішей».

Апробація продукту проводилась шляхом виявлення взаємозв'язку між компонентним складом і властивостями нафти, і визначенням порядку формування сумішей, направлених на максимальний вихід газової фракції (140-240°C).

<i>Впроваджений результат</i>	<i>Ефект технологічний</i>
Розрахунок компонентного складу дво- та трикомпонентних сумішей нафти і визначення порядку змішування, направлених на збільшення виходу цільових фракцій на основі представлення фракційного складу нафти кривими інтенсивності кипіння та обробки їх створеним програмним продуктом	Реалізація дає можливість підвищення виходу газової фракції на 3,5% у оптимальній двокомпонентній нафтовій суміші і на 1,6% в трикомпонентній. Використання виявлених закономірностей для інтенсифікації процесів перегонки сировини збільшенню глибини відбору фракцій, чіткості погонорозділення при значних коливаннях складу сировини

Акт виданий без фінансових зобов'язань підприємства перед авторами

Від Розробника:

 Тертишна О.В.



## ДОДАТОК В.1

Начальник виробничо-технічного відділу

 Пугач З.В.

«...» 2014р.

Комунальне підприємство  
«Кременчуцьке підрядне спеціалізоване  
шляхо-будівельне управління»  
39617, Полтавська обл., м. Кременчук, вул. Махоркова, 35

## АКТ

апробації способу модифікування бітумів асфальто-смоло-парафіновими відкладеннями (АСПВ)

Акт складено про те, що співробітниками кафедри хімічної технології палива ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» доцентом Тертишною О.В., аспіранткою Рюенко К.В. та професором Сніжко Л.О. проведено апробацію способу додаткового модифікування бітумів добавками АСПВ. Випитування проводили на базі випробувальної лабораторії комунального підприємства «Кременчуцьке підрядне спеціалізоване шляхо-будівельне управління» (КП КПСШБУ).

Розділення мінеральної та органічної частини партії АСПВ, відібраної на нафтопереробному підприємстві, проводили в лабораторії кафедри хімічної технології палива ДВНЗ УДХТУ. Пробу піддавали попередньої підготовці шляхом гарячої фільтрації під вакуумом розчином нефрасу С-155/200 з наступним відділенням простою перегонкою. Характеристика органічної частини АСПВ наведена в табл.1.

Таблиця 1. Характеристика органічної частини АСПВ

Доля органічної частини, % мас.	95,80
Густина, кг/м <sup>3</sup>	940
Температура плавлення, °С	46
Груповий склад, % мас.:	
-смоли	11,1
-асфальтени	16,5
-парафіни	27,1

## ДОДАТОК В.2

Основою служив нафтовий дорожній бітум марки БНД 60/90.

Процес виготовлення бітуму, модифікованого полімером (БМП), складався з наступних етапів:

- змішування бітуму з АСПВ при інтенсивному перемішуванні лопатковою мішалкою протягом ~ 1 год при 160 – 165°C;
- введення латексу і сополімеру бутадієну та стиролу (СБС) з подальшим інтенсивним перемішуванням БМП протягом ~ 1,5 год при 160 – 165°C.

Виготовлення і випробування зразків БМП здійснювали відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7–135:2007 «Будівельні матеріали. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови».

Результати дослідження впливу добавок АСПВ на основні показники бітуму представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. Вплив додатків АСПВ на характеристики бітуму

Бітуми з до датками АСПВ	Значення показників		
	Пенетрація, $P_{25}$ , 0,1 мм	Температура розм'якшення, $T_p$ , °C	Дуктильність, $D_{25}$ , см
1. БНД 60/90 (базовий)	68	50	61
2. БНД 60/90 +3% АСПО	52	53,5	55
3. БНД 60/90 +5% АСПО	46	54	54
4. БНД 60/90 +8% АСПО	42	55	50
5. БНД 60/90 +10% АСПО	40	56	43

Випробування показали, що додавання АСПВ веде до покращення властивостей модифікованого бітуму, яке проявляється в зменшенні показника пенетрації та підвищенні температури розм'якшення з одночасним незначним зниженням пластичності.

На основі зразків модифікованого бітуму одержали дослідні партії асфальтобетону за рецептурою КП КПСШБУ. Результати випробувань представлено в табл.3.

## ДОДАТОК В.3

Таблиця 3. Результати випробування асфальтобетону (АБ), виготовлення з додаванням зразків 1 - 5

АБ з додаванням модифікованих бітумів	Значення показників			
	Вологонасичення по об'єму, %	Норма (ДСТУ Б В 2.7-119-2011)	Межі міцності при стисканні при температурі, 20 <sup>0</sup> С	Норма (ДСТУ Б В 2.7-119-2011)
АБ + зразок 1 (базовий)	1,6	1,0-3,0	3,9	Не менше 2,5
АБ + зразок 2	2,1		3,2	
АБ + зразок 3	2,3		3,3	
АБ + зразок 4	2,3		3,3	
АБ + зразок 5	2,3		3,3	

З таблиці видно, що зразки асфальтобетону, які виготовлялись на основі модифікованого бітуму з додатками АСПВ, за показниками водонасичення та міцності при стисканні знаходяться в межах нормативних значень.





## Висновки:

1. Додавання попередньо підготовлених АСПВ веде до зменшенні показника пенетрації та підвищенні температури розм'якшення з одночасним незначним зниженням пластичності;

2. Асфальтобетони, отримані на основі модифікованого бітуму з додатками АСПВ, задовольняють вимогам стандарту за показниками водонасичення та міцності при стисканні і є перспективними для подальшого вивчення та використання. Побічним ефектом може бути часткове вирішення проблеми утилізації АСПВ.

Інженер-лаборант  
КП КПС ШРБУ  
Доцент каф.ХТП  
ДВНЗ УДХТУ, к.т.н  
Аспірант каф.ХТП  
ДВНЗ УДХТУ  
Зав.каф. ХТП  
ДВНЗ УДХТУ, д.х.н.,проф.

м. Кременчук  
КП КПС ШРБУ  
ВИПРОБУВАЛЬНА  
ЛАБОРАТОРІЯ

 М.С.Сацик  
 О.В.Тертишна  
 К.В.Роєнко  
 Л.О. Сніжко



## ДОДАТОК Г.1

Затверджую:  
Директор  
ТОВ «НВП Агрінол»  
В.В. Поліщук  
2018 р.

АКТ  
випробування графітного мастила з наповнювачем з відходів  
нафтопереробки

Голова комісії: Гуменний В.І. – заст. директора ТОВ «НВП Агрінол»,  
головний хімік

Члени комісії:  
від ТОВ «НВП Агрінол» Горпинко Юлія Геннадіївна інженер-технолог  
від ДВНЗ УДХТУ Тертишна Олена Вікторівна-доцент кафедри ХТП;  
Замікула Костянтин Олександрович-аспірант кафедри ХТП.

Цим актом узагальнюються результати досліджень складу та технології  
одержання графітного мастила, яке містить попередньо відміту органічну  
частину асфальто-смоло-парафінових відкладів (АСПВ), нафтову оливу з  
кінематичною в'язкістю при 50 °С 18-33 сСт, кальцієве мило, технічну воду та  
лускатий графіт.

Випробувано три вихідних склади (табл. 1)

Таблиця 1 Характеристика вихідних дослідних зразків

Найменування компонентів	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3
Кальцієве мило, % мас.	15	15	15
Вода технічна, % мас.	3	3	3
Нафтова олива, % мас.	72	72	67
Графіт лускатий, % мас.	10	5	5
Відмиті АСПВ, % мас.	-	5	10

Органічну частину АСПВ вводили у базове мастило, попередньо нагріте  
до 50 °С при перемішуванні. Суміш нагрівали до 120-130°С, потім охолоджували  
до 100°С і гомогенізували. Аналіз показників якості отриманих мастил  
дозволяє прогнозувати достатню їх ефективність. Деякі коливання значень  
показників якості знаходяться в нормованих межах (табл. 2).

Таблиця 2 Фізико-хімічна характеристика дослідних зразків мастила з АСПВ

Показники якості	Мастило Графітне «Ж»	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Метод контролю
Пенетрація при 25°С, мм·10 <sup>-1</sup>	не менше 250	281	272	268	ГОСТ 5346-78
Температура краплепадіння, °С	не нижче 76	103	103	103	ГОСТ 6793-74
Межа міцності на зрушення при 50°С, Па	не менше 100	220	240	160	ГОСТ 7143-73
Колоїдна стабільність, %	не більше 5	6,05	4,49	4,9	ГОСТ 7142-74
Критичне навантаження, Н	900	980	823,2	872,2	ГОСТ 9490-75
Навантаження зварювання, Н	1646	1646,4	1744,4	1646,4	ГОСТ 9490-75
Діаметр плями зношування, мм	0,5	0,5	0,56	0,66	ГОСТ 9490-75

## ДОДАТОК Г.2

Дослідження впливу наповнювачів- графіту та АСПВ на змащувальні властивості отриманих зразків мастил на чотири кульковій машині показали, що введення АСПВ у кількості 5% покращує змащувальні властивості продукту. Введення нафтового залишку у кількості 10 % також покращує змащувальні властивості, але при цьому збільшується діаметр плями зношування, тому така кількість є критичною.

Відповідно до результатів випробувань одержані мастила з додаванням графіту і АСПВ можуть використовуватися для змащування грубих важко навантажених механізмів (відкритих шестерних передач, різьбових з'єднань, ходових гвинтів, домкратів, ресор). Допускається застосування мастила при температурах нижче мінус 20°C в ресорах та інших аналогічних пристроях.

Результати досліджень використанні при розробці вихідних даних для проектування дослідно-промислової установки виготовлення графітного мастила з додаванням відходів нафтопереробки.

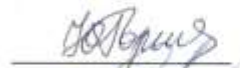
Голова комісії:



В.І. Гуменний

Члени комісії:

від ТОВ «РУ НВП Агрінол»:



Ю. Г. Горпинко

від ДВНЗ УДХТУ



О. В. Тергишна



К. О. Замікула

## ДОДАТОК Д.1



## АКТ

випробування кальцієвого мастила з додаванням відходів нафтопереробки

Голова комісії: Гуменний В.І. – заст. директора ТОВ «НВП Агріол»,  
головний хімік

Члени комісії:

від ТОВ «НВП Агріол» Горпинко Юлія Геннадіївна інженер-технолог  
від ДВНЗ УДХТУ Тертишна Олена Вікторівна-доцент кафедри ХТП;  
Замікула Костянтин Олександрович-аспірант кафедри ХТП.

Цим актом узагальнюються результати досліджень складу та технології одержання кальцієвого мастила, яке містить попередньо відмиту органічну частину асфальто-смоло-парафінових відкладів (АСПВ), кальцієве мило, технічну воду та нафтову оливу.

Випробувано три вихідних склади (табл. 1).

Таблиця 1 Характеристика вихідних дослідних зразків

Найменування компонентів	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3
Кальцієве мило, % мас.	15	15	15
Вода технічна, % мас.	3	3	3
Нафтова олива, % мас.	80	77	72
Відмиті АСПВ, % мас.	2	5	10

Органічну частину АСПВ вводили у базове мастило, попередньо нагріте до 50 °С при перемішуванні. Суміш нагрівали до 120-130°С, потім охолоджували до 100°С і гомогенізували.

Аналіз показників якості отриманих мастил дозволяє спрогнозувати достатню їх ефективність. Деякі коливання значень показників якості знаходяться в нормованих межах (табл. 2).

Таблиця 2 Фізико-хімічна характеристика дослідних зразків мастила з АСПВ

Показники якості	Мастило «ЖСХ солідол»	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Метод контролю
Пенетрація при 25°С, мм·10 <sup>-1</sup>	230-290	265	263	282	ГОСТ 5346-78
Температура краплепадіння, °С	не нижче 80	103	103	103	ГОСТ 6793-74
Межа міцності на зрушення при 50°С, Па	не менше 196	190	220	160	ГОСТ 7143-73
Колоїдна стабільність, %	не більше 10	4,4	4,7	5,2	ГОСТ 7142-74
Критичне навантаження, Н	872,2	823,2	735	832,2	ГОСТ 7142-74
Навантаження зварювання, Н	1646,4	1657	1760	1762	ГОСТ 7142-74

9496

## ДОДАТОК Д.2

Дослідження впливу наповнювача - АСПВ на змащувальні властивості отриманих зразків мастил на чотири кульковій машині показали, що введення АСПВ у кількості 5% покращує змащувальні властивості продукту. Введення нафтового залишку у кількості 10 також % покращує змащувальні властивості, але при цьому стає гіршою колоїдна стабільність, тому така кількість є критичною.

Відповідно до результатів випробувань одержані мастила з додаванням АСПВ можуть використовуватися для змащування грубих вузлів тертя: підшипників кочення і ковзання, шарнірів, гвинтових і ланцюгових передач, тихохідних шестерних редукторів при температурах від мінус 25 до 65 °С. Використання органічної частини АСПВ дозволить зменшити витрати нафтової оливи, що позитивно вплине на економічні показники виробництва.

Результати досліджень використанні при розробці вихідних даних для проектування дослідно-промислової установки виготовлення кальцієвого мастила з додаванням відходів нафтопереробки.

Голова комісії:



В.І. Гуменний

Члени комісії:  
від ТОВ «НВП Агрінол»:



Ю. Г. Горпинко

від ДВНЗ УДХТУ



О. В. Тертишна



К. О. Замікула

## ДОДАТОК Е



## АКТ

## Випробування депресорно-диспергаторної присадки рослинного походження

Голова комісії: Анатолій Васильович Хайнацький – начальник служби технологічної ШВПГКН

Члени комісії:

від Шебелинського ВПГКН Юлія Анатоліївна Шупта – завідувач лабораторії з контролю за якістю нафтопродуктів ШВПГКН

від ДВНЗ УДХТУ Олена Вікторівна Тертишна – доцент кафедри ХТП;

Костянтин Олександрович Замікула – аспірант кафедри ХТП.

Цим актом узагальнюються результати досліджень впливу депресорно-диспергаторної присадки рослинного походження на фізичні характеристики мазуту.

Випробувано два зразки присадки (табл. 1).

Таблиця 1 Характеристика зразків присадки

Показник	Присадка №1	Присадка №2
Густина при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	907*	957
В'язкість при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	59,08	48,96
В'язкість при 80°C, мм <sup>2</sup> /с	16,08	17,48
Температура застигання, °C	-6*	-42

\*Примітка – дані випробування проводилися на базі сторонньої лабораторії.

Присадку вводили в попередньо підігрітий мазут у кількості 0,5, 1, 3 та 5% мас., після чого перемішували.

Аналіз показників якості отриманих зразків мазуту з присадкою підтвердив її ефективність як депресора (табл. 2).

Таблиця 2 Фізико-хімічна характеристика дослідних зразків мазуту з присадкою

Зразок	Температура застигання, °C	В'язкість умовна за температури 80°C	Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	Масова частка сірки, %
Мазут (контрольний зразок)	+28	2,21	155	0,49
Мазут +1% мас. Присадки №1	+19	1,9	137	0,41
Мазут +3% мас. Присадки №1	+16	1,86	136	0,38
Мазут +5% мас. Присадки №1	+18	1,81	124	0,40
Мазут +1% мас. Присадки №2	+19	1,90	141	0,40
Мазут +5% мас. Присадки №2	+21	1,87	138	0,39
Мазут М100, ДСТУ 4058-2001	Не вище +25	Не більше 16,0	Не нижче 110	Не більше 0,5

Відповідно до результатів випробувань одержаний мазут із додаванням присадки рослинного походження задовольняє вимогам ДСТУ 4058-2001 та може використовуватися в якості котельного палива.

Голова комісії

А.В. Хайнацький

Члени комісії:

від Шебелинського ВПГКН:

Ю.А. Шупта

від ДВНЗ УДХТУ

О. В. Тертишна

К. О. Замікула

## ДОДАТОК Ж

Перший проректор  
ДВНЗ «Український державний  
хіміко-технологічний університет»,  
доктор технічних наук, доцент



 Зайчук О.В.

**АКТ**  
про впровадження результатів дисертаційного дослідження  
**«Розвиток наукових основ ресурсозбірної технології  
переробки нафти»**  
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук  
за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних  
матеріалів  
**Тертишної О.В.**  
в практику навчального процесу ДВНЗ «Український державний хіміко-  
технологічний університет»

Впровадження результатів дисертаційної роботи Олени Вікторівни Тертишної за темою «Розвиток наукових основ ресурсозбірної технології переробки нафти» здійснювалось упродовж 2017-2020 років на кафедрі технологій палива, полімерних та поліграфічних матеріалів Українського державного хіміко-технологічного університету у навчальний процес студентів спеціальності хімічні технології та інженерія шляхом доповнення та поглиблення елементів курсів «Фізика та хімія горючих копалин» та «Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології».

Теоретична цінність результатів дисертаційних досліджень та їх використання у зазначених дисциплінах розширює знання майбутніх технологів нафтопереробки. Практичне значення полягає в удосконаленні професійних компетентностей студентів у контексті можливостей керування процесом первинної переробки нафтових сумішей і надасть підґрунтя для подальшого використання їх ключових ідей в інженерній практиці.

Апробація результатів дисертаційного дослідження О.В. Тертишної свідчить про його високий теоретико-методологічний рівень та доцільність їх впровадження у теорію і практику професійної підготовки бакалаврів та магістрів.

Завідувач навчально-методичного відділу,  
к.х.н., доцент



О.В. Груздєва

## ДОДАТОК И

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи  
Національного університету

«Дніпеська політехніка»

Давидчак О.Р.

2021 р.



## АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Тертишної Олени Вікторівни «Розвиток наукових основ ресурсозберігаючої технології переробки нафти», поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Комісія у складі: голови Науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій доктора технічних наук, професора Атаманюка В.М., завідувача кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, доктора хімічних наук, професора Братичака М.М., кандидата технічних наук, доцента Гуньки В.Я. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Тертишної Олени Вікторівни на тему «Розвиток наукових основ ресурсозберігаючої технології переробки нафти», що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук 05:17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів (161 хімічні технології та інженерія), а саме: науково обґрунтовані теоретичні засади та способи інтенсифікації перегонки нафтової сировини за рахунок його внутрішнього потенціалу при оптимальному змішуванні різних видів нафти використовуються та впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів» в теоретичних заняттях з дисципліни «Сучасні технології переробки горючих копалин. Частина 1», загальний обсяг дисциплін – 210 годин, у т.ч. лекційні заняття – 45 год., та «Технологія переробки нафти і газу. Частина 1», загальний обсяг дисципліни – 180 годин, у т.ч. лекційні заняття – 45 год.

Використання результатів дисертаційної роботи Тертишної О.В. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Атаманюк В.М.

Члени комісії

Братичак М.М.

Гунька В.Я.

## ДОДАТОК К

Перший проректор  
 Національного університету  
 Національної металургійної академії України  
 д-кт. техн. наук, проф.  
 Івашенко В. П.



## АКТ

про впровадження матеріалів дисертаційної роботи **Тертишної О.В.**  
 «Розвиток наукових основ ресурсозберігаючої технології переробки нафти»  
 в практику навчального процесу  
 Національної металургійної академії України

В дисертаційній роботі Тертишної Олени Вікторівни обґрунтовані наукові основи і уявлення про груповий склад, фізико-хімічні характеристики та стабільність нафтових дисперсних систем, а також їх вплив на технологію приготування сумішевої нафтової сировини для підвищення ефективності первинної перегонки.

Теоретичні та практичні результати дисертаційних досліджень Тертишної О.В. впроваджено в навчальний процес кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» в курсах лекцій, лабораторних та практичних занять з дисциплін «Технологія переробки нафти та газу», «Оптимізація хіміко-технологічних процесів».

Використання результатів дисертаційної роботи Тертишної Олени Вікторівни сприяє оновленню навчального процесу підготовки фахівців у галузі хімічних технологій із врахуванням новітніх технологій та сучасного досвіду їх практичного впровадження.

Зав. кафедри металургійного  
 палива та вогнетривів  
 Національної металургійної академії  
 України, д.т.н., проф.

А.Г. Старовойт