

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ЯРМОЛА ТЕТЯНА ВОЛОДИМИРІВНА**

УДК 656.6 (477.53) (043.3)

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВИСОКОВ'ЯЗКИХ,**  
**ВИСОКОСІРЧИСТИХ НАФТ ЯБЛУНІВСЬКОГО РОДОВИЩА**  
**УКРАЇНИ**

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

 / Т.В. Ярмола /

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Топільницький Петро Іванович, к.т.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Львів – 2023

## АНОТАЦІЯ

**Ярмола Т.В. Основи технології переробки високов'язких високосірчистих нафт Яблунівського родовища України. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2023.

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню актуальної проблеми – дослідженню основ технологій переробки важких нафт України.

В процесі дисертаційних досліджень було опрацьовано проблему видобутку та переробки важких високов'язких нафт в Україні та світі. Встановлено, що основні запаси важких високов'язких нафт у світі знаходяться у Південній та Північній Америці, на Близькому Сході, а в Україні у Східних регіонах. Проведено аналіз різноманітних класифікацій важких високов'язких нафт, які використовуються як в Україні так і світі. Розглянуто основні способи видобутку важких високов'язких нафт, зокрема кар'єрний, шахтний та свердловинний. Проведено огляд технологічних процесів переробки важких високов'язких нафт.

Залучення важких високов'язких нафт до переробки з метою одержання додаткової кількості палив та бітумів ускладнене тим, що дані про їх властивості і склад дуже неповні. В дисертаційній роботі детально описано дослідження важких нафт Яблунівського родовища України, які дають можливість вибрати подальші шляхи їх переробки. А саме, досліджено фракційний склад методом імітованої дистиляції, основні фізико-хімічні характеристики, визначено структурно-механічні властивості, вміст металів та елементний склад. Встановлено, що нафти є важкими з високим вмістом сірки, мають високу густину, в'язкість та велику кількість металів. Також ці нафти мають високий вміст води та хлористих солей, що свідчить про те, що вони потребують додаткового зневоднення та знесолення.

Досліджено реологічні властивості високов'язких нафт Яблунівського родовища, які мають найвищу густину, за допомогою ротаційного віскозиметра.

За характером кривих залежності динамічної в'язкості та напруження зсуву від швидкості зсуву встановлено характер течії даних нафт, що має практичне значення для оцінки ефективності різних способів дії на реологічну поведінку цих нафт при їх видобутку та транспортуванні. Також для покращення реологічних властивостей до нафт додавали полімерні добавки та визначали динамічну в'язкість та напруження зсуву, порівнюючи з властивостями чистих нафт. Встановлено, що додавання полімерних додатків та газового конденсату покращує реологічні властивості важких нафт, що також свідчить про полегшення їх видобутку та транспортування.

Для зменшення в'язкості досліджені нафти Яблунівського родовища розбавляли газовим конденсатом та потім піддавали деемульгуванню з застосуванням різних деемульгаторів. Встановлено, що нафти доцільно розбавляти важким газовим конденсатом Ярівського відділення переробки газового конденсату в кількості 30 %мас. на сировину, зневоднювати нейоногенним деемульгатором ПМ-1441 марки А на основі блоккополімерів оксидів етилену та пропілену з витратою 1,0 мл (500 ppm), а процес знесолення високов'язких нафт здійснювати шляхом змішування нафти з прісною водою (10% мас. на сировину). При цьому ступінь зневоднення може сягати 99 %.

Запропоновано застосування рослинної та тваринної сировини для одержання інгібіторів корозії нафтопереробного обладнання. Проведено синтез інгібіторів корозії на основі олій та тваринного жиру з ди- та триетаноламіном, визначено їх фізико-хімічні показники. Гравіметричним методом визначено ступінь захисту одержаних інгібіторів на сталі Ст20 в двофазному корозійному середовищі, що імітує середовище установок термознесолення та зневоднення в умовах підготовки нафти до переробки. Вибрано 5 синтезованих інгібіторів на основі рослинної та тваринної сировини для дослідження корозійної дії суміші бензинової та дизельної фракцій, одержаних із ВВН, взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища.

Унаслідок розгонки суміші нафт, встановлено, що отримані продукти з досліджуваних нафт можна використовувати, як сировину для виробництва

товарних бензинів та дизельних палив, а залишок процесу може бути сировиною для виробництва дорожніх бітумів. Під час розгонки суміші нафт одержано дистиляційний бітум, що відповідає вимогам на бітум дорожній 100/150. Для того щоб покращити довговічність та стійкість до старіння даного бітуму до нього вводили полімерний модифікатор (синтетичний віск). Дані дослідження показали, що при додаванні модифікатора в кількості 3% є доцільним та підвищує експлуатаційні характеристики бітуму до марки БМВ 60/90.

Розроблено основи технології переробки суміші важких високов'язких нафт Яблунівського родовища зокрема, запропоновано технологічну схему та технологічну карту процесу, а також проведено розрахунок матеріального балансу.

**Ключові слова:** важка нафта, фізико-хімічні властивості, реологічні властивості, зневоднення, демульгатор, корозія нафтопереробного обладнання, інгібітори корозії, бітум дистиляційний, модифікатор, синтетичний віск.

## SUMMARY

***Yarmola T. V. The technological basic of processing for high-viscous, high-sulfur oils from the Jablunivske deposit of Ukraine. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.***

The dissertation for Doctor of Philosophy (Ph.D.) Degree in specialty 161 – Chemical technology and engineering. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to solving an actual problem - studying the basics of heavy oil processing technologies in Ukraine.

During the research, the problem of extraction and processing of heavy high-viscosity oils in Ukraine and the world was worked out. It has been established that the main world reserves of heavy high-viscosity oils are located in South and North America, the Middle East, and Ukraine in the Eastern regions. The analysis of various classifications of heavy high-viscosity oils, which are used both in Ukraine and in the world, was carried out. The main extraction methods of heavy high-viscosity oils are considered, particularly quarry, mine, and well. An overview of the technological processes of processing heavy high-viscosity oils was carried out.

The involvement of heavy, highly viscous oils in processing to obtain an additional amount of fuel and bitumen is complicated by the fact that the data on their properties and composition are incomplete. The thesis describes in detail the study of heavy oils from the Yablunivske field of Ukraine, which allows choosing further ways of their processing. Namely, the fractional composition was investigated by the simulated distillation method, and the main physico-chemical characteristics, structural-mechanical properties, metal content, and elemental composition were determined. It has been established that heavy oils with a high sulfur content, practically do not contain light distillates, have high density and viscosity and a large amount of metals. Also, these oils have a high content of water and chloride salts, which indicates that they require additional dehydration and desalination.

The rheological properties of high-viscosity oils from the Yablunivskoye field, which have the highest density, were studied using a rotary viscometer. According to

the curves of the dynamic viscosity dependence and shear stress versus shear rate, these oils' flow nature is established, which has practical importance for evaluating the various methods' effectiveness of action on the rheological behavior of these oils during their extraction and transportation. Also, to improve the rheological properties polymer additives were added to the oils, and dynamic viscosity and shear stress were determined compared with the properties of pure oils. It was established that polymer additives and gas condensate addition improve the rheological properties of heavy oils, which also indicates the facilitation of their extraction and transportation.

To reduce the viscosity, the studied oils of the Yablunivske field were diluted with gas condensate and then demulsified with various demulsifiers. It was established that it is expedient to dilute the oil with heavy gas condensate of the Yariv gas condensate processing department in the amount of 30 wt% per raw material, to dehydrate with nonionic demulsifier PM-1441 grade A based on block copolymers of ethylene oxides and propylene with a consumption of 1.0 ml (500 ppm), and the desalination process of highly viscous oils by mixing oil with fresh water (10 wt% for raw materials). At the same time, the dehydration degree can reach 99%.

The use of plant and animal raw materials for the production of corrosion inhibitors for oil refining equipment is proposed. The synthesis of corrosion inhibitors based on oils and animal fat with di- and triethanolamine was made, and their physico-chemical parameters were determined. The gravimetric method was used to determine the protection degree of the obtained inhibitors on St 20 steel in a two-phase corrosion medium simulating the medium of thermal desalination and dehydration plants in the conditions of oil preparation for processing. The five synthesized inhibitors based on plant and animal raw materials were selected to study the corrosion effect of a mixture of gasoline and diesel fractions obtained from heavy high-viscosity oil taken from 4 wells of the Yablunivske field.

As a result of the oils' mixture distillation, it was established that the products obtained from the studied oils can be used as raw materials for the production of commercial gasoline and diesel fuels, and the residue of the process can be raw materials for the production of road bitumen. During the oils' mixture distillation,

distilled bitumen was obtained that meets the requirements for road bitumen 100/150. To improve the durability and aging resistance of this bitumen, a polymer modifier (synthetic wax) was added to it. The research data showed that adding a modifier amount of 3% is appropriate and increases the operational characteristics of bitumen up to the BMW 60/90 brand.

The basics of the processing technology of the mixture of heavy high-viscosity oils of the Yablunivske deposit were developed, a technological scheme and a technological map of the process were proposed, and the material balance was calculated.

**Key words:** heavy oil, physical and chemical properties, oil rheological properties, dewatering, demulsifier, corrosion, oil refining equipment, corrosion inhibitors, distilled bitumen, modifier, synthetic wax,

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних  
(Scopus та Web of Science)*

1. Production of Corrosion Inhibitors for Oil Refining Equipment Using Natural Components / Topilnytskyy P., Romanchuk V., **Yarmola T.** // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12, № 3. – P. 400–404. (*Scopus та Web of Science*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, оброблені та узагальненні результатів досліджень.*
2. Technological Features of High-sulfur Heavy Crude Oils Processing / Topilnytskyy P., Paiuk S., Stebelska H., Romanchuk V., **Yarmola T.** // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – Vol. 13, № 4. – P. 503–509. (*Scopus та Web of Science*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, оброблені та узагальненні результатів досліджень.*
3. Study on Rheological Properties of Extra-heavy Crude Oil from Fields of Ukraine / Topilnytskyy P., Romanchuk V., **Yarmola T.**, Stebelska H. // Chemistry & Chemical Technology. – 2020. – Vol. 14, № 3. – P. 412–419. (*Scopus та Web of Science*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, оброблені та узагальненні результатів досліджень.*
4. Peculiarities of Dewatering Technology for Heavy High-viscosity Crude Oils of Eastern Region of Ukraine / Topilnytskyy P., **Yarmola T.**, Romanchuk V., Kucinska-lipka J. // Chemistry & Chemical Technology. – 2021. – Vol. 15, № 3. – P. 423–431. (*Scopus та Web of Science*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
5. Production of Distilled Bitumen from High-Viscosity Crude Oils of Ukrainian Fields / **Yarmola T.**, Topilnytskyy P., Gunka V., Tertyshna O., Romanchuk V. // Chemistry & Chemical Technology. – 2022. – Vol. 16, № 3. – P. 461–468. (*Scopus та Web of Science*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*



### **Статті у наукових фахових виданнях України**

6. Фізико-хімічні властивості важких нафт Яблунівського родовища з високим вмістом сірки / Топільницький П. І., Романчук В. В., **Ярмола Т. В.**, Зінченко Д. В. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2020. – Vol. 3, № 1. – P. 75–82. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

### **Тези доповідей та матеріали конференцій**

7. Особливості технології переробки важких нафт українських родовищ / Топільницький П. І., Романчук В. В., **Ярмола Т. В.** // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, 18-19 квітня 2019 р.: матеріали конф. – Харків, 2019. – С. 81–82. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

8. Дослідження фізико-хімічних властивостей важких нафт Яблунівського родовища / Топільницький П. І., Романчук В. В., **Ярмола Т. В.**, Зінченко Д. В. // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, присвяченої 135-річчю заснування кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», 16–17 квітня 2020 р.: матеріали конф. – Харків, 2020. – С. 72–74. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

9. Дослідження високов'язких високосіркових нафт східного регіону України / Топільницький П. І., Стебельська Г. Я., Романчук В. В., **Ярмола Т. В.** // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, 18–23 травня 2020 р.: матеріали конф. – Львів, 2020. – С. 37–40. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

10. Зневоднення емульсій важких високов'язких нафт східного регіону України / **Ярмола Т. В.**, Романчук В. В., Топільницький П. І. // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної

- конференції, 15–16 квітня 2021 р.: матеріали конф. – Харків, 2021. – С. 99–102. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
11. Influence of Polymer Additives on Rheological Properties of Heavy High-viscosity Oil / Topilnytskyu P., Romanchuk V., **Yarmola T.** // Chemical Technology and Engineering : Proceedings of the 3rd International Scientific Conference, June 21–24<sup>th</sup>, 2021: materials. – Lviv, 2021. – P. 144–146. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
12. Influence of Polymer Additives on Rheological Properties of Heavy High-Viscosity Oil / **Yarmola T.**, Romanchuk V., Skorokhoda V., Topilnytskyu P. // Problems of Chemmotology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuels & lubricants : book of abstracts of the VIII International Scientific-Technical Conference, June 21–25, 2021: materials. – Kyiv – Kamianets-Podilskyi, 2021. – P. 35. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
13. Особливості переробки важких нафт Яблунівського родовища / **Ярмола Т. В.**, Романчук В. В. // Problems of Chemmotology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuels & lubricants : book of abstracts of the VIII International Scientific-Technical Conference, June 21–25, 2021: materials. – Kyiv – Kamianets-Podilskyi, 2021. – P. 27. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
14. Шляхи переробки важких високосірчистих нафт України / **Ярмола Т. В.**, Топільницький П. І., Романчук В. В. // Хімія та сучасні технології : тези доповідей X Ювілейної міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених, 23–24 листопада 2021, у 6 т. – Т. 2.: матеріали конф. – Дніпро, 2021. – С. 168–170. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*
15. Одержання модифікованих бітумів з високов'язких і високосірчистих нафт України / **Ярмола Т. В.**, Романчук В. В., Топільницький П. І. // Поступ в

нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції, 16–20 травня 2022 р.: матеріали конф. – Львів, 2022. – С. 85–88. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

16. Одержання дистиляційних бітумів з високов'язких нафт українського родовища / **Ярмола Т. В.**, Романчук В. В., Топільницький П. І. // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції, 14–14 квітня 2022 р.: матеріали конф. – Харків, 2022. – С. 97–99. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

***Статті у науковому періодичному виданні іншої держави (розділи у колективних монографіях)***

17. Effect of Polymer Additives on the Rheological Properties of Heavy High-Viscosity Oil / Yarmola T., Romanchuk V., Skorokhoda V., Topilnytskyu P. // Chemmotological Aspects of Sustainable Development of Transport. Springer Cham. – 2022. – P. 19-30. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та підготовці матеріалів до публікації.*

***Авторські свідоцтва, дипломи, патенти***

18. Патент на корисну модель №145665 Україна, МПК C10G 33/04(2006.01). Спосіб зневоднення та знесолення емульсії важких, високосмолистих, високосірчистих нафт/ Топільницький П.І., Романчук В.В., **Ярмола Т.В.**; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка».– № заявки u2020 0492; заявка подана 30.07.2020; дата з якої чинний 28.12.2020, Бюл. №24. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

19. Патент на корисну модель №145655 Україна, МПК C10G 7/00(2006.01). Спосіб одержання залишкових бітумів з високов'язких, високо сірчистих нафт / Топільницький П.І., Романчук В.В., **Ярмола Т.В.**; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка».– № заявки u2020 4924; заявка подана 30.07.2020; дата з

якої чинний 28.12.2020, Бюл. №24. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

## ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ, ОСНОВНІ НАПРЯМКИ ПЕРЕРОБКИ ВИСОКОВ'ЯЗКИХ НАФТ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	24
1.1. Загальні дані про стан видобутку та переробки важкої нафти в Україні та світі .....	24
1.2. Природні бітуми. Загальні дані про стан їх видобутку та переробки в Україні та світі .....	38
1.3. Захист від корозії нафтозаводського обладнання при переробці важких високосірчистих нафт та шляхи її запобігання.....	45
1.4. Висновки до огляду літератури.....	51
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТОВУВАНИХ РЕЧОВИН. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ .....	54
2.1. Характеристики вихідних речовин та реагентів.....	54
2.2.                   Методики                   аналізів                   та досліджень.....	60
2.2.1. Аналіз фізико-хімічних властивостей.....	60
2.2.2. Визначення вмісту металів у нафтах.....	61
2.2.3. Хімічний (елементний) склад нафти (з обов'язковим визначенням вуглецю, водню, кисню, сірки, азоту).....	61
2.2.4. Визначення динамічної в'язкості.....	65
2.3. Методики експериментів.....	67
2.3.1. Визначення корозійної активності вуглеводневих фракцій одержаних з важких нафт.....	68
2.3.2. Методика проведення зневоднення емульсій.....	69
2.3.3. Одержання модифікованих бітумів.....	71

2.3.4. Визначення показника зчеплення бітумів із кам'яним матеріалом.....	71
2.3.5. Визначення індексу пенетрації.....	71
2.3.6. Визначення інтервалу пластичності бітуму.....	71
2.3.7. Визначення групового вуглеводневого складу досліджуваних бітумів.....	71
2.3.8. Структурно-груповий склад бензинових та дизельних фракцій	73
<b>РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОВ'ЯЗКИХ НАФТ.....</b>	<b>74</b>
3.1 Вивчення фізико-хімічних властивостей високов'язкої нафти Яблунівського родовища.....	74
3.1.1. Фізико-хімічні властивості нафти.....	75
3.1.2. Густина високов'язкої нафти св.88,94,337. ....	77
3.1.3. Визначення фракційного складу нафт свердловин № 88, № 94, № 337, №152, № 153.....	78
3.1.4. Хімічний (елементний) склад нафти.....	80
3.1.5. Встановлення вмісту металів в нафті Яблунівського родовища, свердловин №88, №94, №337, №152, №153. ....	81
3.1.6. Кінематична в'язкість нафт Яблунівського родовища.....	83
3.1.7. Визначення розчинності нафт у вуглеводневому флюїді азоту, хлороформі та діоксиді вуглецю.....	85
3.2. Вивчення реологічних властивостей високов'язких нафт Яблунівського родовища.....	89
3.2.1. Вплив полімерних додатків на реологічні властивості важких високов'язких нафт свердловин №88, №337 Яблунівського родовища...	100
3.3. Висновки до розділу 3.....	109
<b>РОЗДІЛ 4. ЗНЕВОДНЕННЯ ВАЖКИХ НАФТ ЯБЛУНІВСЬКОГО РОДОВИЩА ТА ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ ОБЛАДНАННЯ .....</b>	<b>111</b>
4.1. Зневоднення важких нафт Яблунівського родовища .....	111

4.2. Захист від корозії обладнання з переробки ВВН .....	121
4.3. Математична обробка результатів.....	129
4.4. Висновки до розділу 4 .....	134
РОЗДІЛ 5. ОДЕРЖАННЯ ДИСТИЛЯТНИХ ФРАКЦІЙ ТА МОДИФІКОВАНИХ БІТУМІВ З СУМІШІ НАФТ ЯБЛУНІВСЬКОГО РОДОВИЩА.....	136
5.1. Аналіз фізико-хімічних властивостей суміші ВВН Яблунівського родовища та вибір подальшого напрямку їх переробки .....	137
5.2. Характеристика широкої бензинової фракції, одержаної в результаті розділення суміші ВВН Яблунівського родовища .....	139
5.3. Характеристика широкої дизельної фракції, одержаної в результаті розділення суміші ВВН Яблунівського родовища .....	141
5.4. Характеристика залишку, одержаного в результаті розділення суміші ВВН Яблунівського родовища .....	142
5.5. Модифікування одержаного дистиляційного бітуму із використанням модифікатора Sasobit .....	144
5.6. Технологічні аспекти процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища .....	147
5.7. Висновки до розділу 5.....	151
ВИСНОВКИ.....	153
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	155
ДОДАТОК А. Акт впровадження в навчальний процес.....	175
ДОДАТОК Б. Акт випробування залишкового бітуму.....	176

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

### Скорочення

ВВН	–	важка високов’язка нафта
ВН	–	важка нафта
ПЗП	–	привибійна зона пласта
ПБ	–	природній бітум
НПК	–	низькопроникні колектори
ПАР	–	поверхнево активні речовини
КГС	–	конденсат газовий стабільний
ГПЗ	–	Газопереробний завод
ПЕГ	–	поліетиленгліколь
ППГ	–	поліпропіленгліколь
ГК	–	газовий конденсат
ЛГК	–	легкий газовий конденсат
ВГК	–	важкий газовий конденсат
ВПП	–	відділення переробки газового конденсату
НПЗ	–	нафтопереробний завод
АСР	–	асфальто-смолисті речовини
БД	–	бітум дистиляційний
БМВ	–	бітуми дорожні в’язкі, модифіковані добавками на основі восків
RTFOT	–	(Rolling Thin Film Oven Test), метод випробування при обертанні тонкої плівки в термокамері

### Символи та позначення

°C	–	градуси Цельсія
%	–	відсотки



$\Delta t$	–	інтервал пластичності
$n_D^{20}$	–	показник заломлення
$CO_2$	–	вуглекислий газ

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** На сьогоднішній день, через постійне виснаження запасів легких, малов'язких нафт, введення в розробку родовищ важковидобувних запасів, а саме високов'язких нафт і природніх бітумів, набуває все більш важливого значення. За оцінками фахівців запаси важких нафт значно перевищують запаси легких і малов'язких нафт, вони складають від 650 млрд.т. до 1 трлн.т. Запаси важких нафт в п'ять разів перевищують об'єм залишкових запасів нафт малої та середньої в'язкості, вони складають лише 162,3 млрд т.

Такі родовища нафт, здебільшого, характеризуються високою концентрацією металів та сірчистих сполук, високою густиною та в'язкістю, мають підвищену коксівність, зумовленими великим вмістом асфальтенів і смол. За рахунок того, що в таких нафтах є досить високий вміст смолисто-асфальтенових вуглеводнів ці нафти надзвичайно складно зневоднити. Також ці нафти можуть викликати корозію нафтозаводського обладнання, що в свою чергу може спричинити аварійну зупинку всього нафтопереробного заводу. За традиційними технологіями видобуток таких важких високов'язких нафт призводить до низької нафтовіддачі і втрати цінних попутних компонентів, що в свою чергу обертається недоотриманим прибутком і завдає шкоди екології. Іноді для транспортування ВВН будуються спеціальні трубопроводи з підігрівом, що також збільшує витрати виробництва.

Відсутність мінімально необхідного комплексу досліджень нафт Яблунівського родовища України, унеможливорює вибір оптимального способу розробки покладів, технології експлуатації свердловин та шляхів найбільш раціональної переробки. Виникає необхідність у проведенні спеціальних досліджень з метою визначення напрямків переробки вуглеводневої сировини та видів товарної продукції, що дозволить раціонально та обґрунтовано розробити комплекс заходів по нарощуванню видобутку даної сировини на родовищі. Тому питання вивчення фізико-хімічних властивостей високов'язких нафт України є

доцільним та актуальним, тому що до цього часу вони вивчались в малих обсягах.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.**  
Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» – «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Виконання роботи проводилось в рамках госпдоговірних темах: «Розширений аналіз нафти Ярмаківського родовища та встановлення можливості одержання з неї залишкових бітумів» № договору 205 (07.10.-20.12.2019); «Дослідження впливу нафти з підвищеним вмістом хлорорганічних сполук на магістральні нафтопроводи, резервуари та інше технологічне обладнання АТ «Укртранснафта» № договору 0618 (11.07.-31.12.2019); «Розширений аналіз наданих проб нафти Ярмаківського родовища та встановлення умов їх зневоднення з підбором деемульгатора» № договору 678 (2.06.-10.09.2021); «Послуги з оптимізації технологічного процесу зневоднення та знесолення нафти Яблунівського НГКР» № договору 11-2023 (15.02.-31.03.2023) та за фінансової підтримки програми ПРОМ «Міжнародний стипендіальний обмін докторантів та наукових кадрів» Польської Національної агенції академічного обміну (№ реєстр. PPI/PRO/2020/1/00009/U/001).

**Мета і завдання дослідження.**

*Метою дисертаційної роботи є* дослідження властивостей високов'язкої високосірчистої нафти Яблунівського родовища України та розробка основ технологій переробки.

Для досягнення мети необхідно вирішити такі завдання:

- вивчити сучасний стан видобутку та переробки важких нафт України;

– провести детальне дослідження фізико-хімічних властивостей нафт Яблунівського родовища та розділити її на окремі фракції для подальших досліджень;

– провести дослідження процесу знесолення та зневоднення нафти, визначити оптимальні умови процесу та вибрати найоптимальніший деемульгатор;

– для дослідження процесу корозійного руйнування металів нафтозаводського обладнання, провести вибір речовини, які б могли проявляти захисні властивості. Синтезувати інгібітори корозії на основі вибраних речовин, та вибрати оптимальний інгібітор для визначення корозійної дії суміші бензинової і дизельної фракції одержаних із суміші ВВН.

– вивчити склад та властивості дистилятних фракцій Яблунівського родовища;

– вивчити склад та властивості залишку Яблунівського родовища та запропонувати варіант його використання ;

– розробити основи технології одержання бітумів з нафт Яблунівського родовища та провести модифікування синтетичним модифікатором;

– запропонувати технологічну схему процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища.

**Об'єкт дослідження** – високов'язка високосірчиста нафта Яблунівського родовища.

**Предмет дослідження** – фізико-хімічні властивості нафт Яблунівського родовища та шляхи її переробки.

**Методи дослідження.** Проводили визначення основних показників за стандартизованими методиками. Для нафти: в'язкість, густину, вміст механічних домішок, вміст води, коксивність, температуру спалаху та застигання; для бітуму: температура розм'якшеності, глибина проникності голки. Для визначення фракційного складу нафти використовували метод імітованої дистиляції. Визначення реологічних властивостей за допомогою сучасного

високоточного ротаційного віскозиметра Rheomat-30 фірми Contraves AG (Швейцарія).

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- вперше було досліджено фізико-хімічні властивості високов'язких високосірчистих нафт Яблунівського родовища України;
- вперше показано, що в області температур 20-30 °С досліджувані нафти володіють властивостями неньютонівських рідин;
- в'язкість досліджуваних важких нафт з розчинником різко відрізняється від теоретично розрахованого. При цьому ця різниця суттєво зменшується при збільшенні температур розчинення, що говорить про наявність високомолекулярних асоційованих структур, на які розчинник впливає мало за низьких температур;
- вперше показано, що додавання полімерних додатків суттєво покращує реологічні властивості важких нафт Яблунівського родовища. Так, при додаванні 3% ПАР, напруження зсуву і в'язкість зменшується на 50 % через вплив ПАР на структуру смол та асфальтенів, які містяться в нафтах;
- встановлено, що з суміші нафт Яблунівського родовища можна отримати дистиляційний (залишковий) нафтовий бітум, що відповідає технічним вимогам на бітум дистиляційний 100/150 та може бути використаний у дорожньому будівництві.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Розроблено основи технології переробки високов'язкої, високосірчистої нафти Яблунівського родовища.

Доведено, що для високоефективного зневоднення водонафтових емульсій ВВН взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища доцільно використовувати вітчизняний деемульгатор ПМ-1441 марки А, вироблений на основі блоккополімерів оксиду етилену та пропілену, в кількості 100-250 ppm, для ще більш важкої нафти – 250-500 ppm. Температура зневоднення встановлюється на рівні 60-70°C, для більш важкої нафти – більше 70°C.

Встановлено, що з суміші високов'язкої нафти Яблунівського родовища внаслідок атмосферної перегонки одержується залишок, в якому міститься велика кількість сіркових сполук, тому бітум з такої нафти може мати високі адгезійні властивості. Також характеристики цього дистиляційного бітуму відповідають вимогам до бітуму дорожнього 100/150. Крім цього, для покращення властивостей і довговічності бітуму можна додати модифікатор синтетичного воску в кількості 3% мас., температура процесу 180 °С, час 3 год. Отриманий модифікований бітум відповідає стандартам іншої марки бітуму БМВ 60/90.

Розроблено принципову технологічну схему процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища та технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс процесу.

Практичну значимість дисертаційної роботи підтверджено патентами України, актами лабораторної перевірки та актом впровадження в навчальний процес.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літературних даних, що стосується важких високов'язких нафт; обґрунтуванні мети та задач досліджень, самостійному виконанні експериментальної частини дисертаційної роботи, обробці та узагальненні одержаних результатів, формулюванні основних теоретичних положень і висновків дисертаційної роботи.

Постановка задач визначення мети, обговорення та обробка отриманих результатів дисертаційної роботи, а також написання статей, тез та патентів здійснювалась разом з науковим керівником – к.т.н., доц., професором кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Топільницьким П.І

**Апробація результатів роботи.** Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій, а саме: X та XI Міжнародні науково-технічні конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2020 р., 2022 р.); II, III, IV та V Міжнародні науково-технічні конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин»(м. Харків, Україна, 2019р., 2020р.,

2021p., 2022p.); Proceedings of the 3rd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering» ( Lviv, Ukraine, 2021); Problems of Chemmotology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuels & lubricants : book of abstracts of the VIII International Scientific-Technical Conference (Kyiv – Kamianets-Podilskyi, 2021); X Ювілейна міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2021р.)

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 19 друкованих наукових праць, з яких: 1 стаття входить до фахових видань України; 5 статей опублікованих у виданнях, що включені до наукометричних баз Scopus та Web of Science, 1 стаття є опублікованою у науковому періодичному виданні іншої держави, 10 тез доповідей опублікованих у збірниках матеріалів конференцій, 2 патенти України на корисну модель та розділ у колективній монографії.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 177 сторінок. Дисертація містить 42 таблиці, 32 рисунки, 172 найменування використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список використаної літератури займають 80 сторінок.

# РОЗДІЛ 1

## ВЛАСТИВОСТІ, ОСНОВНІ НАПРЯМКИ ПЕРЕРОБКИ ВИСОКОВ'ЯЗКИХ НАФТ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Загальні дані про стан видобутку та переробки важкої нафти в Україні та світі

Економічний розвиток і вражаюче зростання населення в останні десятиліття призвели до зростання попиту на викопне паливо, що у свою чергу призвело до скорочення так званих «традиційних» запасів нафти, в тому числі легкої та середньов'язкої нафти, кількість яких скорочується і є недостатньою для покриття постійно зростаючих потреб в паливі та попиті на енергію. Запаси «нетрадиційних» нафти, до яких можна віднести важку високов'язку нафту, надважку нафту, горючі сланці, нафтові піски, бітумінозні піски та бітум, є альтернативою викопному паливу [1]. Очікується, що в майбутньому важкі та надважкі нафти стануть чудовою альтернативою звичайним нафтам, але враховуючи їх хімічний склад та фізико-хімічні властивості, необхідно вирішити ряд проблем пов'язаних із її видобутком, подальшим транспортуванням на нафтопереробний завод (НПЗ) та подальшими шляхами її раціональної переробки [2-4].

Важка високов'язкісна нафта (ВВН) – це вуглеводнева рідина, яка характеризується густиною 920-1000 кг/м<sup>3</sup> та в'язкістю від 10 до 100 мПа·с. Поклади важких нафт трапляються на всіх діапазонах глибин від 300 м до глибин понад 1500 м [5]. Важкі нафти містять в собі високий вміст ароматичних вуглеводнів, смолисто-асфальтенові речовини, високу концентрацію металів і сірчисті сполуки, мають високі значення густини і в'язкості та підвищену коксівність [5-9]. У результаті це спричиняє підвищення собівартості видобутку, а також підвищення вартості транспортування наявними нафтопроводами та ускладненої нафтопереробки за класичними схемами [5].



Особливим значенням ВВН є присутність в ній великої групи мікроелементів, насамперед особливе місце займають ванадій, нікель, залізо, і сірка також присутня підвищена радіоактивність, низький газовміст (до 30 м<sup>3</sup>/т). Газ, що розчинений в ВВН «сухий», вміст метану становить близько 90% і більше, а для звичайних нафт, характерна наявність «жирного газу» [5, 6].

Обсяг запасів важкої нафти в світі (рис. 1.1), згідно оцінки науковців Геологічної служби США, становить 434 мільярди барелів [10, 11].

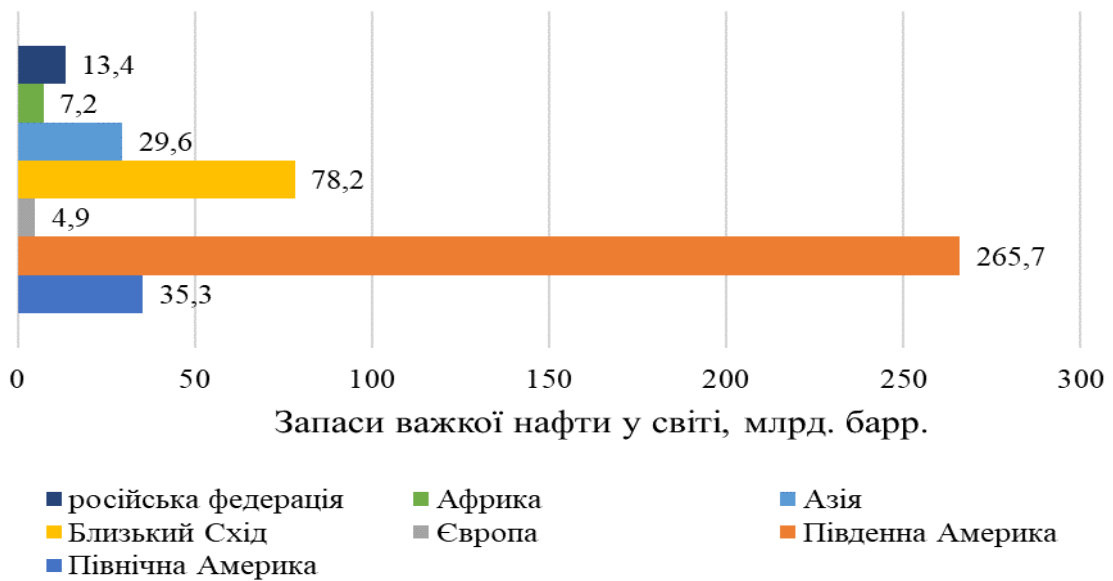


Рис. 1.1. Оцінка обсягів запасів важкої нафти у світі [10, 11]

Як видно із рис. 1.1, переважна більшість важких високов'язких нафт знаходиться у Північній та Південній Америці, а також на Близькому Сході.

Канада, Венесуела та Південна Америка зосереджують  $\approx 90\%$  усіх відомих запасів важкої нафти, як повідомляє Канадське товариство геофізиків-розвідників [11-14]. Зростаюча важливість ВВН, в перспективі світового попиту на енергоносії, неодноразово згадувалась в [12-17].

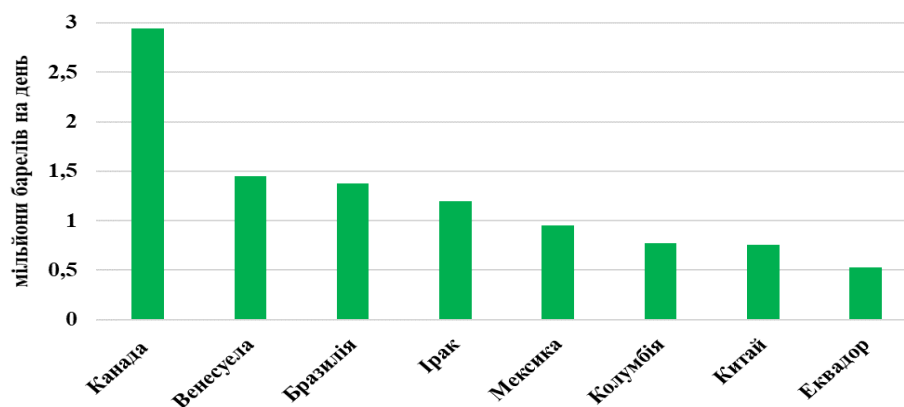


Рис. 1.2. Найбільші світові виробники важкої нафти

Як видно із рис. 1.2, Канада, Венесуела та Бразилія були лідерами у світовому видобутку ВВН у 2017 році, виробляючи разом понад 5,75 мільйона барелів на день [18].

На рис. 1.3, розглянуто запаси ВВН (%), які знаходяться в країнах Євразії.

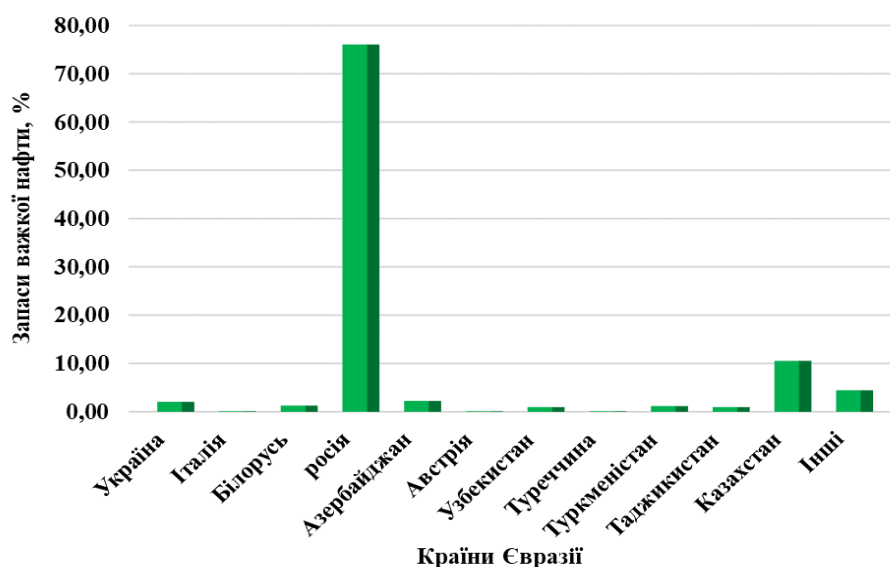


Рис. 1.3. Запаси важких нафт в країнах Євразії

Як видно із рис. 3, переважна більшість важких нафт, знаходиться у росії, Казахстані та Азербайджані, що загалом становить 7,32 млрд. т [19].

В протипагу поширеним в різних колах думкам, Україна є державою, в якій є достатньо потужний вуглеводневий потенціал надр [8, 19], котрий формується як з «традиційних», так і з «нетрадиційних» джерел вуглеводнів. В Україні це перш за все високов'язка нафта (ВВН), реалізація освоєння запасів якої успішно відбувається в США, Канаді та інших країнах світу. Для України вони

надзвичайно актуальні, через те що є комплексною сировиною для цілої низки галузей народного господарства, але на сьогодні їм не достатньо приділяють уваги [5, 8].

Для накопичення значних промислових скупчень важких сортів нафти і бітумів в Україні присутні для цього всі геологічні передумови. Важливі та найперспективніші родовища є на крайньому північному заході Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ), де вже давно відомі родовища важких нафт, мальт і асфальтів (Бахмацьке, Тваньське, Холмське та ін.) [5, 20-22]. У межах великої Волинсько-Подільської перспективної нафтогазоносної ділянки, слід очікувати відкриття великих нафтобітумних родовищ, тому що є всі підстави для цього, за аналогією з близькою в геологічному плані Західною Канадою. У надрах України зосереджено не менше 2 млрд тонн важких нафт і бітумів, це тільки за найскромнішими підрахунками. Ця цифра може суттєво збільшитись, оскільки проводяться розбурювання і детальне вивчення прогнозних нафтобітумних поясів України [5, 20-22].

Разом з тим, у структурі запасів вуглеводнів весь час збільшується частка важковидобувних запасів, освоєння котрих в сучасних економічних умовах пов'язане із значними інвестиціями. Тому, розробка таких родовищ із важковидобувними запасами нафти відбувається низькими темпами і, як бачимо з досвіду, що кінцева нафтовіддача продуктивних пластів таких родовищ не може перевищувати 30 % від початкових балансових їх запасів [23]. За останні 30 років в Україні обсяг таких запасів збільшився майже втричі та перевищив 68% від загальних запасів [24]. В Україні це, перш за все, запаси нафти у малопрониклих колекторах, залишкові запаси вуглеводнів, що утворюються на пізній стадії розробки родовища, високообводнені поклади, важка високов'язка нафта (рис. 1.4), а також бітуми [23, 24].

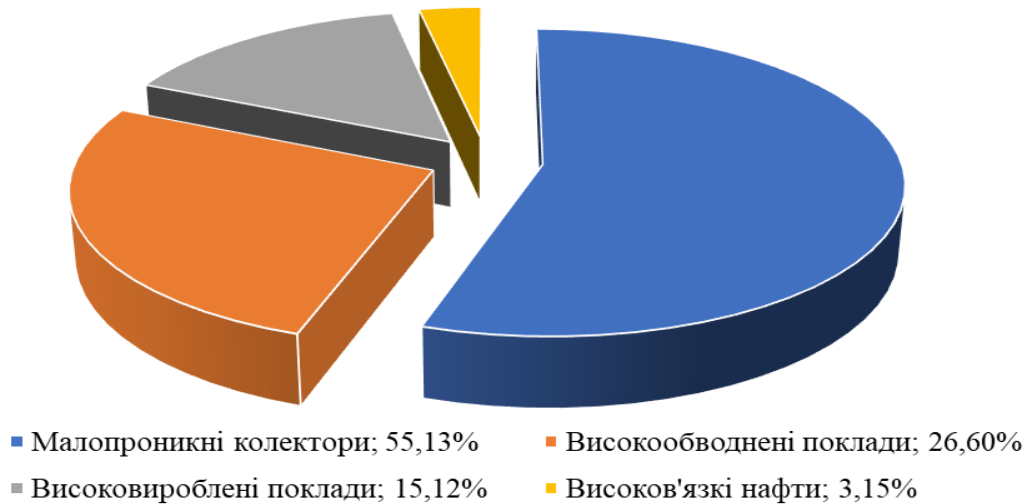


Рис. 1.4. Структура важковидобувних запасів нафти в Україні [24].

В Україні, у трьох регіонах відбуваються геологорозвідувальні роботи із пошуків родовищ нафти і газу та видобуток вуглеводневої сировини, а саме: Східному (ДДЗ і Донбас), Західному (Волино-Подільська плита, Передкарпаття, а також Карпати і Закарпаття) і Південному (Переддобруджя, Причорномор'я, Крим та відповідні сектори акваторій Чорного та Азовського морів) [24].

Зважаючи на те, що є досить великі прогностні ресурси важкої нафти і природних бітумів в Україні, а також маємо досить позитивний, хоча й обмежений, вітчизняний досвід їхнього розроблення, тому цей напрям освоєння видобутку ВВН треба віднести до пріоритетних [9]. Необхідно збільшити інтенсивність отримання синтетичних вуглеводнів із виявлених покладів цих нафтидів на розроблюваних нафтових та газо-конденсатних родовищах (Яблунівське, Бугріватівське, Скоробагатьківське, Решетняківське, Свидницько-Коханівське та ін.), також запроваджувати розроблення родовищ ВВН і бітумів (Бахмацьке, Тванське, Холмське в північно-західній частині ДДЗ, Войківське і Приозерне на Керченському півострові), і найголовніше, розпочати пошуки та розвідувальні роботи щодо покладів важкої нафти і природних бітумів у межах вище зазначених зон з перспективним відкриттям їхніх значних запасів на невеликих глибинах [9].

Одним із таких родовищ ВН в Україні є Яблунівське родовище, воно розташоване в Полтавській області на відстані 17 км від міста Лохвиця.

Знаходиться в північно-західній частині приосьової зони ДДЗ в межах південного схилу Жданівської депресії [5].

На сьогоднішній день розвідані запаси нафти московських та башкирських відкладів Яблунівського родовища становлять близько 50 млн т, де зосереджено більше 90 % всіх розвіданих запасів нафти родовища. Ступінь геологічної вивченості цих родовищ залишається низькою, навіть незважаючи на тривалий час розроблення покладів нафти башкирських і московських відкладів [5].

Також в Україні видобуваються важкі нафти на Орховицькому родовищі, нафта видобувається в невеликих кількостях на території Західної України. Родовище відкрито 1999 року. За своїми властивостями орховицька нафта кардинально відрізняється від інших нафт України. Ця високов'язка важка нафта характеризується порівняно низьким вмістом парафіну (2,1-2,4 % мас.) та дуже високим вмістом сірки (6,0-6,5 % мас.), смол (19,5-20 % мас.) та асфальтенів (13,5-14,0 % мас.).

Для переробки орховицької нафти побудовано технологічну установку періодичної дії, на якій її поділяють на сумарну дистилятну фракцію та залишок. У літературі описані лише основні властивості цієї нафти; детально вона не вивчалася.

Тому на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» було досліджено орховицьку нафту та розділено її на окремі фракції для подальшого використання та розроблено варіант переробки важкої високосірчистої нафти на міні-НПЗ, а також на НПЗ великої продуктивності. Встановлено, що орховицька нафта відрізняється від інших українських нафт у 15-30 разів більшим вмістом сірки та у 20-40 разів більшим вмістом асфальтенів. Встановлено, що метод спільного окиснення залишку орховицької нафти та 11-13 % мас. важкої смоли піролізу при температурі 250°C, об'ємної швидкості подачі повітря 2,5 год<sup>-1</sup> протягом 6 годин дозволяє отримати дорожній бітум марки БНД 60/90 згідно з ДСТУ 4044-2001. Встановлено, що з введення у залишковий бітум орховицької нафти 2-3 % мас. полімерних латексів Butonal NS 104 або Butonal NS 198 з

наступним перемішуванням при температурі 180 С протягом 2-6 год. можна отримати бітум, що відповідає вимогам до марки БНД 60/90 [25].

Розглянемо детальніше класифікацію ВВН, оскільки в подальшому це буде впливати на методи її переробки. Важка нафта, надважка нафта, нафтовий пісок, бітумінозні піски, горючі сланці та бітум – усе це нетрадиційні нафтові ресурси [11]. Вищеперераховані терміни, здатні викликати плутанину через подібні ключові характеристики, представлені даними ресурсами [11]. Загальна класифікація нафти пов'язана з її плинністю і, отже, позначає конкретні технічні характеристики її видобутку, транспортування та переробки. Нафтові компанії та державні установи зазвичай приймають критерії визначення нафти, які враховують фінансові аспекти та ступінь технологічного вдосконалення. Оскільки вони відображають особливі та тимчасові варіації, ці критерії мають обмежене застосування. На нафтопереробних заводах і нафтопромислах прийняті критерії, як правило, пов'язані з властивостями нафти, такими як густина і в'язкість [11].

Найбільш поширене визначення важкої нафти базується на її густині згідно API gravity, запропонованому Американським інститутом нафти (API), який використовує шкалу °API (індекс, що базується на відносній густині нафти) як критерій класифікації нафти. Діапазон ступенів API, обраний для визначення та класифікації нафти не стандартизований. Наприклад, Всесвітня нафтова конференція класифікує важку нафту як нафту з температурою нижче 22,3 градуса API. Для Американського інституту нафти важка нафта визначається як нафта, що має індекс API, що дорівнює або менше ніж 20 градусів[11].

Найбільш перспективна сира нафта має різноманітні комбінації високого вмісту сірки, азоту та ароматичних речовин, низьку густину API (<26°), більшу кількість вакуумних залишків, високу в'язкість і високу кислотність. Класифікація нафт за API наведена нижче в таблиці 1.1, часто використовується для диференціації різних типів нафти, кожен з яких має свої специфічні проблеми переробки [26].

Таблиця 1.1

## Класифікація нафти за АРІ[26]

Важка кисла нафта	АРІ < 26 >1 мас.% сірки
Надв'язка нафта або бітум	АРІ < 10 Високий вміст металів Надв'язка нафта в'язкість 100-10000 сР при 15,5°C В'язкість бітуму >10000 сР при 15,5°C
Нафта з високою кислотністю	Кислотне число (КЧ) > 0,5 мг КОН/г Зазвичай важка, густина по АРІ < 26
Горючі сланці	АРІ 19 – 34 0,5 – 1,0 мас.% сірки 1,2 – 2,0 мас.% азоту

У таблиці 1.2, наведено короткий огляд деяких основних аспектів, пов'язаних із використанням різних типів сировини нафти на НПЗ показуючи, що використання такої нафти не завжди є таким простим і вимагає певної підготовки, перш ніж доставляти її до роботи на НПЗ [26].

Таблиця 1.2

## Класифікація нафт на НПЗ [26]

Важка кисла нафта	<ul style="list-style-type: none"> <li>• проблеми зневоднення та знесолення;</li> <li>• розподіл виходу (вищий вихід вакуумного залишку) ;</li> <li>• забруднення та дезактивація каталізатора;</li> <li>• проблеми з корозією;</li> <li>• підвищення якості та властивостей продукції;</li> <li>• забруднення та інші проблеми обробки;</li> </ul>
-------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## Продовження таблиці 1.2

Надважка нафта або бітум	<ul style="list-style-type: none"> <li>• проблеми зневоднення та знесолення;</li> <li>• проблеми з відбором проб через нерівномірний розподіл води;</li> <li>• розподіл виходу (вихід вакуумного залишку);</li> <li>• властивості продукту;</li> <li>• різні проблеми з каталізатором під час модернізації;</li> <li>• забруднення та інші проблеми обробки;</li> </ul>
Нафта з високою кислотністю	<ul style="list-style-type: none"> <li>• проблеми зневоднення та знесолення;</li> <li>• підвищена корозія на нафтопереробних установках;</li> <li>• вплив кислотності на властивості продукту;</li> <li>• різні проблеми з каталізатором під час модернізації через високий вміст металу;</li> <li>• забруднення та інші проблеми обробки.</li> </ul>

Автором [27], запропонована промислова класифікація нафт, яка наведена в таблиці 1.3. Що стосується питань транспортування або переробки нафти, згідно цієї класифікації, до малов'язких нафт відносять нафти з в'язкістю менше 10 мПа·с; в'язкої – 10-100 мПа·с, високов'язкої – більше 100 мПа·с. Також до малов'язких відносяться нафти з в'язкістю 1-5 мПа·с, нафт з підвищеною в'язкістю – 5-30 мПа·с, високов'язких – більше 30 мПа·с, ця класифікація відноситься для вирішення певних задач, що стосуються проектування розробки нафтових покладів. Тому існує така розбіжність у визначенні граничних значень класифікаційних меж, класифікація нафти за в'язкістю і звідси впливає брак ясності у термінах «в'язка» нафта та «високов'язка» нафта [27].



Таблиця 1.3

## Промислова класифікація нафт

Тип нафти	Вміст, %			Особливості розробки покладів
	смоли і асфальтенів	парафінів	сірки	
традиційні	до 10	до 10	до 0,5	цей тип нафти може розроблятися на природних режимах виснаження без впровадження будь яких вторинних методів і агентів дії на привибійну зону пласта (ПЗП); відбувається ускладнення при експлуатації свердловин не пов'язані з фізико-хімічними властивостями нафт.
аномально парафіністі	менше 5	більше 10	до 0,5	такі нафти можуть розроблятися на природних режимах виснаження; за рахунок утворення парафінових пробок в НКТ і шлейфах, кольматацією ПЗП внаслідок охолодження (при газліфтному способі експлуатації) відбувається ускладнення при експлуатації.
аномально смолисті	від 11 і більше	менше 5	більше 0,5	розробка традиційними методами малоефективна або неможлива для цього типу нафт; необхідне обов'язкове впровадження вторинних методів розробки із застосуванням горизонтальних свердловин і агентів дії на пласт; експлуатація цих нафт ускладнюється без подавання в свердловину розчинників, тому відбувається частий вихід з ладу свердловинного обладнання, пов'язаного з проявом реологічних властивостей ВВН і природніх бітумів (ПБ).

В постанові КМ України від 7 листопада 2013 року №838 [27, 28] окреслені критерії, за якими категорія запасів визначається як важковидобувні.

Такими є ділянки, вилучення запасів вуглеводневої сировини з яких ускладнене наявністю хоча б одного із таких критеріїв:

- поклади нафти відносять до категорії високов'язких (з динамічною в'язкістю в пластових умовах більше ніж 30 мПа·с);
- запаси вуглеводневої сировини, які розміщені у колекторах відповідних ділянок надр, є низькопроникними (менше 0,05 мкм<sup>2</sup> для нафти та для природного газу менше 0,02 мкм<sup>2</sup>);
- запаси нафти, котрі локалізовані у нафтових об'ємівках та підгазових зонах нафтогазоконденсатних родовищ з висотою цього нафтового покладу менш ніж 30 метрів і шириною не більше ніж 200 метрів;
- ступінь вироблення початкових видобувних запасів нафти становить більше ніж 80 %, а природного газу - понад 85 %;
- середня обводненість нафтових покладів становить більше 80-ти % за тієї умови, коли вилучено понад 60 % початкових видобувних запасів;
- також у покладах газу саме з активним водонапірним режимом, де вилучено понад 40% початкових балансових запасів газу;
- у газоконденсатних покладах, де кількість початкового вмісту конденсату в пластовому газі становить понад 200 г/м<sup>3</sup> і вилучено понад 40 % початкових балансових запасів газу;
- газоконденсатні поклади, що з початковими балансовими запасами газу містять менше 0,5 млрд м<sup>3</sup>;
- родовища, що розташовані у морських акваторіях.

На сьогодні та на найближчі роки, в якості основної бази розвитку нафтовидобутку у більшості промислово розвинених країнах світу, розглядається важка нафта. Так як в найближчому майбутньому видобуток важкої нафти буде все збільшуватись і збільшуватись, тоді технологія впливу на реологічні властивості нафти буде набувати актуальності[29].

ВВН створює багато проблем під час її видобування. Під час процесу видобутку нафти зустрічаються з такими проблемами як, міжремонтний період свердловини та обладнання, який пов'язаний з розробленням надр. Так саме через наявність у нафті парафінів і смолистих речовин може вийти з ладу обладнання, також наявність цих речовин здебільшого перетворює систему з

ідеального розчину на емульсію. Згодом на деталях насосів і транспортувальних трубах вони накопичуються та тягнуть за собою частіші ремонти, в результаті чого відбуваються простои [30].

В даний час існує три способи видобутку важких нафт і природних бітумів: кар'єрний (відкритий), шахтний і свердловинний [31].

Кар'єрний спосіб поширений у Канаді. 20 % доведених запасів бітумів Канади залягають у піщаних колекторах на глибині до 50 м, тому цей спосіб видобутку найоптимальніший. Розробкою нафтоносних пісків у Канаді займаються такі компанії, як OPTI Canada, Suncor, Shell Canada та ін. [31].

Шахтний видобуток нафти полягає у перенесенні видобувного горизонту з поверхні в пласт або довколишні горизонти, що у свою чергу дозволяє знизити протитиск на пласт з боку стовпа рідини у видобувних свердловинах практично до нуля та повністю використовувати енергію пласта для видобутку нафти [31].

Третій спосіб видобутку важких нафт – свердловинний. Умовно у свердловинному способі видобутку ВВН та ПБ можна виділити 3 групи методів: «холодні», термічні та комбіновані [31]. Серед них, можна виділити процеси CHOPS та VAPEX, які широко використовуються у світі.

Метод CHOPS (холодний видобуток ВВН разом із піском) є первинним методом видобутку. Він широко використовується для видобутку нафти в Канаді (до 15% сумарного видобутку). Також цей метод знайшов застосування на родовищах Китаю та Венесуели [31]. CHOPS передбачає комплексний видобуток ВВН разом із піском за рахунок руйнування слабосцементованого колектора і створення в пласті відповідних умов для перебігу суміші нафти і піску [31].

Ще одним «холодним» способом видобутку ВВН є процес – VAPEX (закачування розчинника у пласт у режимі гравітаційного дренажу). Цей спосіб впливу полягає у використанні двох горизонтальних свердловин [31]. Після накачування вуглеводневого розчинника у верхню свердловину, утворюється камера-розчинник. Бітум розріджується завдяки дифузії в нього розчинника і

стікає по межах камери в свердловину, звідки видобувається під дією гравітаційних сил [31].

Своєрідністю будови продуктивних пластів переважної більшості родовищ нафти і газу України є значне поширення низькопроникних колекторів з високим вмістом глинистої складової, які містять в собі значні запаси нафти [24]. Низькопроникні колектори мають складні техногенні процеси у процесі розробки внаслідок зміни фільтраційно-ємнісних властивостей (ФЄВ), так як і по площі так і розрізу продуктивної товщі [24]. Також розробка нафтових родовищ в Україні з низькопроникними колекторами (НПК), передбачає, а саме вимагає застосування сучасних технологій з використанням горизонтальних свердловин [24].

Процеси переробки ВВН є серйозною проблемою через її фізико-хімічні властивості, такі як висока в'язкість, густина, низький вміст водню, наявність високомолекулярних сполук (смола і асфальтенів), великої кількості гетероатомних сполук (азоту, сірки та кисню), а також високого вмісту металів, особливо нікелю та ванадію [32, 33].

Зважаючи на низьку якість важкої сирової нафти та труднощі її транспортування, необхідно розробити технології, які можуть покращити її фізико-хімічні властивості. Звичайні методи збагачення важкої нафти можна класифікувати на хімічні, термічні та механічні методи [34].

Висока в'язкість і вміст асфальтенів у ВВН можуть впливати на процес її транспортування та переробки. Попередні дослідження показали, що в'язкість сирової нафти залежить від концентрації та хімічної структури асфальтенів, які є найбільш полярним і найважчим компонентом ВВН [35]. Авторами [35], розроблено новий метод поєднання ультразвукових хвиль різних частот та магнітних наночастинок для зниження вмісту асфальтенів та кінематичної ВВН. Результати показали, що ультразвукове опромінення, за оптимального часу 10 хв і постійної температури 20 °С з частотою 25 кГц і потужністю 840 Вт, зменшує вміст асфальтенів і кінематичну ВВН [35].

Автори [36], пропонують використовувати гексаметилдисилоксан для деасфальтизації ВВН, що у свою чергу дозволяє осадити в кілька разів більше асфальто-смолистих речовин у порівнянні з аліфатичними вуглеводнями. Встановлено, що за використання гексаметилдисилоксану, відбувається осадження не тільки нерозчинні в гептані АСР ВВН, але й інших поліароматичних сполук та парафінів [36].

У ВВН, міститься значна кількість сірки у вигляді різноманітних сірковмісних сполук, таких як сульфіди, тіоли, тіофени, бензотіофени, дибензотіофени тощо [37].

У роботі [38], для зменшення вмісту сірки у ВВН, пропонується використання оксидативної десульфуризації у присутності ультразвуку. Автори [39], пропонують використовувати природні глини, такі як бентоніт (Fe та H-бентоніт) для зменшення вмісту сірки у ВВН.

Одним із найважливіших процесів переробки ВВН є гідрокрекінг, де відповідно ВВН та її важкі фракції перетворюються на легкі світлі продукти з покращеними фізико-хімічними властивостями. У праці [32], автори пропонують проводити процес гідрокрекінгу ВВН на гомогенному нанокаталізаторі. Новизна цього методу полягає в отриманні ексfolіованих наночастинок  $\text{MoS}_2$  та подальшому їх використанні, як нового гомогенного нанокаталізатора в процесі гідрокрекінгу, що у свою чергу покращує переробку ВВН у порівнянні з іншими каталізаторами [32].

У роботі [40], автори пропонують використання нанокаталізатора NiFe з різними молярними співвідношеннями 1:0,33, 1:1 та 1:3, що були синтезовані модифікованим методом інверсної мікроемulsії, з метою їх подальшого застосування для гідропроцесів ВВН *in situ* та покращення фізико-хімічних властивостей вихідної сировини.

У роботі [41] представлено ефект впливу каталізатора, у складі оксиду алюмінію та ультра стабільного цеоліту Y (US-Y), на гідрогенізаційні процеси переробки ВВН. Поєднання надстабільного цеоліту та оксиду алюмінію здатне створювати бімодальний тип пор у каталізаторі, що у свою чергу сприяє

кращому поєднанню гідродесульфурації, гідродеметалізації і селективного крекінгу асфальтенів на кислотних каталізаторах.

Нижче в розділі 1.2., розглянемо проблему видобутку та переробки природних бітумів, оскільки вони мають подібні властивості із ВВН та разом із ними видобуваються.

1.2. Природні бітуми. Загальні дані про стан їх видобутку та переробки в Україні та світі.

Особливої уваги та важливого значення серед запасів, що відносяться до категорії важковидобувних, заслуговують вивчення та освоєння родовищ ВВН та природних бітумів (ПБ).

ВВН і бітуми (мальти, асфальти, асфальтити тощо) займають важливе місце серед нетрадиційних, так званих додаткових, джерел вуглеводнів. Причиною цього є їхня генетична та геохімічна спорідненість зі звичайною нафтою, а також колосальні ресурси [42].

ПБ – це органічні речовини (дистиляційні рештки нафти, вугілля), які можуть розчинятися в органічних розчинниках (сірковуглець, бензол, спирт та ін.). Вони залягають у надрах у різних станах, а саме: у твердому; у в'язкому, у в'язко-пластичному стані. До ПБ з генетичного погляду належать: нафта, природні горючі гази, газовий конденсат; з природних похідних нафт - мальти, асфальти, асфальтити, керити, гумінокерити, озокерити, антраксоліти, і також їх аналоги – нафтоїди. ПБ складаються з високомолекулярних вуглеводнів і гетероатомних, а саме: кисневих, сірчистих, азотистих, металовмісних, сполук [43-45].

Можна виділити такі фізико-хімічні властивості ПБ:

- консистенція: від в'язкорідких (мальти) до пухких (гумінокерити);
- густина 965; 1500 кг/см<sup>3</sup> відповідно в'язкорідкі і пухкі;
- температура розм'якшення від 35°C (мальти) до неплавких (керити, антраксоліти, гумінокерити);

- розчинність у хлороформі від 100 % (мальти, асфальти) до нерозчинних (антраксоліти) [45].

ВВН і ПБ – це колоїдні системи, які мають аморфну будову, а традиційні нафти – це молекулярні рідини, тому це головна їхня відмінність. В різних співвідношеннях мас до складу бітумів відносяться групові вуглеводні, що визначають їх структуру і властивості. Для систем з малою в'язкістю структура бітуму може бути то типу «золя», а для систем з підвищеною в'язкістю то типу «геля». Бітуми володіють в'язкопружними і в'язкопластичними властивостями(реологічними) залежно від температури [27].

Також в Україні, були всі геологічні і гідрогеологічні передумови для відкриття дуже великих промислових скупчень ВН, мальт і асфальтів. Але ступінь розвіданості цих скупчень достатньо низький, окрім озокеритових покладів Передкарпатського прогину. Дуже великі поклади ВВН і мальти було відкрито на Яблунівському газоконденсатному (у потужних алювіальних пісковиках московського і башкирського ярусів), Бугруватівському нафтовому (у верхньовізейських прибережно-морських пісковиках), і також в низці різних родовищ. Керуючись успішним досвідом розвідки ВН і мальти на Яблунівському та Бугруватівському родовищах вказує про доцільність супутнього залучення цього додаткового джерела вуглеводнів під час їх видобування, а саме: нафти, газу, конденсату. Але дуже цінними у такому значенні є так звані зони обрамлення та периферійні частини різних басейнів. Це в першу чергу північно-західна частина ДДЗ, виділена свого часу як Деснянський бітумінозний басейн, де вже було відкрито такі (Бахмацьке, Тванське та ін.) родовищ ВН і бітумів [27, 42].

Бітум є основною фракцією так званої «сирої» нафти, яку можна видобути промисловим способом шляхом неруйнівної дистиляції. У деяких частинах світу бітум виник через складні природні процеси, коли «сиру» нафту виштовхували на поверхню землі через тріщини та розломи [46-49]. Бітум характеризується складним хімічним складом та містить багато насичених органічних фракцій. Хімічні компоненти, молекулярна маса і молекулярні сполуки бітуму залежать

від області утворення. Основними компонентами бітуму є мальтени та асфальтени [50-52]. Мальтени складаються з олив і смоли, тоді як асфальтени складаються з карбенів і карбоїдів [52]. Крім методів фракційної дистиляції, для розділення компонентів бітуму використовують легкий розчинник з  $C_5-C_7$ , а також петролейний етер [53]. Залежно від реологічних властивостей бітум поділяють на три типи: в'язкий текучий асфальт (золь-асфальт), сильно еластичний асфальт (гель-асфальт) і слабо еластичний асфальт (золь-гель-асфальт) [54].

Природні бітуми широко використовуються у різноманітних галузях промисловості. Наприклад, ПБ використовуються у виробництві бурових розчинів як добавка, як основний зволожувач сажі у виробництві газетних чорнил [55], а також широко використовується у ливарному виробництві та будівництві доріг [55]. Відомі добавки Trinidad Epuré та Selenizza, які використовуються як модифікатори дорожнього бітуму [56]. У працях [57-60] встановлено, що при додаванні до дорожнього бітуму як модифікатора добавки Trinidad Epuré можна було спостерігати зменшення значення пенетрації, зростання значення температури розм'якшення, підвищення стійкості до остаточних деформацій за високих температур. У випадку дорожніх покриттів із гарячої асфальтобетонної суміші, виготовленої з використанням асфальтового в'язучого з добавкою Trinidad Epuré, спостерігалось покращення оброблюваності та ущільнюваності гарячої асфальтової суміші [61]. У Німеччині добавка Trinidad Epuré для асфальту успішно використовується в так званих гарячих тонких зношуваних шарах або як добавка до гарячих асфальтобетонних сумішей типу Mastic Asphalt [62]. Гаряча асфальтобетонна суміш, виготовлена з використанням як добавки модифікатора Selenizza, має властивості, подібні до сумішей, що містять природний асфальт Trinidad Epuré [63].

Обсяг запасів природних бітумів у світі (рис. 1.5), згідно оцінки науковців Геологічної служби США, становить близько 651 мільярда барелів [10, 11].



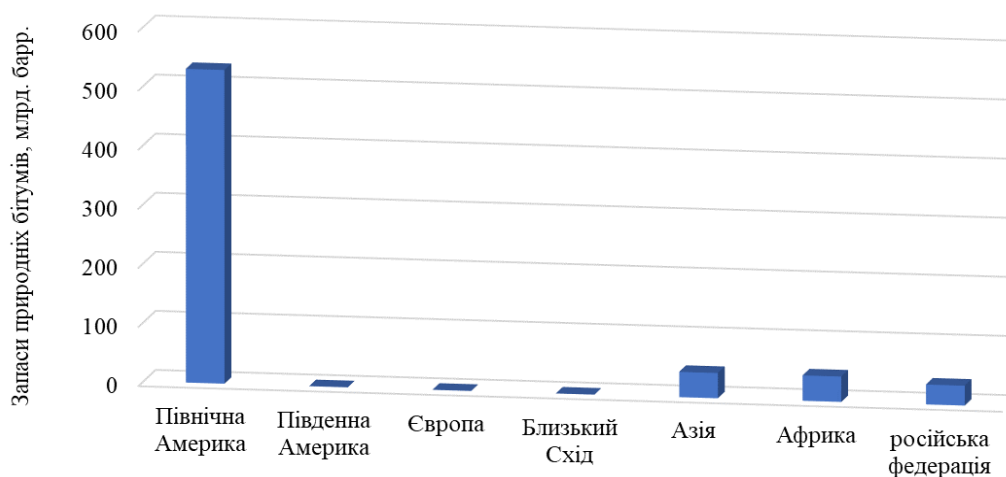


Рис. 1.5. Оцінений обсяг запасів природних бітумів у світі [10, 11]

Найбільші запаси родовищ природного бітуму знаходяться в США, Канаді, Ірані, Іраку, росії, Венесуелі, Китаї, Австралії, Мексиці та Філіппінах [64]. Загалом, 65% запасів природних бітуму розташовані на північноамериканському континенті (рис. 1.5), на якому розташовані США та Канада, а Іран займає близько 15% цих запасів і має третій за величиною запас природних бітумів у світі [64-66].

Природні бітуми умовно поділяються на дві групи: широко поширені нафтові бітуми і специфічні бітуми, які зустрічаються рідко. Перша група включає серію з шести класів бітумів: нафта, мальтени, асфальтени, асфальтити, керити і антраксоліти (табл. 1.4) [67]. Друга група включає п'ять класів бітумів: оксикерити, гумінокерити, озокерити, елатерити і алгарити [67].

Таблиця 1.4

#### Класифікація природних бітумів, розчинних у хлороформі

Природні бітуми	Концентрація, % мас.	
	оливи	гудрон та асфальтени
Нафта	>65	<35
Мальтени	40-65	35-60
Асфальтени	25-40	60-75
Асфальтити	<25	>75

Автори [43], у своїй роботі подають іншу класифікацію ПБ, табл. 1.5.

Таблиця 1.5

## Класифікація природних бітумів [43]

	Класифікація критерій	Підгрупа
Типи бітумів	Вміст олив	1) оливи >65%; 2) мальтени 40-65%; 3) асфальтени 25-40%; 4) асфальтити <25%.
Групи природних бітумів	Консистенція	1) рідина (температура розм'якшення ( $t_{\text{розм.}}$ ) нижче 35 °С); 2) в'язкий ( $t_{\text{розм.}}$ від 35 до 90 °С); 3) жорсткий ( $t_{\text{розм.}}$ вище 90 °С).
Різновиди – види ПБ та бітумінозні утворення	Тип геологічного залягання	1) поверхневі: «асфальтові озера», кірові потоки, бітумінозні піски. 2) вбудовані: бітумінозні вапняні породи, доломітові породи та піщані породи («бітумінозні утворення»).
Бітумінозні утворення	Структура та градування	1) Масив – доломіт: – вапнякова порода; – доломітова порода; 2. Уламкові осадові: – м'які пласти – пісок, мул, суглинок; – зцементований пласт – піщана порода; – кір.

Як зазначалось раніше у підрозділі 1.1., методи видобутку ВВН та ПБ аналогічні. Водночас найбільш ефективним способом вилучення чималих покладів бітумінозних пісків, які залягають на невеликій глибині, слугує кар'єрний. Цей добутий пісок змішується разом із гарячою водою, в результаті чого цей розігрітий бітум піднімається на поверхню і вже на поверхні відбирається [68]. Також є різні методи виплавлення бітуму у пласті наприклад: закачування пари або підігрітого розчинника саме в пласт для того щоб знизити його в'язкість та відібрати через свердловину [68].

Так як у природному заляганні газові гідрати та ПБ не володіють флюїдними властивостями, тому для їх видобутку потрібно створити такі умови

їх переведення у цей стан, щоб потім відділити їх від породи на місці залягання або переробки [68].

Технологічний процес видобутку ПБ повинен мати наступні стадії [68]:

1) розкриття продуктивного пласта горизонтальною свердловиною [68];  
2) вплив на продуктивний пласт, починаючи від вибою свердловини, з метою його дезінтеграції у результаті дії затоплених струменів води високого тиску (для бітумів з температурою близько 100 °С). Насадки гідромонітора розміщуються на штангах для того, щоб збільшити об'єм виробки насадки. Ці насадки шарнірно приєднанні до хвостовика бурової колони та в робочому положенні займають перпендикулярне до осі свердловини положення, при цьому відхиляючись та, обертаючись навколо неї, рухаються вздовж до контакту з фронтом руйнування. В результаті формується циліндрична виробка потрібного діаметра, яка після відбору цільового продукту на деякій відстані за робочою зоною буде поступово закриватись [68];

3) відповідно до густини компонентів буде проходити гравітаційне розділення на деякій відстані за активною робочою зоною утвореної пульпи (розігрітий бітум буде спливати, а порода – осідати) [68];

4) відбір через пульпозабірник збагаченої на цільовий продукт пульпи в сепараційний пристрій, розташований на морському дні чи земній поверхні [68];

5) кінцеве розділення збагаченої пульпи на цільовий продукт, породний осад і воду з домішкою глинистої фракції, вона підігрівається і використовується як робоче тіло гідромонітора, а порода закачується у виробку [68].

Розглянемо детальніше процеси переробки ПБ та шляхи їх подальшого використання.

Природний бітум зазвичай є побічним продуктом, який має нафтову основу і виробляється з каменів підземних сховищ або піднімається на його поверхню шарами землі. Якщо бітум піднімається на поверхню землі, він може утворювати бітумні джерела, а у випадку, якщо він залишиться всередині землі та замкнути його шлях, він затвердіє та окислиться, утворюючи надзвичайно

тверду речовину, яка називається – гільсоніт. Гільсоніт – це мінеральний бітум, чорний і крихкий, який легко подрібнюється в порошок [69].

Природні бітуми, такі як гільсоніт, іноді також використовуються в комбінації з нафтовими асфальтами для покращення їх фізичних властивостей [43, 69]. Додавання гільсоніту до асфальтового в'язучого підвищує його в'язкість і знижує пенетрацію. В результаті, такого поєднання утворюється модифіковане асфальтове в'язуче з підвищеною твердістю. Загалом, гільсоніт можна використовувати у будівництві тротуарів двома способами: попереднє додавання гільсоніту до асфальтового в'язучого або додавання гільсоніту до заповнювачів під час циклу попереднього змішування на заводі [69]. Дослідження в області використання гільсоніту показують, що він покращує характеристики асфальтового в'язучого за високих температур, тоді як за низьких температур – спричиняє крихкість асфальтового в'язучого та забезпечує відповідні умови для низькотемпературного розтріскування дорожнього покриття [69].

Введення ПБ знижує розтяжність дорожнього бітуму за 25°C. Варто звернути увагу, що застосування модифікатора Trinidad Epure Z 0/8 на відміну від гільсонітів із Кераншаху (Іран) та Зелениці (Албанія), може забезпечувати більш високі показники розтяжності модифікованого ним бітуму. ПБ надають штучному дорожньому бітуму певної еластичності (до 35 %) [70].

Гільсоніти з родовищ Зеленица та Кераншах виявляють більший вплив на адгезійну здатність дорожнього бітуму. Для того щоб досягнути нормальних показників зчеплення потрібно вводити тільки 5 % гільсонітів Зеленица та Кераншах, у той же час як гільсонітів Юта та Trinidad Epure Z 0/8 – не менше 10% [70].

Авторами [71], встановлено можливість виробництва модифікованого окисненого бітуму із суміші природнього бітуму та піролізного мазуту. Додавання природнього бітуму до суміші призводить до зростання температури розм'якшення та зниження пенетрації, одержаного бітуму [71].

Автори [72], пропонують процес модифікації природніх бітумів відпрацьованими рослинними оліями з метою одержання бітумних в'язучих матеріалів для асфальтового покриття.

У дослідженні, проведеному спільно Французьким центром досліджень і експертизи CEREMA та Інститутом науки і технологій IFSTTAR, було розроблено новий тип асфальтового в'язучого із використанням 71,4% природного бітуму Selenizza, змішаного з 17,9% відходами ріпакової або соняшникової рослинної олії та 10,7% твердого бітуму 15/25 [73]. Аналіз технічних властивостей суміші в'язучих показав, що за penetрацією нові в'язучі наближаються до нафтового бітуму P35/50, але мають більш високі значення температури розм'якшення порівняно із звичайним бітумом [73, 74].

Підсумовуючи все вище сказане, можна стверджувати, що природні бітуми є одним із важливих «нетрадиційних» джерел вуглеводнів та широко використовуються у різноманітних галузях промисловості, а їх видобуток і подальше раціональне використання досить актуальне у теперішній час в Україні.

Як зазначалось вище, важкі високов'язкі нафти та природні бітуми, характеризуються високим вмістом механічних домішок (метали, солі, вода), гетероатомних сполук (азоту, сірки, кисню) та асфальто-смолистих речовин, тому у підрозділі 1.3. розглянемо методи захисту нафтозаводського обладнання від їх шкідливого впливу.

### 1.3. Захист від корозії нафтозаводського обладнання при переробці важких високосірчистих нафт та шляхи її запобігання

Як відомо, підготовка нафти на промислах займає проміжне місце серед основних процесів, пов'язаних із видобуванням, збором і транспортуванням нафти. Ефективність і надійність роботи трубопроводів, по яких транспортується нафта, залежить від того, як підготовлена ця нафта в районах її видобування. Тому що, перекачування декількох відсотків баласту у емульгованих вигляді

глобул води, а також часток механічних домішок разом із нафтою може стати причиною більш інтенсивного корозійного зношування насосного устаткування та зниження пропускної здатності трубопроводів і підвищення небезпеки їх поривів [75, 76].

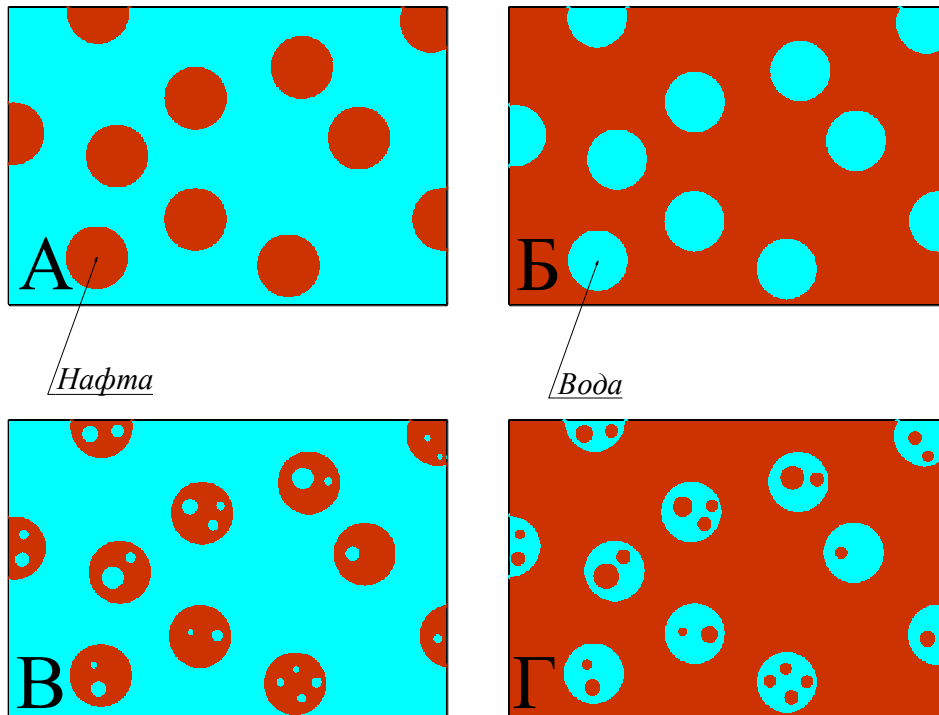
Високий вміст води, хлористих солей і механічних домішок у нафті, що поступає на переробку, погіршує якість одержуваних продуктів, створюються проблеми боротьби з корозією обладнання тощо. Під час процесу первинної підготовки нафти на промислах потрібно максимально очистити її від води, механічних домішок та хлористих солей, незалежно від того з яких родовищ видобувається нафта та які має фізико-хімічні властивості. [75, 76].

Такий показник, як вміст механічних домішок та стабілізаторів у вуглеводневій сировині є дуже важливим параметром, що впливають на процес підготовки нафти. Саме цей показник є вагомим також у подальшій переробці нафти, тому що наявність механічних домішок спричиняє абразивне зношення трубопроводів, технологічного обладнання та утворення стійких емульсій. Під час процесу зневоднення нафти на межі розподілу фаз осідають частинки механічних домішок разом із великими краплями води, утворюючи концентровані проміжні шари, у такий спосіб погіршують підготовку нафти [75, 76].

У більшості випадків, вода є постійним компонентом, який видобувається разом із сирою нафтою із свердловини. Пластова вода нафтових свердловин, яка є однією з основних агресивних середовищ, сприяє розвитку інтенсивної електрохімічної корозії обладнання [75-77]. Емульсія сирої нафти часто утворюється при інтенсивному перемішуванні нафтової та водної фаз; незважаючи на це, як тільки перемішування припиняється, відбувається негайний розпад емульсії [78]. Існує три групи емульсій: нафта у воді, вода у нафті, а також мультикомплексні емульсії – вода-нафта-вода та нафта-вода-нафта [79]. На рис. 1.6, наочно показано групи емульсій [79].

Рис. 1.6. Групи емульсій:

А – нафта у воді; Б – вода у нафті; В – вода-нафта-вода; Г – нафта-вода  
нафта



Наявність хлоридів у воді – це головний чинник, що спричиняє корозію обладнання в процесі переробки нафти. Розчинені у пластовій воді солі поведуться по-різному. Хлорид натрію та хлорид калію практично не гідролізують, тому спричиняють тільки електрохімічну корозію обладнання. Хлорид магнію є найнебезпечнішим, оскільки гідролізує на 90 % навіть за нижчих температур. При підігріванні нафти до температури 120°C і вищої за наявності навіть слідів води відбувається інтенсивний гідроліз з утворенням хлоридної кислоти, яка спричиняє хімічну корозію обладнання. З іншого боку, під час перегонки нафти внаслідок розкладу сірчистих сполук утворюється сірководень, який (особливо в поєднанні з хлоридною кислотою) є причиною найсильнішої корозії апаратури [76-78, 80]. Сірководень у присутності води або за підвищених температур реагує з металом апаратів, утворюючи сульфід заліза. Захисна плівка з FeS вкриває поверхню металу, частково захищаючи його від корозії, але за наявності хлоридної кислоти захисна плівка руйнується за рахунок

взаємодії сульфідів з кислотою. Утворений хлорид заліза переходить у водний розчин, а сірководень, що вивільнився, знову реагує з залізом. [76-78, 80,81].

Отже, до процесів попередньої підготовки нафти до переробки, обов'язково мають входити процеси її зневоднення та знесолення. У процесах знесолення і зневоднення ВВН використовують різноманітні методи [76, 82, 83], наприклад:

- механічні (відстоювання, центрифугування, фільтрування) [76];
- термічні (нагрівання з відстоюванням, промивка нафти гарячою водою) [76, 82];
- хімічні (використання деемульгаторів) [76, 82, 83];
- електричні (дія електричного поля перемінного струму) [76, 83, 84].

Переважаючі в промисловості широко використовуються хімічні та електричні методи знесолення та зневоднення нафт, перед їх подальшою переробкою.

Промислові методи деемульгування, можна поділити на такі групи [85-87]:

1. хімічне деемульгування (застосовуються хімічні реагенти поверхнево активні речовини ( ПАР)) [84-87];
2. фізичне деемульгування, сюди входять: центрифугування, гравітаційне осідання, мембранна деемульсація та демульсифікація вібрацією [85-86];
3. біологічне деемульгування [84-87];
4. комбіновані методи [84-87].

Відносно новим методом є застосування мембранної технології для зневоднення. Автори [88] досліджували вплив поверхневих зарядів мембрани на деемульгування сирої нафти та стійкість до забруднення. Досліджено механізм деемульсації взаємодією мембрана – ПАР, але у випадку високов'язких нафт, даний метод, на жаль не ефективний.

Поєднання деемульгування ультразвуком та хімічних методів підвищує ефект зневоднення, особливо у випадку важких нафт [89-93]. Разом з тим,



застосування тільки фізичних методів, особливо у випадку зневоднення важкої нафти, без використання спеціальних реагентів – малоефективно.

Застосування спеціальних реагентів – деемульгаторів – знайшло широкого розповсюдження при зневодненні нафти. Як деемульгатори можуть використовуватися різні речовини: катіоноактивні, аніоноактивні та неіоногенні поверхнево-активні речовини.

Аніоноактивні ПАР – негативно заряджені поверхнево-активні іони, які у водних розчинах дисоціюють на аніони. До них відносять: лужні солі жирних кислот, алкілсульфати та алкіл – арілсульфонати. Також дані ПАР входять до складу миючих засобів.

Катіоноактивні ПАР – позитивно заряджені в цьому випадку поверхнево-активні іони, для прикладу це солі амінів, алкіл піридинових сполук.

Неіоногенні ПАР – вони є найбільш поширеними, що одержуються на основі оксидів алкіленів та продуктів їх модифікації. Вони розчинні у воді, але водночас не іонізуються. Для синтезу, вихідною сировиною слугують: органічні кислоти, спирти, феноли, меркаптани, аміни і аміді. У водних розчинах вищевведені ПАР утворюють гідрати [79].

Підвищення ефективності знесолення і зневоднення ВВН досягають шляхом попереднього розведення нафти та зменшення її в'язкості за допомогою розчинника та підбором ефективного деемульгатора [93]. Як розчинник на практиці використовують легку малов'язку нафту в кількості 30-70% (мас.) на сировину, або бензин, виділений з важкої в'язкої нафти, або бензин термічних процесів нафтопереробки, або конденсат газовий стабільний [94, 95].

Корозія – це фізико-хімічна або хімічна взаємодія між металом і середовищем, що спричиняє погіршення функціональних властивостей металу, середовища або технічної системи, котра входить до них.

В нафтопереробці можна виділити такі основні фактори корозії: тип металу, склад рідини, температура, швидкість протікання рідини, вміст газу та кислотність.

За характером корозійних руйнувань виділяють такі види корозії: рівномірну, контактну, виразкову, щілинну, вибірккову, міжкристалітну, корозію під напруженням, корозійне втомлення та ерозію.

За корозійним середовищем такі види корозії: газова; в рідинах неелектролітах; в рідинах електролітах; атмосферна; підземна (грунтова); блукаючими струмами - електрокорозія.

За механізмом взаємодії металу з середовищем існують такі корозії: хімічна корозія; електрохімічна корозія; біохімічна корозія, котра проходить під впливом мікроорганізмів; радіаційна корозія, що відбувається під дією радіоактивного випромінювання. [88, 96].

Застосування інгібіторів корозії є одним з найбільш важливих та широко розповсюджених методів боротьби з корозією. Порівняно з іншими методами, захист за допомогою інгібіторів значно уповільнює корозійне руйнування конструкцій при невеликих капітальних витратах, навіть тоді, коли ці конструкції та обладнання перебували тривалий час в експлуатації.

Відділена із нафти вода, характеризується високим вмістом солей та низьким вмістом вуглеводневої фази, що у свою чергу призводить до інтенсивної корозії трубопроводів-стоків та ємностей для відстоювання води.

Досвід боротьби з корозією показує, що використання інгібіторів є найбільш простим та відносно недорогим методом захисту технологічного обладнання.

Інгібітор корозії, введений в агресивне середовище, гальмує процес корозійного руйнування металів. Інгібітори корозії повинні відповідати наступним вимогам: забезпечувати визначений максимум захисної дії при досить малій концентрації; бути технологічними (не порушувати нормальний технологічний режим роботи установки, не погіршувати якість продуктів і роботу каталізаторів вторинних процесів); бути економічними; стійкими до окиснення і відновлення; не чинити токсичного впливу на обслуговуючий персонал, а також не створювати загрози забруднення навколишнього середовища.

На даний час, відома велика кількість інгібіторів корозії для захисту металів у вуглеводневих середовищах. В більшості вони є органічними сполуками різних класів, які містять гетероатоми: нітроген, сульфур, оксиген, фосфор, кремній [80, 81, 97]. Перспективним напрямком в цій галузі є використання рослинної сировини для створення нових інгібіторів корозії.

Використання натуральних матеріалів, як інгібіторів корозії є альтернативним варіантом хімічних речовин, які використовуються для захисту металів від корозії. Перевага цих матеріалів в тому, що вони не токсичні, схильні до біорозкладу, прийнятні за ціною, легкодоступні та екологічно чисті. Відомо, що у складі природних матеріалів містяться фітохімічні речовини (таніни, алкалоїди, амінокислоти, флавоноїди, феноли, сапоніни тощо) та функціональні групи, такі як  $-NH_2$ ,  $-NR_2$ ,  $-SR$  та  $-COOH$ , які забезпечують адсорбцію даних речовин на поверхні металу, тим самим створюючи захисну плівку.

Був проведений ряд досліджень по використанню природних матеріалів як інгібіторів корозії для захисту металів. Так, одним з методів пропонується застосування ізопропанольного шроту ріпаку, утвореного при його холодному віджимі [99]. Іншим автором пропонується застосування алкалоїдної екстрактної частини рослини *Trichodesma indicum* (Linn) [99]. У працях [100-106], досліджено позитивну антикорозійну дію різноманітних екстрактів: *Funtumia elastica*, *Piper guineense*, *Telferia occidentalis*, *Azadirachta indica*, *Hibiscus sabdariffa*, *Ocimum gratissimum*, *Chamaemelum-mixum*, *Nigella sativa*, *Wrightia tinctoria*, *Ipomoea triloba*, *Lupinus albus*, *Tridax procumbens* та *Chromolaena odorata*. Окрім того, як інгібітори корозії можуть використовуватись жири тваринного походження [107].

#### 1.4. Висновки до огляду літератури

На основі опрацювання аналізу літературних джерел встановлено, що переважна кількість високов'язких нафт зосереджена в багатьох країнах і континентах. Відомі такі нафти у Канаді, Венесуелі та Південній та Північній

Америці, а також на Близькому Сході. У Євразії більшість важких нафт, знаходиться у росії, Казахстані та Азербайджані.

Високов'язкі нафти мають невеликий вміст бензинових та дизельних фракцій але в них присутній значний вміст мазуту, який має високу температуру застигання, тому такі нафти не бажано переробляти у традиційній схемі нафтопереробного заводу. Проте вони є хорошою сировиною для одержання бітуму на відміну від класичних нафт. На сьогодні існує три способи видобутку ВН і природних бітумів: кар'єрний (відкритий), шахтний і свердловинний. Так під час процесу видобутку нафти зустрічаються з такими проблемами як, міжремонтний період свердловини та обладнання, котрий пов'язаний з розробленням надр. Тому через вміст в нафті парафінів і смолистих речовин, може вийти з ладу обладнання. З часом на деталях насосів і транспортувальних трубах ці речовини накопичуються, і як наслідок потрібні частіші ремонти і таким чином відбуваються простої.

Через високу густину, в'язкість, низький вміст водню, наявність смол та асфальтенів та достатньо великої кількості гетероатомних сполук, а також високого вмісту металів (нікелю, ванадію) процеси переробки ВВН є дуже серйозною проблемою через ці фізико-хімічні властивості.

Також існують проблеми переробки нафти, що пов'язані зі складністю її підготовки, а саме зневоднення та знесолення. Щоб підвищити ефективність зневоднення і знесолення високов'язкої нафти, шляхом попереднього розведення нафти та зменшення в'язкості цієї нафти додають розчинник та підбирають ефективний деемульгатор. Так само створюються проблеми боротьби з корозією обладнання, оскільки в нафті, яка поступає на переробку, містяться вода, механічні домішки, хлористі солі. Одним із найпоширеніших та важливих методів захисту від корозії є застосування інгібіторів. Як показує практика цей метод є найдешевшим та найпростішим. Інгібітор корозії, який вводять в агресивне середовище, гальмує процес корозійного руйнування металів.

Українським аналогом важких нафт є нафти Яблунівського родовища, що знаходяться в Полтавській області на відстані 17 км від міста Лохвиця в північно-західній частині приосьової зони Дніпровсько-Донецької западини в межах південного схилу Жданівської депресії. В літературі описано тільки основні характеристики цієї нафти, детально вона не вивчалась. Для вибору оптимального варіанту переробки нафт Яблунівського родовища необхідно спочатку вивчити її склад і властивості, використовуючи стандартні методики.

У зв'язку з цим необхідно вирішити такі наукові завдання:

- провести детальне дослідження нафт Яблунівського родовища та розділити її на окремі фракції для подальшого використання;
- вивчити склад та властивості світлих фракцій нафт Яблунівського родовища та запропонувати варіанти їх використання;
- визначити оптимальні умови зневоднення та знесолення нафт Яблунівського родовища з підібраними деемульгаторами;
- визначити антикорозійні властивості світлих фракцій з нафт Яблунівського родовища;
- вивчити склад та властивості залишку суміш нафт Яблунівського родовища;
- перевірити можливість отримання товарних дорожніх бітумів із залишку суміші нафт Яблунівського родовища вибір подальших процесів модифікування цього бітуму.

## РОЗДІЛ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТОВУВАНИХ РЕЧОВИН. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ

#### 2.1. Характеристика вихідних речовин та реагентів

Вихідною сировиною для проведення досліджень, було обрано вітчизняні нафти, що належать до східного нафтогазоносного району України.

На даний час нафта зі свердловин Яблунівського родовища, які експлуатуються фонтанним способом, а також за допомогою струминних насосів в обсязі близько 40 т/добу, проходить підготовку на Яблунівській УКПН. Для забезпечення видобутку високов'язкої нафти на Яблунівській УКПН технологічним процесом передбачено її розрідження конденсатом газовим стабільним Яблунівського ВПГ в кількості близько 40 т/добу.

Поточний стан розвіданості московських та башкирських відкладів Яблунівського родовища, де зосереджено більше 90 % всіх розвіданих запасів нафти характеризуються покладами високов'язкої нафти, а можливо і природнього бітуму, видобуток, яких традиційними методами малоефективний, а інколи (поклади московських відкладів) фактично неможливий, оскільки вони характеризуються проявом властивостей неньютонівських рідин. Варто зауважити, що пластові флюїди московських та башкирських відкладів можуть використовуватись, як високоякісна сировина для виготовлення дорожніх бітумів.

Для проведення досліджень, було взято нафти із 6-ти свердловин Яблунівського родовища:

- нафта свердловини №88- густина  $959 \text{ кг/м}^3$  за  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- нафта свердловини №94- густина  $969 \text{ кг/м}^3$  за  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- нафта свердловини №152- густина  $869 \text{ кг/м}^3$  за  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- нафта свердловини №153- густина  $870 \text{ кг/м}^3$  за  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- нафта свердловини №337- густина  $955 \text{ кг/м}^3$  за  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Для проведення аналізів та експериментів використовували наступні розчинники та вода:

- сольвент нафтовий;
- петролейний ефір згідно [108];
- реактивне паливо ТС-1 згідно [109];
- вода дистильована.

Також як розчинники було використано КГС Яблуніського та Ярівського ВПГ (відділення переробки газового конденсату) їх характеристика подана в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

## Характеристика КГС Яблуніського та Ярівського ВПГ

% відгону	Температура перегонки КГС з різних ВПГ, К	
	Яблуніське ВПГ(КГС-1)	Ярівське ВПГ(КГС-2)
п.к	45	56
10%	49	80
20%	51	92
30%	54	102
40%	57	111
50%	60	122
60%	66	139
70%	74	160
80%	81	210
90%	93	320
к.к	120 (99%)	350 (92%)
Густина, кг/м <sup>3</sup>	696	758
Показник заломлення, $n_D^{20}$	1,4015	1,4353

– Характеристика деемульгаторів

З метою порівняння ефективності деемульгаторів для зневоднення нафти, було взято відомі деемульгатори різних марок а саме: ПМ м.А, ПМ м.Б, ПМ - 1441 м.А, Дисольван.

Деемульгатори ПМ різних марок виробляються на ПАТ «ЗТОС «Барва»(Україна).

Деемульгатор ПМ м.А, ПМ м.Б – суміш блоккополімерів оксидів етилену і пропілену розчинених в метанолі і воді. (Згідно ТУ У 24.6-32257423-131:2007).

Деемульгатор ПМ-1441 м.Б - це блоккополімери оксидів етилену та пропілену розчинних в сольвенті і ізопропанолі. (Згідно ТУ У 73.1-22340203-034-2003).

Деемульгатори ПМ м.А, ПМ м.Б, ПМ-1441 м.А виробляються на ПАТ «ЗТОС «Барва»(Україна).

Деемульгатор «Диссольван», виробництво компанії Clariant (Швейцарія).

Деемульгатор «Диссольван- 3359» - суміш зшитих блоккополімерів оксидів етилену і пропілену і оксиетиленових смол в спиртах і ароматичних вуглеводнях.

Деемульгатор «Диссольван»- 3431» - зшитий блоккополімер оксидів етилену і пропілену розчинних в метанолі.

Деемульгатор «Диссольван»- 2830» - суміш неіоногенних ПАР розчинних в суміші метанолу і ксилолу.

Деемульгатор «Диссольван»- 4411» - суміш блоккополімерів оксидів етилену і пропілену розчинених в метанолі.

Характеристика деемульгаторів використаних для зневоднення ВН наведена в таблиці 2.2.



Таблиця 2.2

## Характеристика деемульгаторів

Деемульгатор	Показники				
	Зовнішній вигляд	В'язкість при 20°C, сСт	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Температура спалаху, °C	Розчинність
ПМ м.А	прозора або мутна рідина від безколірного до блідо-жовтого кольору	20	980	>100	в/р*
ПМ м.Б		30	985	>100	в/р
ПМ-1441 м.А		12	935	32	н/р*
Диссольван-4411		29	950	11	в/р
Диссольван-2830	прозора рідина від	64	940	11	н/р
Диссольван-3359	коричнева рідина	129	890	28	н/р
Диссольван-3431	жовтувата рідина	21	920	11	в/р
Диссольван-3431	жовтувата рідина	21	920	11	в/р

\* н/р – нафторозчинний, \* в/р – водорозчинний.

- Характеристика реагентів, використаних для приготування агресивних середовищ.

Дослідження інгібуючих властивостей речовин проводили у штучних корозійних середовищах, які готували з використанням наступних солей:

- магній хлористий;

- кальцій хлористий;
- натрій сірчаноокислий;
- амоній хлористий;
- натрій хлористий.

Показники якості використаних солей відповідали вимогам ДСТУ.

- Характеристика інгібітору корозії ДЕОЛ- 4242 м.Б.

Характеристика інгібітору корозії використаного для захисту від корозії нафтозаводського обладнання наведена в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Характеристика інгібітору корозії ДЕОЛ- 4241м.Б

Назва показника	Норма
Зовнішній вигляд за температури (20±5) °С	Однорідна рідина від світло – коричневого до коричневого кольору
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup> , не менше	840
Кінематична в'язкість за температури 20 °С, мм <sup>2</sup> /с, не менше	1,0
Змішування зі світлими нафтопродуктами (паливо ТС-1, для реактивних двигунів, бензин, сольвент)	Повне
Ступінь захисту , %, не менше	80
Температура застигання, °С, не вище	(- 25)

- Хімічний склад матеріалів, відносно яких визначалась захисна здатність інгібіторів.

Дослідження інгібуючої здатності речовин гравіметричним методом проводили з використанням металевої пластинки зі Ст 20. Хімічний склад сталі, що використовувався в дослідженнях поданий в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Хімічний склад сталі, яка використовувалась для досліджень інгібуючої здатності

Марка металу	Масова частка елементів, %									
	C	Mn	Si	Не більше						
				Cr	Ni	Cu	P	S	As	Al
Ст20	0,17-0,24	0,35-0,65	0,17-0,37	0,25	0,3	0,3	0,035	0,04	0,08	-

- Характеристика модифікатора – синтетичного воску Sasobit.

Синтетичний віск Sasobit представляє собою аліфатичний вуглеводень з довгим ланцюгом. Даний модифікатор виробляється компанією “Сасол Вокс” в Південній Африці з використанням технологічного процесу Фішера-Тропша. Температура плавлення Sasobit знаходиться у проміжку 85-115 °С. Sasobit є повністю розчинним у бітумі за температури вище 115 °С. Фізичні характеристики синтетичного воску Sasobit подані у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

Фізичні характеристики синтетичного воску Sasobit

Властивості	Розмірність	Значення та діапазон	Стандарт
Температура застигання	К	373	[110]
Пенетрація при 25 °С	0.1 мм	<1	[111]

## Продовження таблиці 2.5

Пенетрація при 65 °С	0.1 мм	7	[112]
В'язкість по Brookfield при 135 °С	Па·с	0,012	–
Запах	–	немає	–
Колір	–	Сірувато – білий до жовтуватого	–
Фізичний стан	–	Твердий, дрібні кульки	–

## 2.2.Методики аналізів та досліджень

## 2.2.1. Аналіз фізико-хімічних властивостей

Аналіз фізико-хімічних властивостей об'єктів досліджень здійснювали згідно стандартизованих методик:

- визначення густини згідно [113];
- визначення молекулярної маси згідно [114];
- визначення зовнішнього вигляду згідно [115];
- визначення кінематичної в'язкості згідно [116];
- визначення фракційного складу методом імітованої дистиляції згідно [117-119];
- визначення фракційного складу [120];
- визначення температури застигання згідно [122];
- визначення вмісту сірки згідно [122];
- визначення пенетрації згідно [123];
- визначення температури розм'якшеності бітумів згідно [124];
- визначення дуктильності бітумів згідно [125];
- визначення зчеплювання залишкового в'язучого з поверхнею щебеню згідно [126];

- визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря згідно [127];
- визначення вмісту води згідно [128];
- визначення вмісту хлористих солей [129];
- визначення показника заломлення визначала за допомогою рефрактометра [130];
- визначення молекулярної маси проводили криоскопічним методом в бензолі [131];
- визначення наявності водорозчинних кислот та лугів. [132];
- випробування на мідній пластинці [133];
- визначення фактичних смол [134].

### 2.2.2. Визначення вмісту металів у нафтах

Визначали за методикою Центру фізико-хімічних досліджень ПАТ «Укртатнафта», виробнича інструкція 26.012:2010 «Метод визначення вмісту металів в нафті та нафтопродуктів атомно-абсорбційним методом» (аналог ASTM D 4628, 5863, 5184 тощо) на атомно-абсорбційних спектрофотометрах ContrAA 700, AAS-1N та C-115.

Суть даного методу полягає в мінералізації наважки нафтопродукту при нагріванні з концентрованою сірчаною кислотою, з наступним спалюванням одержаного мінералізату в муфельній печі за температури 550 °С, розчиненням одержаної золи в суміші концентрованих нітрогенної та соляної кислот, в об'ємному співвідношенні 1:3 («царській горілці»), розчиненні залишку, одержаного після випаровування кислоти, в бідистильованій воді та вимірюванні інтенсивності випромінення резонансних ліній металів, що збуджуються в спектрі газо-повітряного (ацетилен-повітряного та ацетилен-закис нітрогенного) полум'я при введенні в нього аналізованих розчинів, що містять ці елементи.

2.2.3 Хімічний (елементний) склад нафти (з обов'язковим визначенням вуглецю, водню, кисню, сірки, азоту). Визначали за методикою Центру фізико-

хімічних досліджень ПАТ «Укртатнафта». Визначення вуглецю та водню проводили методом Лібиха-Прегля, який полягає в кількісному розкладі органічної речовини до вуглекислого газу та води, які потім визначають кількісно. Визначення вмісту вуглецю та водню проводять сумісно (з одної наважки) в установці, зображеній на рис.2.1.

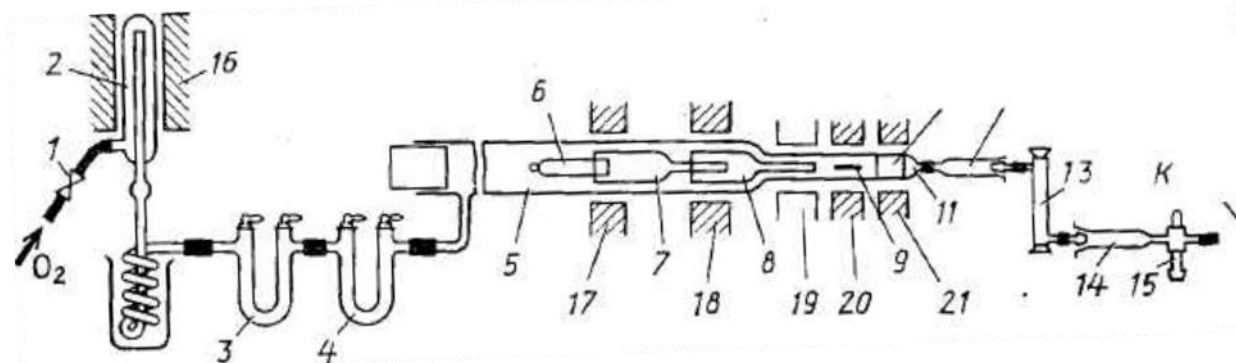


Рис.2.1. Загальний вигляд установки для визначення вуглецю і водню (ВО «Хімлаборприбор»):

1 - кран з нарізками для регулювання швидкості кисню; 2 - прилад для попереднього очищення кисню; 3 - U-подібна трубка з аскаритом; 4 - U-подібна трубка з ангідроном; 5 - трубка для спалення з розширенням (довжина широкої частини - 400 мм, вузької - 380-400 мм); 6 - контейнер для наважування; 7 - гільза нагріта; 8 - гільза охолоджена; 9 - зона доокиснення з платиновим контактом; 10 - посріблена пемза ( $\leq 575-600^{\circ}\text{C}$ ); 11 - подрібнений кварц або кварцове волокно; 12 - поглинаючий апарат з ангідроном; 13 - апарат для поглинання оксидів азоту; 14 - поглинаючий апарат з аскаритом; 15 - заключний апарат; 16 - піч СУОЛ-0,15.1,1 / 12М; 17 - роз'ємна піч СУОЛ-0,15.0,6 / УМР для нагріву зони спалення; 18 - піч СУОЛ-0,15.0,6 / 1 ІМР для нагріву поглиначи гетероелементів; 19 - охолодження льодом зона поглинання летких речовин; 20 - піч СУОЛ-0,15.0,6 / ПМР для нагріву зони доокиснення; 21 - піч СУОЛ-0,15.0,6 / 11М або 05.1,1 / 11М для нагріву срібла

Точно зважену наважку речовини (4-8 мг) поміщають в платиновий човник або кварцеву пробірку та спалюють в кварцовій трубці, через яку пропускають з постійною швидкістю кисень. Трубку («зону окиснення») нагрівають електричною піччю ( $800-900^{\circ}\text{C}$ ), а речовини зазвичай спалюють на газовому пальнику. За кварцовою трубкою розміщують апарати з поглиначами: для води – перхлорат магнію (ангідрон), для вуглекислого газу – гідроксид натрію на азбесті (аскарит). Кількість води та вуглекислого газу визначають за різницею

ваг до спалювання та після спалювання. Знаючи кількість поглинених води та вуглекислого газу, розраховують процентний вміст С та Н за формулами:

$$C = \frac{a \cdot 0,2727 \cdot 100}{g} \quad (2.1)$$

$$H = \frac{b \cdot 0,119 \cdot 100}{g} \quad (2.2)$$

де  $g$  – наважка речовини, мг;  $a$  – кількість знайденого  $CO_2$ , мг;  $b$  – кількість знайденої  $H_2O$ , мг; 0,2727 – фактор для  $C/CO_2$ , 0,119 – фактор для  $H/H_2O$

Визначення вмісту азоту проводили за методом Дюма-Прегля, що заснований на спалюванні органічної речовини, змішаної з оксидом міді, в атмосфері вуглекислого газу. Вуглекислий газ пропускають через спалювальну трубку (з кварца) перед аналізом (для витискання з неї повітря) та після спалювання речовини – для витіснення з трубки продуктів згорання: азоту, оксидів азоту, води та діоксиду вуглецю. Джерелом вуглекислого газу був газовий балон. Частина спалювальної трубки має постійне наповнення: шар оксиду міді, шар відновлювальної міді (для відновлення оксидів азоту до азоту), потім знову шар оксиду міді.

Установка для визначення азоту показана на рис. 2.2.

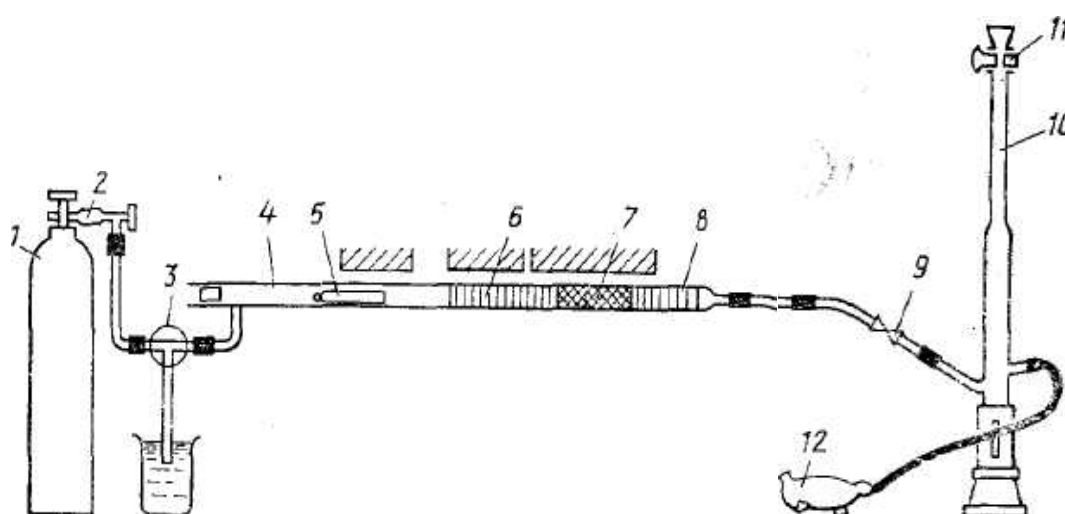


Рис. 2.2. Установка для визначення азоту за методом Дюма-Прегля

1 - балон з твердим CO<sub>2</sub>; 2 - вентиль тонкого регулювання; 3 - триходовий кран; 4 - кварцева трубка для спалювання довжиною не менше 500 мм; 5 - контейнер для наважування; 6, 8- оксид міді (дріт), довжина шару відповідно 100 і 70 мм; 7 - відновлена мідь (дріт), довжина шару 40-50 мм; 9 - кран з нарізками; 10 - азотометр, місткість градуйованої частини 1,5 або 2,5 мл, 11 - кран воронки азотометра; 12 - груша; 13, 14 - печі СУОЛ-0,15.0,6 / 1 IMP; 15 - піч СУОЛ-0.15.1.4 / 12MP

Джерело діоксиду вуглецю - балон з твердим CO<sub>2</sub>, місткістю 3-5 л, забезпечений замикаючим вентилям тонкого регулювання швидкості газу 2. На кожен літр об'єму вносять не більше 750 г подрібненого сухого льоду. Триходовий кран 5, включений між вентилям і трубкою для спалення, служить для грубого контролю швидкості газу протягом робочого дня по швидкості бульбашок, що виходять з відповідної трубки крана в воду. Потрібну швидкість газу - 20- 30 мл / хв - встановлюють на око, відкриваючи запірний і голчастий вентиля і пропускаючи газ через кран 3 в стакан з водою. Відповідність між числом бульбашок і проходять об'ємом газу за одиницю часу визначають для даної установки один раз за секундоміром за допомогою аспіратора. Після заповнення балона з нього випускають газ свистячим струменем 30 хв для звільнення від повітря. Потім приєднують азотометр безпосередньо до балона і, поступово відкриваючи кран 9, переконуються в появі мікробульбашок, які свідчать про достатню чистоту газу. Трубка для спалення 4 постійно приєднана до балону через кран 3. Вона виготовлена з добре проплавленого кварцу. При наповненні трубки її тримають вертикально, кожен реагент насипають невеликими порціями, ретельно ущільнюючи його постукуванням.

Аналіз проводять наступним чином, точно зважену наважку речовини (3-4 мг), змішану з порошкоподібним оксидом міді, поміщають у спалювальну трубку (рядом з постійним наповненням). Повітря з трубки витісняють вуглекислим газом до появи мікробульбашок в азотометрі, який заповнений 50%-ним розчином гідроксиду калію. Потім зону постійного заповнення нагрівають до 600-650 °С електричною піччю, а наважку спалюють при температурі 700-750 °С (в електричній печі або газовому пальнику).



Спалювання проводять в атмосфері вуглекислого газу при закритому крані на апараті Кіппа або балоні. Після спалювання продукти згорання повільно витісняють течією вуглекислого газу в азотометр зі швидкістю не більше одної бульбашки в секунду. Витіснення закінчують з появою мікробульбашок в азотометрі. Вміст азоту ( $x$ , %) знаходять за формулою:

$$X = \frac{m \cdot V \cdot 100}{g} \quad (2.3)$$

де  $m$  - маса 1 мл азоту при даних умовах, мг,  $V$  – об'єм азоту в азотометрі, мл,  $g$  - наважка речовини, мг.

#### 2.2.4. Визначення динамічної в'язкості.

Динамічну в'язкість визначали на віскозиметрі Rheomat-30 фірми Contraves AG (Швейцарія) Метод базується на визначенні динамічної (ефективної) в'язкості текучих матеріалів у діапазоні від 0,1 до  $4 \cdot 10^5$  Па·с. Суть методу полягає у реєстрації моменту опору обертанню внутрішнього конуса вимірювального пристрою з досліджуваним матеріалом при різних градієнтах швидкості деформації з наступним розрахунком напруження зсуву і динамічної (ефективної) в'язкості.

Прилад Rheomat 30 Contraves є ротаційним (обертотним) віскозиметром, який використовується для визначення в'язкості матеріалів в широкому діапазоні. Його відкрита концентрична система дозволяє здійснювати вимірювання шляхом занурення (імерсії). Вимірювальний конус і трубка жорстко зв'язані (зчеплені) між собою; вимірювальний блок приводиться в рух за допомогою двигуна постійного струму.

Прилади і матеріали: віскозиметр ротаційний Rheomat-30 фірми Contraves AG (Швейцарія) із використання адаптера ротаційного типу коаксіальними циліндрами (вимірювальний пристрій конус – плита) у діапазоні градієнту швидкостей від 0 до  $452 \text{ с}^{-1}$  (використовували вимірювальну систему SM409.484, що складається з циліндра  $\varnothing = 25$  мм і камери  $\varnothing_{\text{вв.}} = 23,8$  мм загальним об'ємом

40 см<sup>3</sup>) (ГОСТ 1929-87 «Нафтопродукти. Методи визначення динамічної в'язкості на ротаційному віскозиметрі»; циркуляційний термостат УН-8 фірми MLW (Німеччина), оснащений спеціальною протічною коміркою; діапазон робочих температур: 20-95 °С (термостатуюча рідина – вода демінералізована); контрольний термометр: термометр цифровий TFA LT-101; вага електронна лабораторна LT1000-B; шпатель металевий; розчинник (ізопропіловий спирт, уайт-спірит, бензин тощо).

Порядок виконання роботи: всі деталі вимірювального пристрою (конус – плита) для вимірювання в'язкості промивають розчинником, просушують і збирають. Після цього заповнюють його досліджуваним матеріалом. Включають двигун і проводять перемішування матеріалу протягом 10 хв. при вибраній швидкості обертання, при цьому рукоятка перемикачів діапазонів вимірювання повинна бути встановлена в положенні II. Після цього вимірюють кут обертання ( $\alpha$ ) внутрішнього конуса вимірювального пристрою з досліджуваним матеріалом при градієнтах швидкості деформації, у вказаній таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

## Градієнти швидкості

Вимірювальна система		45	25	14	8
$\tau_{\text{геп}} \%$ (МПа)		192,1	1120	6378	34152
Рівень швидкості	$D_{\text{геп}} \text{ (с}^{-1}\text{)}$	$\eta_{\text{геп}} \text{ (МПа}\cdot\text{с)}$			
1	0,0615	3124	18211	103707	555805
2	0,0835	2301	13413	76383	409365
3	0,1135	1693	9868	56194	301163
4	0,154	1247	7273	41416	221961
5	0,210	915	5333	30371	162771
6	0,285	674	3930	22379	119937
7	0,387	496	2894	16481	88326
8	0,527	365	2125	12103	64862
9	0,717	268	1562	8895	47674
10	0,973	197	1151	6555	35131
11	1,32	146	848	4832	25896
12	1,80	107	622	3543	18990

## Продовження таблиці 2.6

13	2,45	78,4	457	2603	13952
14	3,32	57,9	337	1921	10296
15	4,52	42,5	248	1411	7562
16	6,15	31,2	182	1037	5558
17	8,35	23,0	134	764	4094
18	11,35	16,9	98,7	562	3012
19	15,4	12,5	72,7	414	2220
20	21,0	9,15	53,3	304	1628
21	28,5	6,74	39,3	224	1199
22	38,7	4,96	28,9	165	883
23	52,7	3,65	21,3	121	649
24	71,7	2,68	15,6	89,0	477
25	97,3	1,97	11,3	65,5	351
26	132	1,46	8,48	48,3	259
27	180	1,07	6,22	35,4	190
28	245	0,78	4,57	26,0	140
29	332	0,579	3,37	19,2	103
30	452	0,425	2,48	14,1	75,6

Результат вимірювання кута ( $\alpha$ ) регулюють на блоці вимірювання через 1 хв. після вмикання відповідної швидкості обертання. За результат приймають середнє арифметичне значення результатів двох послідовних визначень.

Динамічну (ефективну) в'язкість ( $\eta$ ) визначають за формулою:

$$\eta = \eta_{\text{гер}} \cdot \alpha, \quad (\text{Па}\cdot\text{с})(2.4)$$

де:  $\eta_{\text{гер}}$  – в'язкість (за табл. 2.1), яка відповідає положенню перемикача приладу при напруженні зсуву для відповідної вимірювальної системи, Па·с;

$\alpha$  – показ на шкалі приладу, %.

Напруження зсуву ( $\tau$ ) визначають зі співвідношення:

$$\tau = \eta \cdot D_{\text{гер}}, \quad (\text{Па}) (2.5)$$

де:  $D_{\text{гер}}$  – швидкість зсуву (за табл.), яка відповідає положенню перемикача приладу при напруженні зсуву для відповідної вимірювальної системи, с<sup>-1</sup>.

### 2.3. Методики експериментів

2.3.1. Визначення корозійної активності вуглеводневих фракцій одержаних з важких нафт.

Корозійну активність інгібітору визначали гравіметричним методом згідно з [135]. Установку для визначення антикорозійної здатності інгібіторів гравіметричним методом наведено на рис 2.3. Визначення проводили на металічних пластинках зі сталі марки Ст 20, температуру процесу регулювали та підтримували в заданих межах нагрівальним елементом магнітної мішалки та контактним термометром. Інтенсивність перемішування регулювали зміною швидкості обертання магнітної мішалки. Як агресивне середовище використовували бензинову та дизельну фракції досліджуваних нафт. Як другу фазу використовували реактивне паливо у співвідношенні до фракцій досліджуваних нафт фази 9:1. В суміші витримували пластинку, виготовлену зі сталі марки Ст20, в агресивному середовищі 3 год за температури  $60 \pm 2$  °С. Витрата інгібіторів корозії становила 10 - 20 г/т.

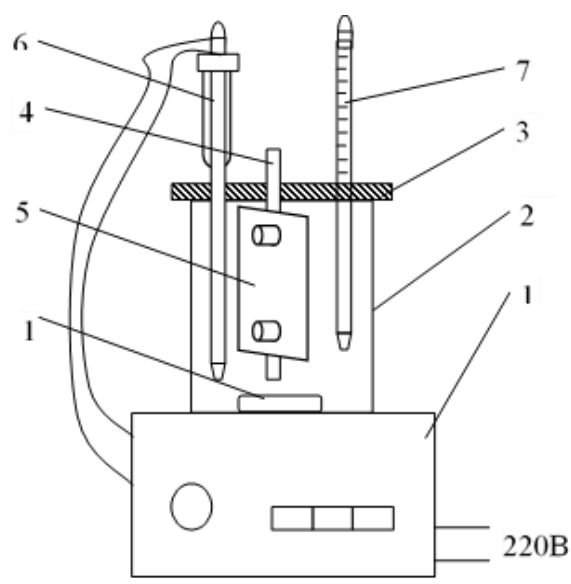


Рис. 2.3. Установка з дослідження антикорозійної здатності гравіметричним методом:

1 – мішалка магнітна; 2 – хімічна склянка; 3 – кришка тефлонова; 4 – скляний стержень; 5 – металева пластинка; 6 – контактний термометр, 7 – термометр

Швидкість корозії  $V$  (г/(м<sup>2</sup>·год)) – це відношення втрати маси пластинки внаслідок корозії до площі поверхні пластинки що відбувається за певний проміжок часу:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (2.6),$$

де  $\Delta m$  – зменшення маси металічної пластинки внаслідок проходження корозії, г;

$\tau$  – час проходження дослід, год;

$S$  – площа поверхні досліджуваної пластинки, [м<sup>2</sup>]:

Кількісна оцінка дії інгібітору (при певній концентрації) на швидкість корозійного процесу характеризується коефіцієнтом інгібування  $\gamma$  або захисною дією  $Z$ .

Захисна дія  $Z$  – це відношення різниці швидкостей корозії металу в середовищі де немає інгібітору і з ним, до швидкості корозії металу вже в агресивному середовищі та без додавання інгібітору:

$$Z = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100 \quad (2.7)$$

де  $V_0$  – швидкості корозії металу в агресивному середовищі;

$V$  – швидкості корозії металу після введення інгібітору.

Швидкість корозії вираховували за формулою (2.8):

$$V_r = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \quad (\text{г/м}^2 \cdot \text{год}^1) \quad (2.8)$$

де  $m_1$  – маса зразка до випробування, г;  $m_2$  – маса зразка після випробування, г;  
 $S$  – площа поверхні зразка, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – тривалість випробування, год.

### 2.3.2. Методика проведення зневоднення емульсій.

Зразок натфтової емульсії об'ємом 200 мл завантажують в екстрактор, котрий обладнаний водяною сорочкою. За допомогою термостата в екстракторі підтримується задана температура. Екстрактори обладнані механічними

мішалками, частоту обертання яких можна регулювати зміною напруги, що подається на електродвигун, за допомогою лабораторних трансформаторів.

Проби емульсії витримують при заданій температурі протягом 15 хв. Потім мікропіпеткою подають потрібну кількість деемульгатора. Зразки даних емульсій після додавання деемульгатора перемішують мішалками протягом 5 хв.

Усі досліди виконувались за підвищених температур, що залежить від умов досліду. Після перемішування емульсію залишають відстоюватися заданий період часу. Кількість деемульгатора, що додавали в емульсію – залежно від поставлених умов. Воду, що виділилась під час відстоювання емульсії, відділяли та заміряли об'єм. Для перевірки балансу по воді визначали залишковий вміст води в емульсії. Для кожної проби проводилось не менше трьох паралельних визначень, за істинне значення приймали середнє арифметичне. У випадках розходжень отриманих результатів більше 5 % паралельні дослідження повторювались.

Зневоднення проб з додаванням різних деемульгаторів проводили за температур 50, 60, 70 °С. Кількість деемульгатора становила 2 мл на 100 мл проби нафти. Деемульгатори додавали у вигляді 5%-ного розчину у відповідному розчиннику (у воді, якщо деемульгатор водорозчинний та у сольвенті, якщо – нафторозчинний), час відстоювання – 4 год, за результатами досліджень обрали деемульгатори з найбільшим ступенем зневоднення.

Для зменшення в'язкості нафт та покращення ступеня зневоднення до проб додавали легкий або важкий газовий конденсат в кількості 30 % мас. Зміну в'язкості одержаних проб визначено залежно від температури.

До кожної проби додавали деемульгатори, які показали найвищий ступінь зневоднення в попередніх дослідженнях. Кількість розчину деемульгаторів становила 0,2; 0,5; 1 та 2 мл на 100 мл проби нафти. На основі одержаних результатів з 7 випробуваних деемульгаторів вибрали найбільш ефективний. Час відстоювання та температурні межі було вибрано на основі попередніх досліджень.

### 2.3.3. Одержання модифікованих бітумів.

Бітум у заданій кількості завантажували у циліндричну ємність та нагрівали із перемішуванням до необхідної температури процесу модифікування – 180 °С. Після досягнення заданої температури процесу, у бітум вводили модифікатор – синтетичний віск Sasobit у кількості 3% мас. на сировину, тривалість процесу становить 3 год.

### 2.3.4. Визначення показника зчеплення бітумів із кам'яним матеріалом.

Для визначення показника зчеплення бітумів із кам'яним матеріалом використовували фракцію щебеню 20/40 мм, відібраного на Новоград-Волинському каменедробильному заводі (ТОВ «Труд»), згідно [136].

### 2.3.5. Визначення індексу пенетрації згідно [137]:

$$\text{Індекс пенетрації} = \frac{20 \cdot SP + 500 \cdot \lg P_{25} - 1952}{SP - 50 \cdot \lg P_{25} + 120} \quad (2.9)$$

де  $SP$  – температура розм'якшення (°С);  $P_{25}$  – проникнення при 25 °С (0,1 мм).

2.3.6. Інтервал пластичності визначали як алгебраїчну суму точки розм'якшення і точки руйнування бітуму:

$$\text{Інтервал пластичності} = SP - F \quad (2.10)$$

де  $SP$  – температура розм'якшення (°С);  $F$  – температура крижкості за Фраасом (°С).

### 2.3.7. Визначення групового вуглеводневого складу бітумів.

Деасфальтизації підлягають залишки отримані після лабораторної розгонки нафти. В конічну колбу об'ємом 1000 см<sup>3</sup> поміщають 65 г. продукту, нагрівають до 80 °С та при перемішуванні поступово доливають 10-ти кратну кількість гексанового розчинника марки П-1-63/75, після повного розчинення наважки залишаєм розчин не менше ніж на 12 годин для виділення асфальтенів.

Асфальтени, що випали, відфільтровують через попередньо зважений фільтрувальний папір. Осад промивають гексановим розчинником, приливаючи порції по 100 см<sup>3</sup> для більш повного видалення деасфальтизованого осаду (деасфальтизату) і більш повного вилучення оливи. Кількість розчинника для промивки асфальтенів рівно 1:15 на початкову наважку. Промитий осад переносять у зважений стакан і сушать в сушильній шафі до постійної маси.

Отриманий фільтрат збирають у зважену круглодонну колбу, відганяють в струмі вуглекислого газу. Деасфальтизат досушують в сушильній шафі до постійної маси при температурі 120 °С.

Складають матеріальний баланс і розраховують вихід деасфальтизату і асфальтенів у відсотках масових знаходять за формулами:

$$\% \text{ вихід деасфальтизату} = \frac{m_{\text{деасф.}} \cdot 100}{m_{\text{почат.}}}$$

$$\% \text{ вихід асфальтенів} = \frac{m_{\text{асфальт.}} \cdot 100}{m_{\text{почат.}}}$$

$$\% \text{ вихід} = \frac{(m_{\text{деасф.}} + m_{\text{асфальт.}}) \cdot 100}{m_{\text{почат.}}}, \text{ де}$$

$m_{\text{деасф.}}$  – маса деасфальтизата, г.;  $m_{\text{асфальт.}}$  – маса асфальтенів, г.;  $m_{\text{почат.}}$  – маса продукту, взятого для деасфальтизації, г.

Адсорбційний метод визначення групового складу бітумів не стандартизовано. Як адсорбенти використовували силікагель марки АСК із розміром зерен 0.2-0.6 мм. Розподіл бітуму на фракції проводили у колонці довжиною 2500 мм діаметром 35 мм. У колонку завантажували 800 г силікагелю, попередньо висушеного при 473 К протягом 6 годин у сушильній шафі. Вагове співвідношення продукту та силікагелю 1:8. Наважку бітуму дворазово розбавляли ізооктаном. Фракції вуглеводнів послідовно вимивали ізооктаном, сумішшю ізооктану з бензолом (4:1, 1:1, 1:9) та чистим бензолом. Смолисті речовини десорбували із силікагелю спирто-бензольною сумішшю 1:1. Весь процес розділення проводили за підвищених температур.

Після відгону розчинника в потоці азоту отримані елюенти змішували з метою отримання парафіно-нафтонових та ароматичних груп вуглеводнів. Була прийнята схема групування вуглеводнів, за якою бітум ділили на парафіно-



нафтові, три ароматичні фракції та смолисті речовини за показником заломлення, який визначався для кожного елюента на рефрактометрі. Відповідно, до парафіно-нафтових віднесено вуглеводні з показником заломлення  $n_{20}^D$  до 1,49. Ароматичні вуглеводні поділені на три групи за показником заломлення: перша від  $n_{20}^d = 1,49$  до  $n_{20}^d = 1,53$ , друга - від  $n_{20}^d = 1,53$  до  $n_{20}^d = 1,55$  і третя - четверта - з  $n_{20}^d$  вище 1,55. До смолисто асфальтенових речовин було віднесено решту елюентів, які за показником заломлення, не відносились до двох вищеописаних груп вуглеводнів.

### 2.3.8. Структурно-груповий склад бензинових та дизельних фракцій.

Визначали хроматографічним методом на газовому хроматографі Agilent-6890 з полум'яно-іонізаційним детектором, а також методом хромато-мас-спектрометрії на мас-спектрометрі LKB-2091 згідно: груповий склад, % мас. (Парафінові, ароматичні, нафтові) ДСТУ 8388:2015; Масова частка, % (-моно - біциклічні ароматичні вуглеводні) ДСТУ EN 12916:2006.

Додатково дизельні фракції були досліджені на спектрофотометрі Cary-50 згідно з виробничою інструкцією ПІ 26.004. Визначення ароматичних вуглеводнів по групах середніх дистилатах проводили методом УФ-спектроскопії.

## РОЗДІЛ 3

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОВ'ЯЗКИХ НАФТ

На сьогоднішній день, у зв'язку з неухильним виснаженням запасів легких, малов'язких нафт, все більшого значення набуває необхідність введення в розробку родовищ важковидобувних запасів, таких як високов'язкі нафти і природні бітуми.

В Україні є всі геологічні передумови для накопичення великих промислових скупчень важких сортів нафти і бітумів. Найперспективніші родовища є на крайньому північному заході ДДЗ. Цілий ряд покладів важких нафт знайдено на нафтових і газоконденсатних родовищах Дніпровсько-Донецької западини в Полтавській області біля м. Лохвиця [138]. Під час підрахунку запасів вони не враховувалися, хоча серед них є й великі скупчення. Як приклад можна навести одне з найбільших — Яблунівське газоконденсатне родовище.

Видобуті ВВН Яблунівського родовища, як правило, характеризуються високою концентрацією металів і сірчистих сполук, високими значеннями густини і в'язкості, мають підвищену коксівність [5], зумовленими великим вмістом асфальтенів і смол.

Відомо, що запаси нафт московських та башкирських відкладів Яблунівського родовища складають близько 50 млн т., де зібрано більше 90 % всіх розвіданих запасів родовища [138].

#### 3.1. Вивчення фізико-хімічних властивостей високов'язкої нафти Яблунівського родовища

Вище подана інформація свідчить про те, що дані поклади містять високов'язку нафту, а можливо і бітум, тому вилучення яких традиційними методами буде малоефективне. Незважаючи на тривалий час розробки покладів

нафт башкирських і московських відкладів, ступінь їх геологічної вивченості залишається низьким. Тому гостро стоїть питання проведення спеціальних досліджень з метою, що визначає напрямки переробки вуглеводневої сировини, з одержанням товарної продукції.

Відповідно, з метою розробки необхідного комплексу досліджень нафт московського та башкирських відкладів, а також розроблення шляхів їх раціональної переробки було обрано нафти Яблунівського родовища, які були одержані із свердловин № 88, №94, №152, №153, №337.

Проби нафт свердловин № 88, №94, №337 були відібрані під час зупинки свердловин на профілактичний ремонт. Оскільки дана робота була досліджена в рамках угоди з Укргазвидобування, для них було важливо мати повну характеристику нафт без розчинника. А так як нафти свердловин №152, №153 більш легкі, можливості одержання цих нафт без розчинника, не було.

Саме ці свердловини, репрезентують в об'ємі різні якості нафт Яблунівського родовища. Якщо взяти в комплексі ці свердловини, то це буде середня характеристика родовища.

### 3.1.1. Фізико-хімічні властивості нафт

Для вивчення фізико-хімічних властивостей нафт Яблунівського родовища використовували стандартизовані методики які описані в підрозділі 2.2. та представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Фізико-хімічні властивості нафт Яблунівського родовища

Властивість	Одиниці виміру	Показник				
		Св. №88	Св. №94	Св. №337	Св. №152	Св. №153
Колір	-	чорний				
Коксивність	%	10,14	10,61	7,07	6,82	6,24

Продовження таблиці 3.1

Густина при 20 °С, з розчинником без розчинника	кг/м <sup>3</sup>	- 975	- 985	- 970	869** 953	870** 936
Радіоактивність	мкЗВ/ год	0,014	0,021	0,025	0,019	0,015
Вміст води	%	5,0	25,0	5,5	0,2	5,2
Вміст хлористих солей	мг/дм <sup>3</sup>	2890	5400	7351	320	1320
Вміст сірчаноокислотних смол	%об.	17,8	24,5	15,9	32,1	33,6
Температура застигання	°С	+17	+44	+9	+2	-10
Температура застигання з розчинником**	°С	-12	+10	-10	-20	-20
Молекулярна маса*	-	256	294	242	245	236

\*молекулярна маса більшості українських нафт, знаходиться в межах 190-220 г/моль;

\*\* вміст розчинника – 25-30 % мас.

Згідно одержаних результатів, що подані в таблиці 3.1. бачимо, що коксівність досліджуваних нафт взятих із 5-ти свердловин Яблунівського родовища є високою та змінюється в межах від 6,24 % до 10,61%. Відомо, що коксівність характеризує здатність нафтопродукту утворювати кокс під час нагрівання до високої температури без доступу кисню, що є показником якості сировини для установок коксування та виробництва технічного вуглецю.

Температура застигання досліджуваних нафт теж є високою і знаходиться в межах від -10 до +44°С, що в свою чергу свідчить про наявність в їх складі високого вмісту асфальто-смолистих речовин (АСР). Як наслідок, це може викликати труднощі з подальшим транспортуванням нафт до місця переробки, особливо в період низьких температур та потребуватиме застосування додаткових заходів для її зниження.

Вміст води (від 0,2 до 25 %) та хлористих солей (від 320 до 2890 мг/дм<sup>3</sup>) є надзвичайно високими, оскільки дані нафти, ще не проходили процеси зневоднення та знесолення, які є важливими підготовчими процесами перед її подальшою переробкою на заводі. Варто зауважити, що через високий вміст АСР, а також високий вміст води у досліджуваних нафтах, процес їх зневоднення буде надзвичайно складним.

### 3.1.2. Густина високов'язкої нафти св.88,94,337.

Густина найбільш високов'язких нафти в інтервалі температур від 20 °С до 110 °С з кроком 10 °С визначена згідно стандартизованої методики, що описана в розділі 2.2. та представлена в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Густина високов'язких нафт св. 88, 94, 337 в залежності від температури

Температура, °С	Густина, кг/м <sup>3</sup>		
	Св.88	Св.94	Св.337
20	975,00	985	970,0
30	969,59	979,59	964,59
40	964,18	974,18	959,18
50	958,77	968,77	953,77
60	953,36	963,36	948,36
70	947,95	957,95	942,95
80	942,54	952,54	937,54
90	937,13	947,13	932,13
100	931,72	941,72	926,72
110	926,31	936,31	921,31

На основі аналізу одержаних результатів з таблиці 3.2. встановлено, що нафти із свердловин № 88, 94, 337 по значенню густини можна охарактеризувати як дуже важкі (густина при 50 °С – 953-969 кг/м<sup>3</sup>). При збільшенні температури від 20 до 110 °С густина нафт взятих свердловин № 88, 94, 337 знижується на 50 пунктів. Також варто зауважити, що під час видобутку ВВН Яблунівського родовища використовувалось закачування розчинника в пласт, тому нафти

свердловин №152 та №153 містять розчинник, що в подальшому при фракційній розгонці нафт повністю відганяється до 110 °С (густина при 20 °С з розчинником – 869-870 кг/м<sup>3</sup>, без розчинника 953-936 кг/м<sup>3</sup>).

### 3.1.3. Визначення фракційного складу нафт свердловин № 88, № 94, № 337, №152, № 153

Важливою характеристикою нафт при встановленні схеми їх переробки і застосування нафтопродуктів є їх фракційний склад. Результати проведеної розгонки найбільш важких нафт взятих із свердловин № 88, № 94, № 337 методом імітованої дистиляції було визначено згідно стандартизованої методики описаної в розділі 2.2 та подано в табл.3.3

Таблиця 3.3

#### Фракційний склад методом імітованої дистиляції св.№ 88,94,337

Фракційний склад	Показник температури, °С		
	Св. 88	Св.94	Св.337
Т-ра п.к	230	230	225
10 %	280	280	275
15 %	316	314	314
20 %	352	347	350
25 %	385	379	386
30 %	423	404	424
35 %	447	426	449
40 %	486	449	490
45 %	524	493	527
50 %	-	536	-
Т-ра к.к	540	540	540
Вихід до 69 °С,%	0,2	0,2	0,2
Вихід до 200°С,%	3,0	3,0	3,0
Вихід до360°С,%	21,0	22,0	21,0
Вихід до 500°С,%	58,0	54,0	58,0
Вихід до 540 °С,%	46,6	50,3	46,1

Визначення фракційного складу нафт свердловин №152, №153 згідно методики, що описані в розділі 2.2 та наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4.

## Фракційний склад нафт св.№152,153

Фракційний склад, %	Температура відгону, °С	
	Свердловина 152	Свердловина 153
П.к., °С	49	56
10	67	73
20	82	87
30	107	108
40	229	162
50	305	285
60	332	315
68	340	330

Аналіз фракційного складу показав, що властивості досліджуваних важких нафт свердловин №88, №94, №337 – аномальні, в яких практично відсутні бензинові фракції, а початок їх кипіння становить 225-230 °С. Вміст фракцій дизельного палива становить всього 20 %. Вміст фракцій, які википають при температурі більше 500 °С становить 54-58 %. Також фракційна розгонка показала, що в нафтах свердловин №152 та №153 вміст розчинника та бензинових фракцій становить близько 30 %. Бензинові фракції у всіх досліджених нафтах містяться у невеликих кількостях. Вихід дизельних фракцій становить близько 40 %.

Відповідно ускладнюється процес ректифікації з більш глибоким відбором дистилатів. Для виділення з даних зразків вузьких фракцій необхідно спеціалізоване обладнання, яке б забезпечувало жорсткий режим розгонки: більш глибокий вакуум в системі та високу температуру в кубі.

Аналізуючи дані, представлені на рис. 3.1 та в табл. 3.3, 3.4, можна з високим ступенем достовірності сказати, що по класифікації за фізико-

хімічними характеристиками нафти Яблунівського родовища дуже важкі, нафти свердловин №88, №94, №337 з низьким вмістом світлих фракцій (<25 %). Враховуючи густину і фракційний склад нафти у фракціях, які википають до 350 °С, в цих фракціях можуть бути присутні алкани від тридекану ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-CH}_3$ ) до генайкозану ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{19}\text{-CH}_3$ ), у мазутах від доказану ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-CH}_3$ ) до пентатриаконтану  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{33}\text{-CH}_3$ , циклоалкани від пентациклогексану і вище, ацени у фракції до 350 °С типу аценафтенів, флуоренів, антраценів, фенатренів, а у фракціях >350 °С – пірени, хризени, 1,2 –бензантрацен, 3,4-бензфенантрацен. Оскільки в нафтах св.88,94,337 значний вміст фракцій, які википають до 540 °С, вміст біциклічних, трициклічних і поліциклічних вуглеводнів суттєвий. Таке припущення зроблено на основі даних розгонки і довідкових даних по температурах кипіння індивідуальних вуглеводнів [139].

Враховуючи, що всі фракції св. №88, №94, №337, №152, №153 википають вище 300 °С, меркаптани в нафтах відсутні, сульфідні сполуки можуть бути представлені діарилсульфідами, тіацикланами і арілтіалканами. У більш високо киплячих фракціях в основному містяться циклоалкілпохідні бензо- і дібензотіофена. Азотисті сполуки можуть бути представлені акридінами, індолами, карбазолами.

#### 3.1.4. Хімічний (елементний) склад нафти.

Хімічний (елементний) склад нафти було визначено згідно стандартизованої методики описаної в підрозділі 2.2.3 та поданий в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5.

Елементний склад нафт

№ свердловини	Вміст речовини, % мас.				
	карбон	водень	кисень	азот	сірка
Свердловина №88	83,2	11,9	1,0	1, 1	2,8
Свердловина №94	82,5	12,3	1,1	1,2	2,9
Свердловина №337	82,9	12,3	0,9	0,8	3,1
Свердловина №152	85,07	11,12	0,57	1,28	1,96
Свердловина №153	85,22	11,45	0,55	1,10	1,68



Згідно отриманих результатів, що подані в таблиці 3.5 в досліджуваних нафтах Яблунівського родовища кількість вуглецю становить 82,5-85,22 % мас. також ці нафти багаті на кисень. Зазвичай, азотисті сполуки містяться в нафтах у відносно малих кількостях - близько десятих і навіть сотих часток відсотка. Підвищений вміст азоту властивий важким смолистим нафтам, якими є досліджувані нафти. Вміст азоту в нафті становить інтерес головним чином через його шкідливу дію на каталізatori риформінгу і крекінгу, на які направляють нафтові фракції. Сірка є найпоширенішим з гетероатомів в нафті і нафтопродуктах. Її вміст в нафтах становить від сотих часток відсотка (бакинські, туркменські, сахалінські нафти) до 5-6% (нафти Урало-Поволжя та Сибіру), рідше до 14% (родовище Пойнт, США). У нафтах Яблунівського родовища вміст сірки становить 1,7 -3,1 %, Визначення сірки в нафті і її видалення має велике значення, оскільки сірчисті сполуки негативно впливають на якість нафтопродуктів, отруюють дорогі каталізatori нафтопереробки, при згорянні забруднюють довкілля, викликають корозію обладнання.

### 3.1.5. Встановлення вмісту металів в нафті Яблунівського родовища, свердловин №88, №94, №337, №152, №153.

Вміст металів у досліджуваних нафтах Яблунівського родовища подано в таблиці 3.6. та виконано згідно стандартизованої методики, що описана в підрозділі 2.2.2.

Таблиця 3.6

#### Вміст металів в нафті

Метал	Вміст, мг/кг				
	Св.№88	Св.№94	Св.№337	Св. №152	Св.№153
Залізо	21,26	291,67	7,21	8	8
Цинк	1,37	42,86	1,53	0,91	0,63
Нікель	52,94	81,42	61,78	44,82	34,16
Ванадій	112,21	180,3	140,84	67,61	52,35

Продовження таблиці 3.6

Ванадій/нікель	2,12	2,21	2,78	-	-
Хром	0,08	0,21	0,23	0,2	0,19
Кальцій	7,45	10,11	12,21	9,10	8,91
Кобальт	0,61	1,87	0,74	-	-
Молибден	0,19	0,31	0,29	0,45	0,46
Мідь	0,11	0,60	0,24	11,5	10,9

При дослідженні елементного складу нафт особливу увагу звертали на вміст ванадію в нафтах, оскільки в останній час спостерігається значне збільшення попиту на ванадій. Окрім того, ванадій і нікель, присутні в нафті св. № 88, 94, 337, негативно впливають на каталізатори, які використовуються при її переробці, що створює великі труднощі при реалізації процесів крекінгу тощо. При спалюванні мазутів утворюється оксид ванадію, який сильно кородує паливну апаратуру і отрує навколишнє середовище. Ванадій в нафтах міститься у вигляді ванаділпорфіринів. Кількість ванадію пов'язують з сірчистими сполуками нафти, оскільки він сприяє відновленню сульфатів до сірководню і вільної сірки.

Водночас з досліджень бачимо, що в св. №152, №153 кількість ванадію складає 67,6-52,3 мг/кг, що є відносно невеликою кількістю. Встановлено, що нафти Яблунівського родовища відносяться до ванадієвого типу нафт, оскільки співвідношення  $V/Ni > 1$ . Така нафта має промислову цінність для видобутку з неї ванадію. Ресурсний потенціал важких ванадієвих нафт може стати надійним джерелом підтримки необхідних країні об'ємів видобутку та переробки нафт, цінних попутних компонентів та нових продуктів на їх основі.

У відносно невеликих концентраціях в нафтах свердловин №152 та №153 присутнє залізо, менше 0,8 мг/кг, а у св. №88 заліза - 21,26 мг/кг, св. № 94- 291,67 мг/кг, св. №337 - 7,21 мг/кг. При перегонці залізо розподіляється у всьому інтервалі температур кипіння фракцій. Природа його сполук вивчена мало,

передбачається, що Fe також знаходиться в вигляді порфіринових комплексів. На частку лужних і лужно-земельних металів (натрію, калію, магнію, кальцію) в нафтах припадає зазвичай від  $10^{-3}$  до  $10^{-4}\%$ . Ці елементи є складовою частиною пластових вод. Навіть найретельніша підготовка нафти не призведе до повного очищення від цих мікродомішок. Дослідження показують, що всі лужні і лужноземельні метали перебувають у вигляді солей нафтових кислот, фенолятів, тіофенолятів, і зустрічаються у всіх фракціях [140]. З лужноземельних металів, виявлених в досліджуваних нафтах, найбільша частка припадає на кальцій (решта не наведено в таблиці 3.6.). Його кількість в досліджуваних нафтах становить від 7,45 до приблизно 17 мг/кг .

### 3.1.6. Кінематична в'язкість нафт Яблунівського родовища.

За величиною в'язкості визначають і розраховують наступні технологічні параметри: рухливість нафти в пласті при її видобутку, швидкість фільтрації в пласті, тип витісняючого агента, потужність насоса, який викачує, умови транспортування по нафтопроводу та ін. Знаючи в'язкість нафти, можна грубо оцінювати її склад. Основна закономірність - це збільшення в'язкості зі зростанням молекулярної маси фракцій. Чим нафта важча, тим, відповідно, більше в її складі важких фракцій, і тим вище її в'язкість. Таким чином, високов'язка нафта містить в своєму складі велику кількість асфальтосмолистих вуглеводнів, що робить переробку такої нафти більш трудомісткою.

Залежність в'язкості нафти від температури є дуже важливою характеристикою як в технології переробки нафти (перекачування, теплообмін, відстій тощо), так і при застосуванні товарних нафтопродуктів (злив, перекачування, фільтрування, змащення тертьових поверхонь тощо). В роботі визначали кінематичну в'язкість нафт за атмосферного тиску та зниженні температури від 95 до 20°C ( рис. 3.1).

Кінематична в'язкість нафт св.№88, св.№94, св.№337 за атмосферного тиску та зниження температури подана в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7.

Кінематична в'язкість нафти при атмосферному тиску та зниженні температури

Температура, °C	В'язкість, $\times 10^{-6}$ , м <sup>2</sup> /с		
	Св. №88	Св.№94	Св.№337
95	26	212	16
80	47	524	35
70	118	1396	68
60	211	3225	178,7
50	324	4861	425,0
40	560	-	670,1
30	986	-	895,0
20	2120	-	1123,0

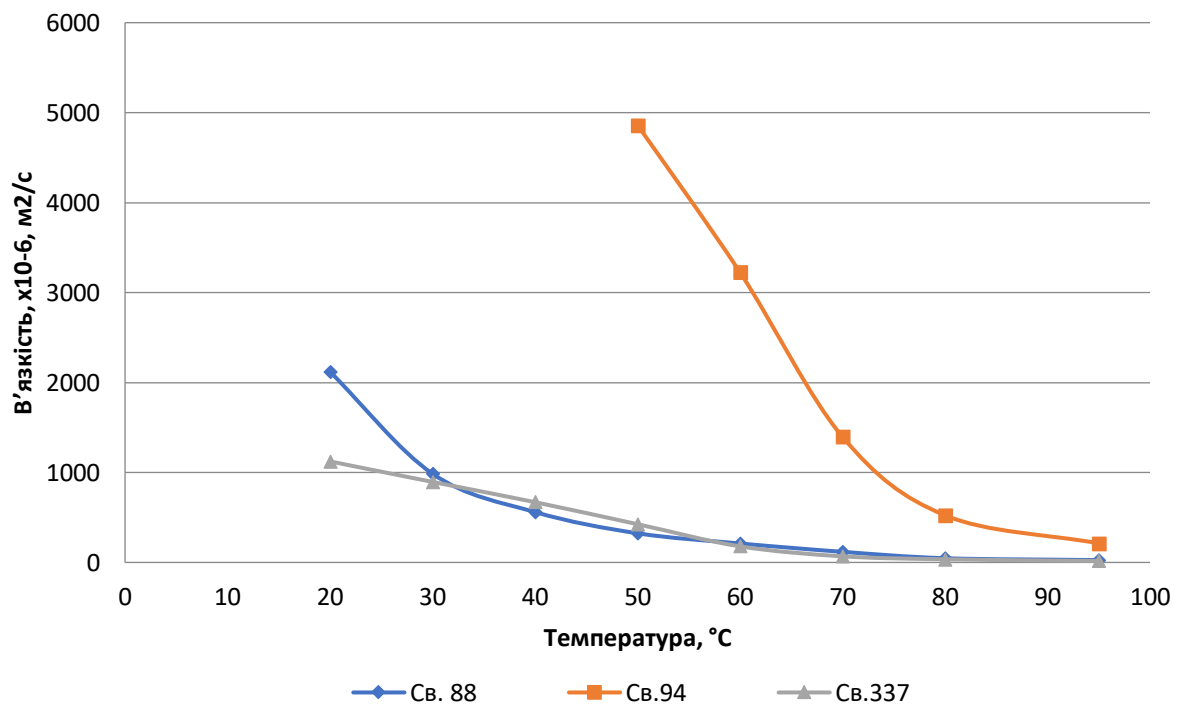


Рис.3.1. Кінематична в'язкість нафт св. 88, св.94, св.337 в інтервалі температур 95-20 °C

Зразки нафт із свердловин № 88 та № 94 характеризуються наявністю областей температур, в яких настає різке підвищення в'язкості. Так, при зниженні температури від 50°C до 20°C для свердловини № 88 в'язкість збільшилась у 6,5 разів, а для свердловини № 337 – тільки в 3,6 рази. Нафта зі свердловини № 94 надзвичайно високов'язка і при зменшенні температури від 70°C до 50°C в'язкість знижується у 3,8 рази.

В свою чергу кінематичну в'язкість визначали згідно стандартизованих методик, що описані в розділі 2.7.1 та в'язкість нафт св. №152, №153 з розчинником не висока і становить 15,6-29,2 сСт за температури 20 °С, тому дослідження залежності в'язкості від температури не проводили.

### 3.1.7. Визначення розчинності нафт у вуглеводневому флюїді азоту, хлороформі та діоксиді вуглецю

Важливим етапом інтенсифікації видобутку важких нафт є змішування її з реагентами, які зменшують густину, за рахунок набухання нафти з цим реагентом. За певних термодинамічних умов вуглекислий газ може змішуватись з нафтою в необмежених пропорціях. При повному змішуванні забезпечується максимальний коефіцієнт нафтовіддачі. Проте варто зазначити, що діоксид вуглецю не є середовищем, яке безпосередньо змішується з нафтою. Однак у міру просування по пласту діоксид вуглецю все більше розчиняє в собі легкі вуглеводні, одночасно і сам розчиняючись в нафті. Все це призводить до утворення перехідної зони, і при тривалому контакті можливе повне змішання діоксиду вуглецю з нафтою. Таким чином, формуються умови для переміщення всієї (включаючи високомолекулярні компоненти) нафти в пласті. При цьому важливо відзначити і те, що фактор розчинення діоксиду вуглецю в нафті обумовлює її набухання.

На рис. 3.2. представлено графік залежності ступеня набухання нафти свердловини № 88 в результаті розчинення в ній діоксиду вуглецю (відношення

обсягу насиченою діоксидом вуглецю нафти до обсягу) при температурі 20 °С та атмосферному тиску.

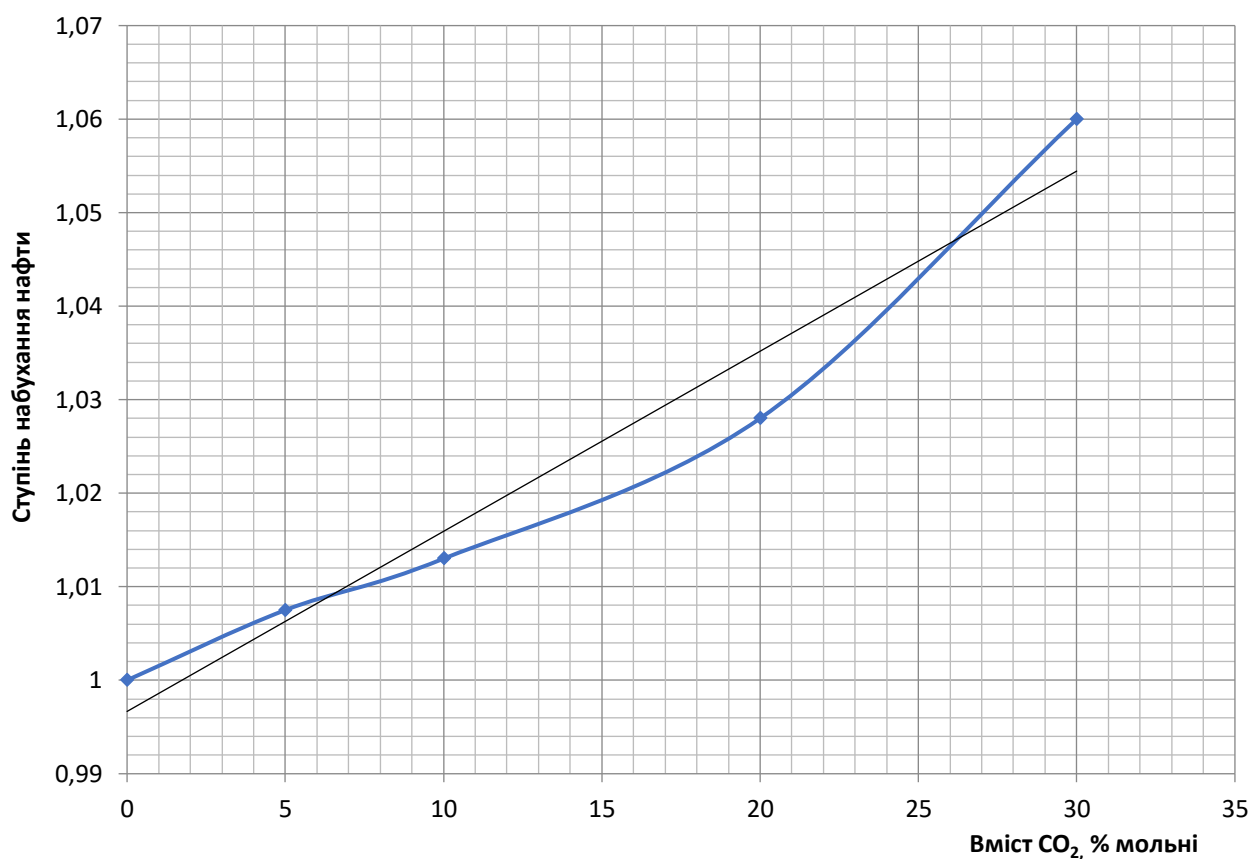


Рис.3.2. Залежність ступеня набухання нафти свердловини № 88 в результаті розчинення в ній діоксиду вуглецю (відношення обсягу насиченою діоксидом вуглецю нафти до обсягу сирової нафти) при 20 °С та атмосферному тиску

На рис.3.3 представлено графік залежності ступеня набухання нафти свердловини № 94 в результаті розчинення в ній діоксиду вуглецю (відношення обсягу насиченою діоксидом вуглецю нафти до обсягу сирової нафти) при температурі 50 °С та атмосферному тиску.

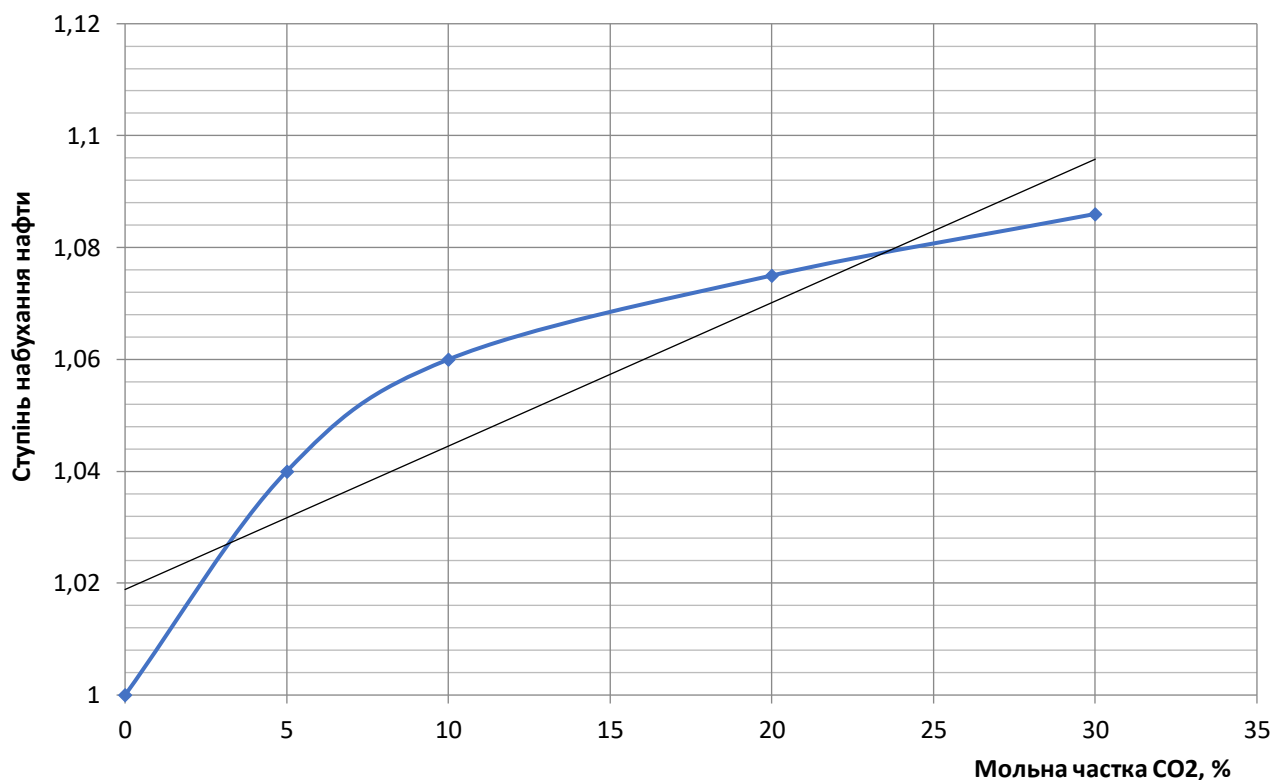


Рис.3.3. Залежність ступеня набухання нафти свердловини № 94 в результаті розчинення в ній діоксиду вуглецю (відношення обсягу насиченою діоксидом вуглецю нафти до обсягу сирої нафти) при 50 °С та атмосферному тиску

На рис. 3.4. представлено графік залежності ступеня набухання нафти свердловини № 337 в результаті розчинення в ній діоксиду вуглецю (відношення обсягу насиченою діоксидом вуглецю нафти до обсягу сирої нафти) при 20 °С та атмосферному тиску.

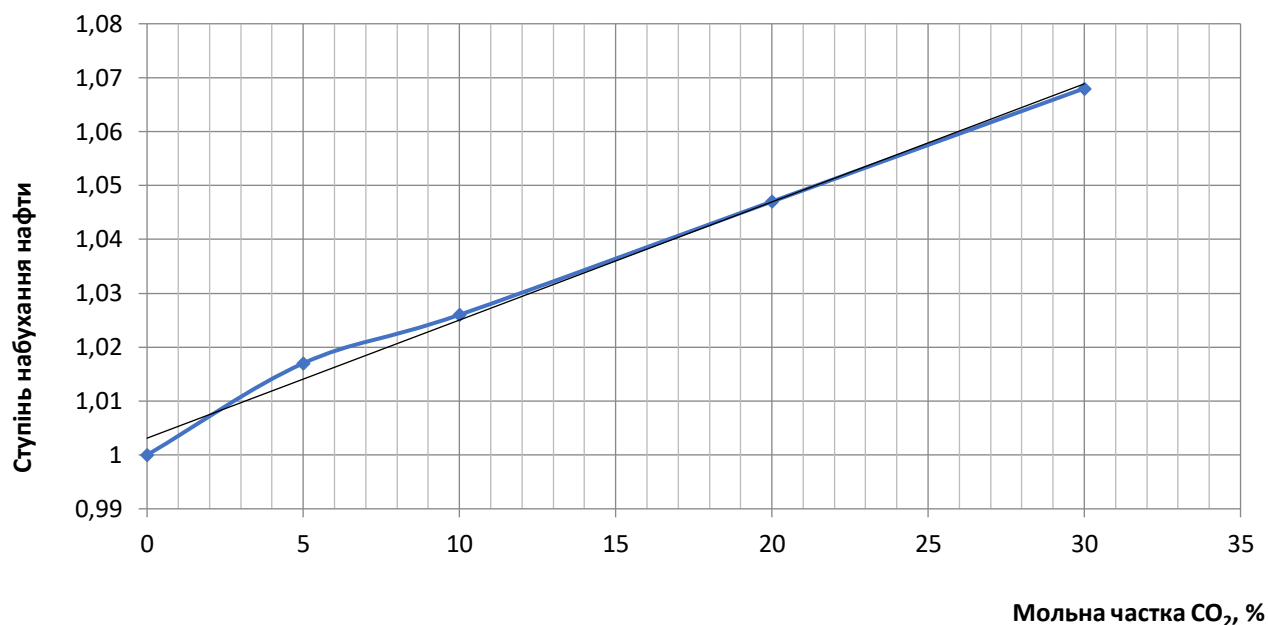


Рис.3.4. Залежність ступеня набухання нафти свердловини № 337 в результаті розчинення в ній діоксиду вуглецю (відношення обсягу насиченою діоксидом вуглецю нафти до обсягу сирої нафти) при 20 °С та атмосферному тиску.

В результаті досліджень видно, що при додаванні до 30 моль CO<sub>2</sub> до нафти відбувається її набухання до 10%, відповідно густина знижується до 10%. Також з результатів розчинення вуглекислого газу в нафті св.№ 88 видно, що при вмісті CO<sub>2</sub> в кількості 30 % мольних об'єм нафти збільшується на 6 %. Результати розчинення вуглекислого газу в нафті св. № 94 показує, що при вмісті CO<sub>2</sub> в кількості 30 % мольних об'єм нафти зростає на 8 %. А при вмісті CO<sub>2</sub> в кількості 30 % мольних об'єм нафти св. № 337 зростає на 6,8 %.

Розчинність нафт св. №88, №94, №337 у вуглеводневих розчинниках представлено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8.

Розчинність найбільш високов'язких нафт св. № 88, №94, №337

Розчинник	Розчинність високов'язкої нафти		
	Св.№ 88	Св. №94	Св. №337
Хлороформ	Р, О-1,2 %	Р, О-1,2 %	Р, О-1,2 %
КГС	Р, О-2,5 %	Р, О-1,5 %	Р, О-1,5 %
Яблунівського			



## Продовження таблиці 3.8

КГС Шебелинського	Р, О-2,5 %	Р, О-1,5 %	Р, О-1,5 %
Конденсат дегазований	Р, О-0,4 %	Р, О-0,4 %	Р, О-0,4 %
Бензол	Розчиняється	Розчиняється	Розчиняється
Толуол	Розчиняється	Розчиняється	Розчиняється
Сольвент нафтовий	Розчиняється	Розчиняється	Розчиняється
Уайт-спірит	Розчиняється	Розчиняється	Розчиняється
Нафтовий розчинник С2	Р, О-1,4 %	Р, О-1,4 %	Р, О-1,4 %

\*Р – розчиняється, О – осад, %

Визначення розчинності нафт свердловин №88, №94, №337 у вуглеводневих розчинниках показує, що в легких газових конденсатах нафта розчиняється, але при цьому виділяється частина карбенів, карбоїдів, асфальтенів, які нерозчинні в парафінових розчинниках.

Оскільки КГС Яблунівського ВПГ, КГС Шебелинського ГПЗ містять низькокиплячі парафінові вуглеводні, то в результаті змішування нафти з такими продуктами проходить часткове осадження асфальто-смолистих речовин, які є в нафті, що затрудняє процес зневоднення нафти і створює проблеми при транспортуванні такої суміші залізничними цистернами, оскільки частина асфальтосмолистих речовин буде відкладатись на дні залізничних цистерн.

3.2. Вивчення реологічних властивостей високов'язких нафт Яблунівського родовища.

Дуже часто родовища високов'язкої нафти являють собою складну багатопластову систему, в якій різні «поверхи» мають не тільки різні фільтраційно-ємнісні властивості, а й відмінні одна від одної властивості пластового флюїду. Найважливішою умовою утворення покладів важких і високов'язких нафт є втрата легких фракцій в областях тектонічних порушень, а

також гідрогеохімічне і біохімічне окиснення нафт в зонах палео- і сучасного гіпергенеза. Пластові води в даних зонах окиснюють нафту за рахунок перенесення хімічних окиснювачів і різних мікроорганізмів, що вступають в реакції, в ході яких в'язкість нафт зростає, а рухливість - знижується. За рахунок цих факторів відбуваються вторинні перетворення нафт і збагачення їх важкими фракціями [141].

Важливими параметрами продукції нафтових родовищ є реологічні властивості. Вивчення реологічних властивостей дозволяє обґрунтовувати і реалізувати ефективні комплексні технології підвищення нафтовіддачі при експлуатації певних об'єктів [142-143]. Особливість реологічних властивостей важких нафт проявляється в мінливості їх динамічної в'язкості, що залежить від прикладеної напруги зсуву і швидкості руху рідини [144]. Така течія нафти є не ньютонівською і визначається її колоїдно-хімічним станом (складом дисперсної фази і дисперсійного середовища), характером міжмолекулярних взаємодій, структуроутворення.

Для підвищення нафтовіддачі свердловин та визначення способу зменшення в'язкості нафт при транспортуванні вивчались їх реологічні властивості в залежності від температури та від швидкості зсуву. Методика проведення досліджень описана в розділі 2.7.4.

Для вивчення реологічних властивостей високов'язкої нафти Яблунівського родовища взяті нафти трьох свердловин, які мають найбільшу густину, а саме: № 88, № 94, № 337. Так як проби нафт свердловин № 152, №153 містили розчинник введений в свердловину відповідно їх реологічні дослідження не проводили.

Для побудови реологічних кривих течії в координатах  $\tau$ - $\eta$ -D були одержані дані всіх досліджуваних свердловин нафти Яблунівського родовища, представлені в таблицях 3.9-3.11 (подані результати досліджень трьох свердловин за температури 20 °C). Аналогічні дані були одержані за температур 30, 40, 50, 60 та 70 ° C, які наводяться у вигляді графіків (рис. 3.5-3.12).

Таблиця 3.9

Динамічна в'язкість нафти св.№88 при температурі  $T = 20^{\circ}\text{C}$ 

Швидкість зсуву $D_{\text{геп}}, \text{c}^{-1}$	В'язкість, яка відповідає положенню перемикача приладу при напруженні зсуву для відповідної вимірювальної системи, $\eta_{\text{геп}}, \text{Па}\cdot\text{c}$	Показ на щкалі приладу $\alpha, \%$	Динамічна в'язкість $\eta, \text{Па}\cdot\text{c}$	Напруження зсуву $\tau, \text{Па}$
3,32	0,337	0,5	0,1685	0,5594
4,52	0,248	19	4,712	21,2982
6,15	0,182	20,5	3,7310	22,9456
8,35	0,134	29	3,8860	32,4481
11,35	0,0987	36,5	3,6025	40,8883
15,4	0,0727	46	3,3442	51,5006
21,0	0,0533	58	3,0914	64,9194
28,5	0,0393	73	2,8689	81,7636
38,7	0,0289	92,5	2,6732	103,4528
52,7	0,0213	108	2,3004	121,2310
71,7	0,0156	145	2,2620	162,1854
97,3	0,0115	195	2,2425	218,195
132	0,00848	266	2,2557	297,750
180	0,00622	354	2,2019	396,338
245	0,00457	480	2,1936	537,432
332	0,00337	635	2,1400	710,463
452	0,00248	835	2,0708	936,002

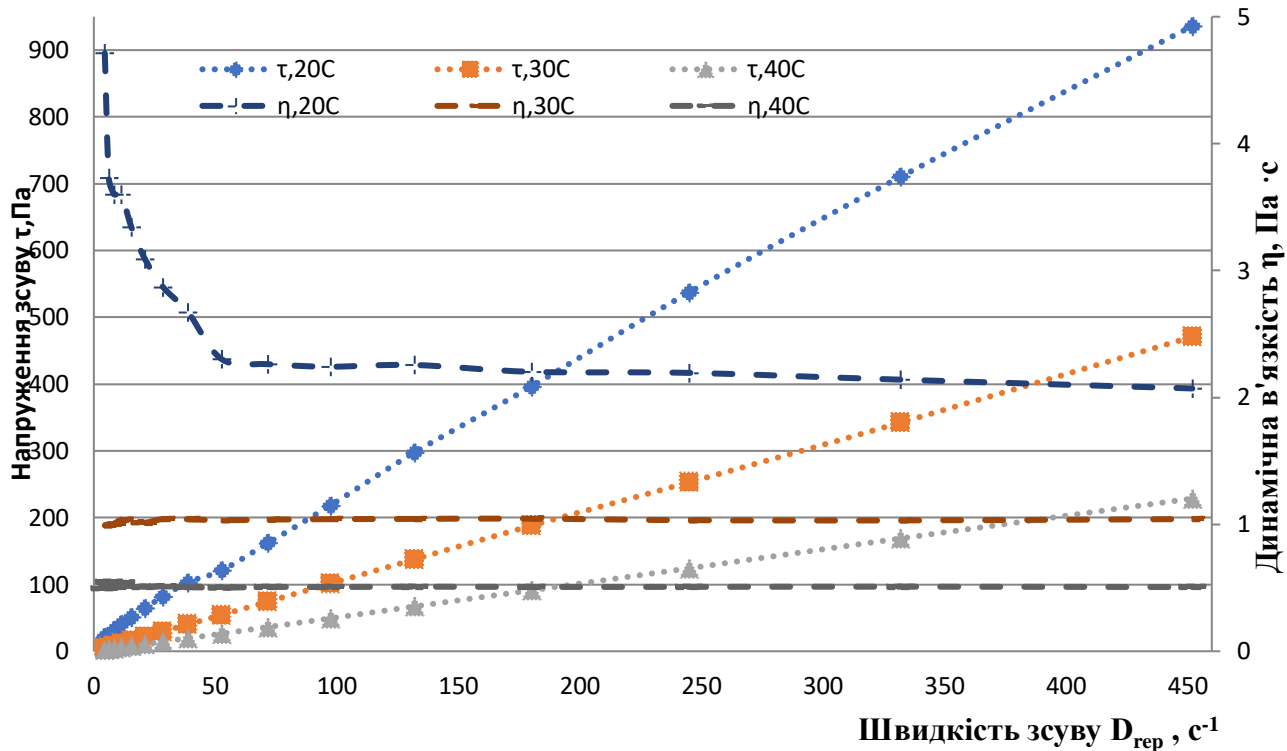


Рис. 3.5. Реологічні властивості нафти св. №88 при температурах 20, 30 та 40 °С

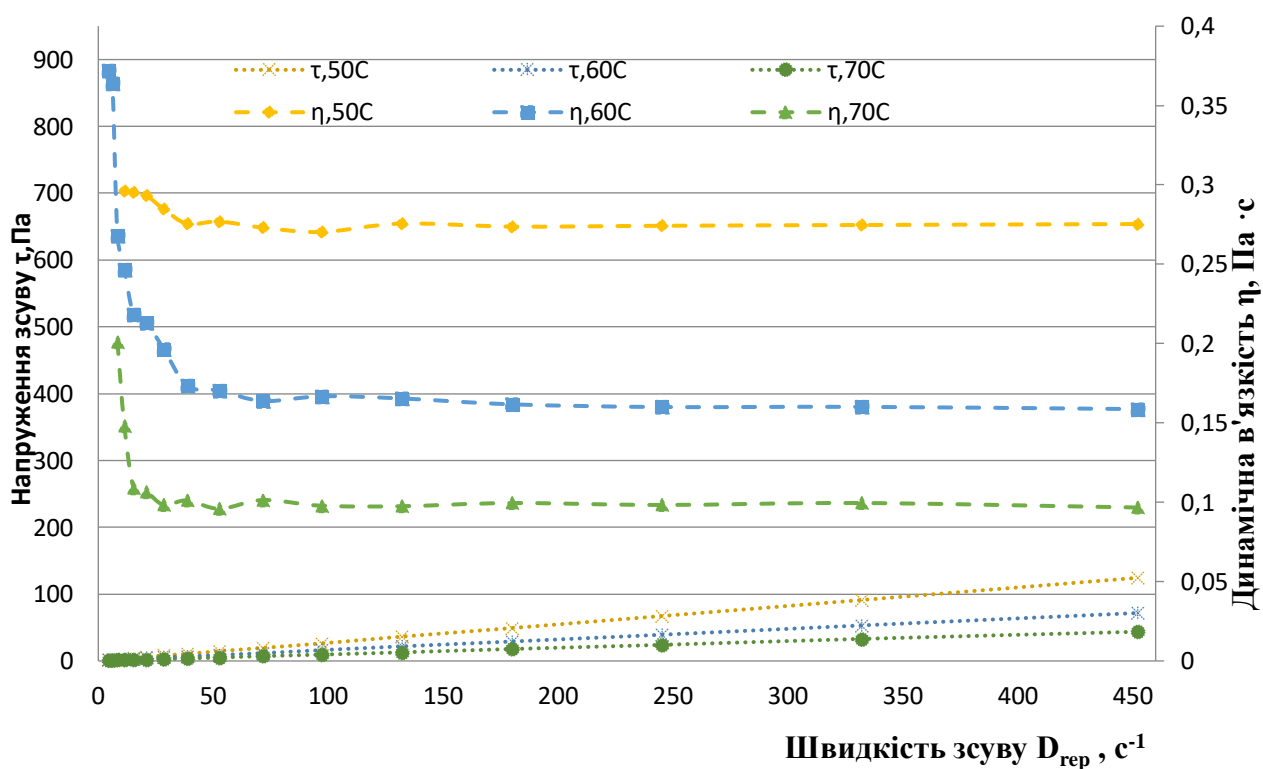


Рис. 3.6. Реологічні властивості нафти св. №88 при температурах 50, 60 та 70 °С

Аналіз результатів досліджень залежностей динамічної в'язкості та напруження зсуву від швидкості зсуву для св.№88 показує, що за температури 20 °С в'язкість нафти зменшується з 4,71 до 2,30 Па·с при незначній зміні швидкості зсуву від 4,52 с<sup>-1</sup> до 52,7 с<sup>-1</sup>. Подальше збільшення швидкості зсуву з 52,7 с<sup>-1</sup> до 452 с<sup>-1</sup> призводить до зниження динамічної в'язкості тільки до 2,07 Па·с. При цих же умовах зміна напруження зсуву від швидкості зсуву носить криволінійний характер і напруження зсуву змінюється від 936 Па до 21,3 Па. Таким чином, св.№88 за температури 20 °С поводитья як неньютонівська псевдопластична рідина.

За зростання температури від 20 до 70 °С характер зміни динамічної в'язкості від температури суттєво змінюється. Так, при зміні швидкості зсуву від 4,52 с<sup>-1</sup> до 452 с<sup>-1</sup> динамічна в'язкість св.№88 змінюється незначно, відповідно при 30° С від 0,99 до 1,04 Па·с , при 40° С від 0,496 до 0,506 Па·с, при 50 °С від 0,37 до 0,27 Па·с, при 50 °С від 0,37 до 0,16 Па·с, при 70 °С від 0,20 до 0,10 Па·с. При цьому залежність напруження зсуву від швидкості зсуву носить лінійний характер і при швидкості зсуву 452 с<sup>-1</sup> в області температур 30-70 °С св.№88 поводитья вже як ньютонівська рідина.

Таблиця 3.10

Динамічна в'язкість нафти св.№94 при температурі Т = 20°С

Швидкість зсуву $D_{\text{геп}}$ , с <sup>-1</sup>	В'язкість, яка відповідає положенню перемикача приладу при напруженні зсуву для відповідної вимірювальної системи, $\eta_{\text{геп}}$ , Па·с	Показ на щкалі приладу $\alpha$ , %	Динамічна в'язкість $\eta$ , Па·с	Напруження зсуву $\tau$ , Па
0,0615	18,211	7,5	136,582	8,3998
0,0835	13,413	10	134,130	11,1998
0,1135	9,868	13	128,284	14,5602
0,154	7,273	17,5	127,2775	19,6007
0,210	5,333	22,5	119,992	25,198

Продовження таблиці 3.10

0,285	3,930	30	117,900	33,6015
0,387	2,894	41	118,6540	45,9190
0,527	2,125	52	110,500	58,2335
0,717	1,562	74	115,588	82,8765
0,973	1,151	98	112,798	102,752
1,32	0,848	123	104,304	137,6812
1,80	0,622	161	100,142	180,2556
2,45	0,457	206	94,1420	230,6479
3,32	0,337	264	88,9680	295,3737
4,52	0,248	340	84,32	381,126
6,15	0,182	430	78,26	481,299
8,35	0,134	555	74,37	620,990
11,35	0,0987	695	68,60	778,570
15,4	0,0727	865	62,89	968,437

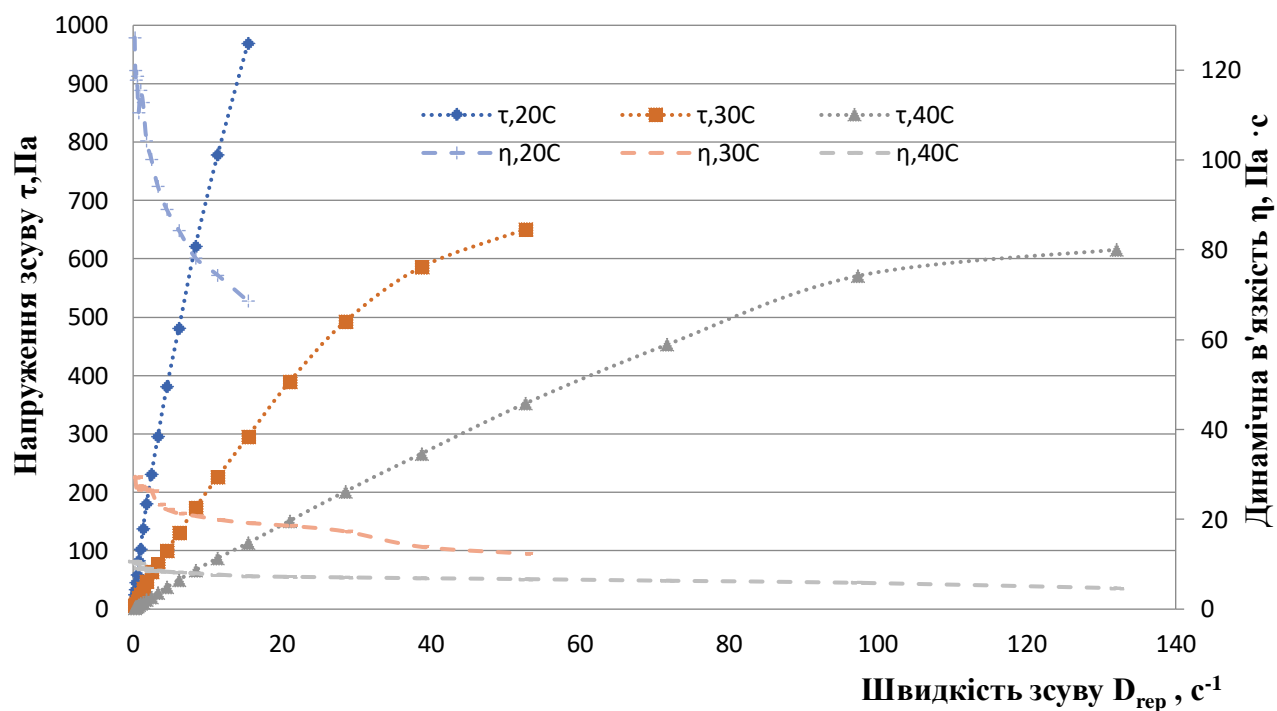


Рис. 3.7. Реологічні властивості нафти св.№94 при температурах 20, 30 та 40 °C

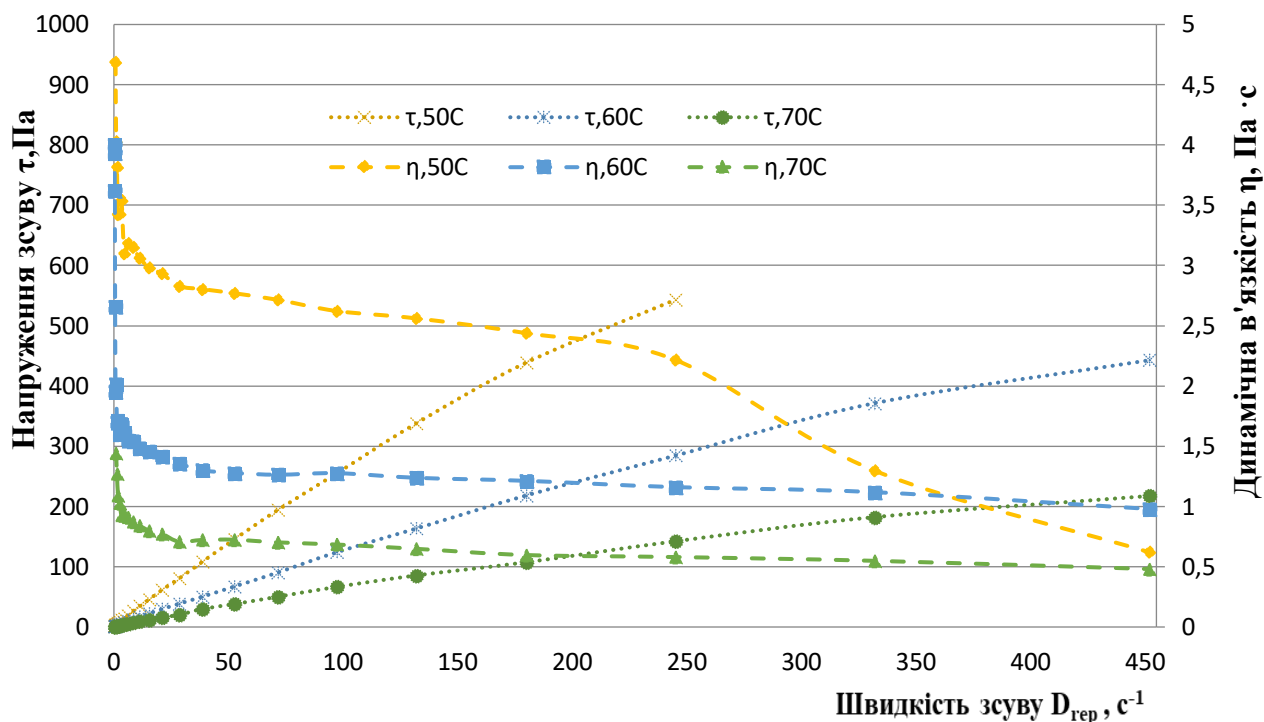


Рис.3.8. Реологічні властивості нафти св.№94 при температурах 50, 60 та 70°C

Суттєво вищу динамічну в'язкість має нафта св.№94, так, вже при швидкості зсуву  $0,06 \text{ c}^{-1}$  динамічна в'язкість складає  $136,58 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , а при збільшенні швидкості зсуву до  $4,52 \text{ c}^{-1}$  призводить до падіння в'язкості до  $62,89 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . При цьому напруження зсуву при зростанні швидкості зсуву різко зростає від  $8,40 \text{ Па}$  до  $968,44 \text{ Па}$ , тобто в 115 разів. Зростання температури від  $30$  до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  призводить до значно менш різкого зниження в'язкості, але при цьому значення напруження зсуву при всіх температурах мають суттєву величину –  $651\text{-}217 \text{ Па}$ . при швидкості зсуву вищій за  $21 \text{ c}^{-1}$  криві залежності динамічної в'язкості від швидкості зсуву носять криволінійний характер, тому можна зробити висновок, що св.№94 поводить ся як неньютонівська псевдопластична рідина у всій досліджуваній області температур від  $20$  до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблиця 3.11

Динамічна в'язкість нафти св.№ 337 при температурі  $T = 20^{\circ}\text{C}$ 

Швидкість зсуву $D_{\text{гер}}, \text{c}^{-1}$	В'язкість, яка відповідає положенню перемикача приладу при напруженні зсуву для відповідної вимірjuвальної системи, $\eta_{\text{гер}}, \text{Па}\cdot\text{c}$	Показ на щкалі приладу $\alpha, \%$	Динамічна в'язкість $\eta, \text{Па}\cdot\text{c}$	Напруження зсуву $\tau, \text{Па}$
0,527	2,125	0,5	1,0625	0,5600
0,717	1,562	2,5	3,905	2,7998
0,973	1,151	4,0	4,604	4,4797
1,32	0,848	5,5	4,664	6,1564
1,80	0,622	7,0	4,354	7,8372
2,45	0,457	10	4,570	11,1965
3,32	0,337	11	3,707	12,3072
4,52	0,248	14	3,472	15,693
6,15	0,182	18	3,276	20,1474
8,35	0,134	24	3,2160	26,8536
11,35	0,0987	31	3,0597	34,7275
15,4	0,0727	40	2,908	44,7832
21,0	0,0533	52	2,7716	58,204
28,5	0,0393	68,5	2,692	76,722
38,7	0,0289	90,5	2,6154	101,2159
52,7	0,0213	120	2,556	134,7012
71,7	0,0156	161	2,5116	180,0817
97,3	0,0115	218	2,507	243,931
132	0,00848	294	2,4931	329,0892
180	0,00622	398	2,4755	445,590
245	0,00457	530	2,4221	593,4145
332	0,00337	705	2,3758	788,7656
452	0,00248	925	2,294	1036,89



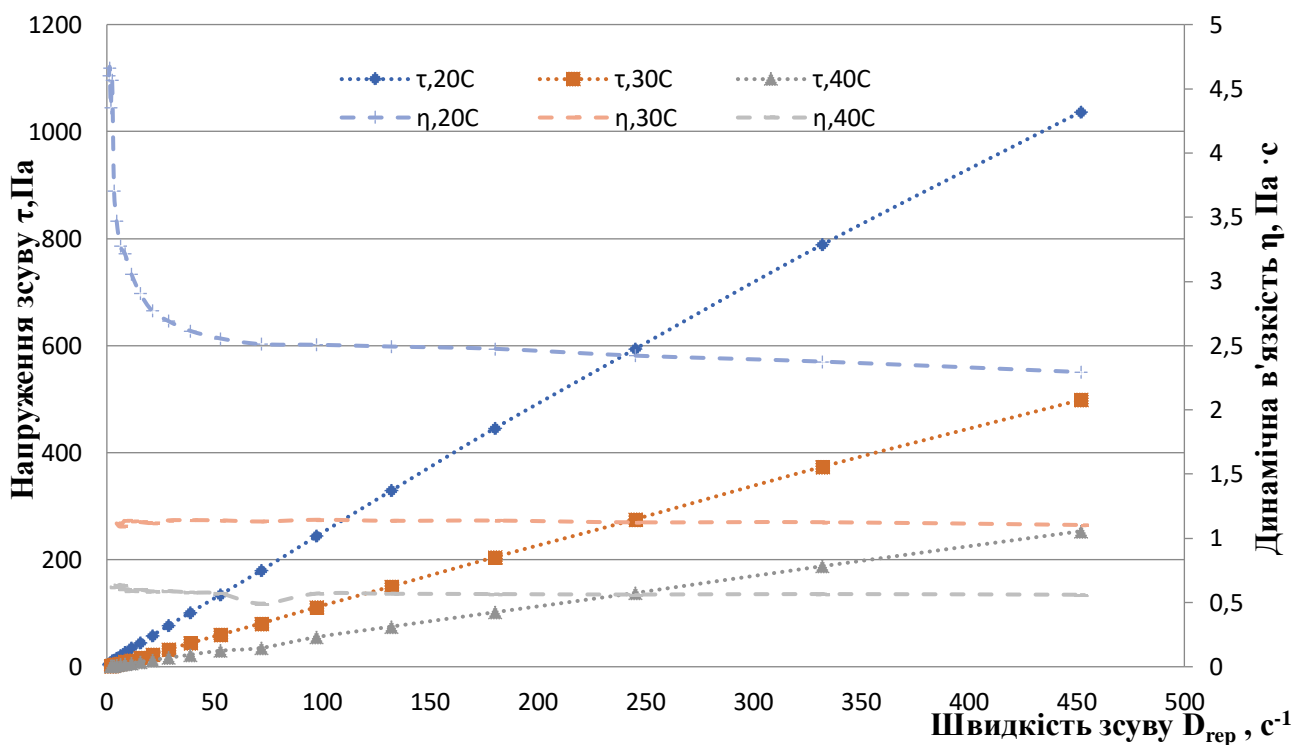


Рис.3.9. Реологічні властивості нафти св.№337 при температурах 20, 30 та 40 °С

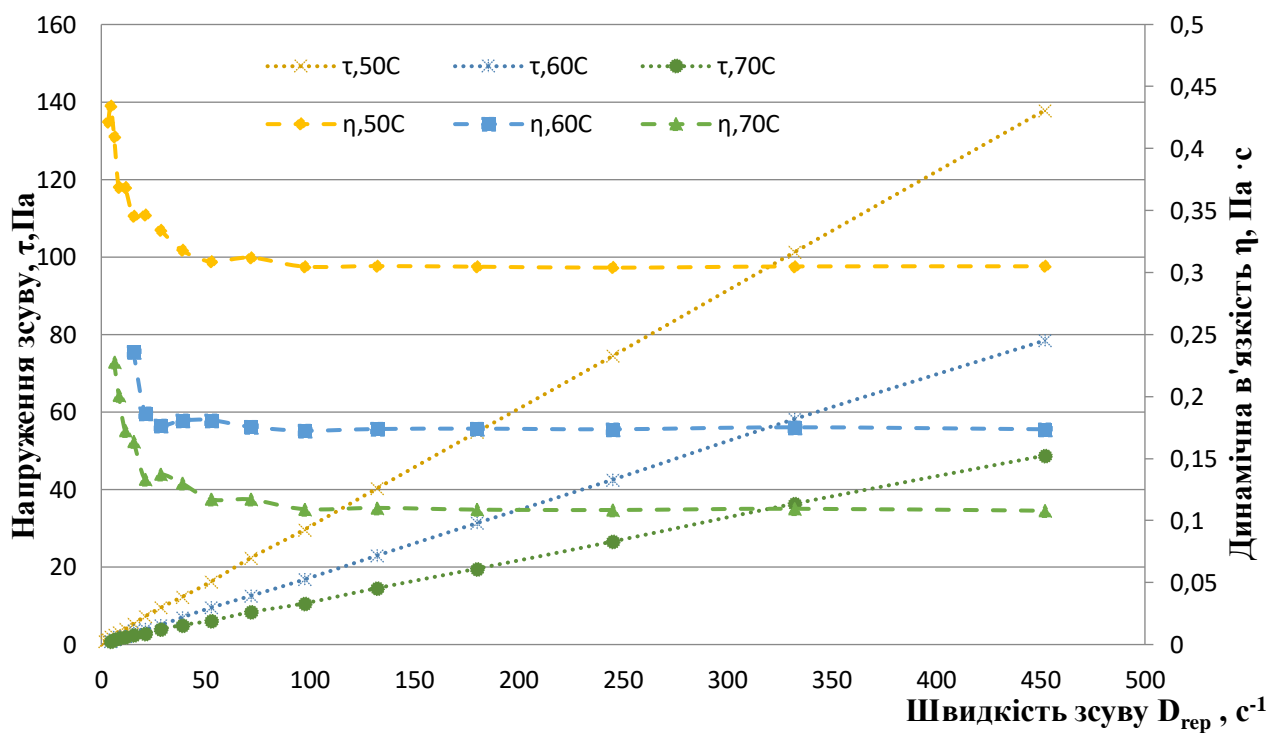


Рис.3.10. Реологічні властивості нафти св.№337 при температурах 50, 60 та 70°С

Для нафти св. №337 при швидкості зсуву  $0,97 \text{ c}^{-1}$  динамічна в'язкість складає  $4,60 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , а вже при швидкості зсуву  $21 \text{ c}^{-1}$  вона знижується до  $2,77 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . При подальшому зростанні швидкості зсуву в 21,5 разів динамічна в'язкість зменшилась тільки до  $2,29 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . При цьому напруження зсуву збільшилось з  $4,48 \text{ Па}$  до  $1036,89 \text{ Па}$ , тобто в 230 разів. Отже, однозначно і св. №337 за температури  $20^\circ\text{C}$  відноситься до неньютонівських псевдопластичних рідин.

При збільшенні температури тільки на  $10^\circ\text{C}$  в'язкість нафти знижується в 3,4 рази, однак зміна в'язкості за зростання температури з  $30$  до  $70^\circ\text{C}$  при зміні швидкості зсуву від  $0,97$  до  $452 \text{ c}^{-1}$  незначна – тільки 10-30 %. Напруження зсуву при зниженні температури від  $70$  до  $30^\circ\text{C}$  зростає від  $48,76 \text{ Па}$  до  $498,83 \text{ Па}$ . При цьому залежність напруження зсуву від швидкості зсуву носить лінійний характер і при швидкості зсуву  $452 \text{ c}^{-1}$  в області температур  $30-70^\circ\text{C}$  св. № 337 поводитья вже як ньютонівська рідина.

Особливо наглядним для встановлення поведінки досліджених нафт є залежності динамічної в'язкості і напруження зсуву від температури, які одержуються на основі графіків на рис. 3.11- 3.12. при швидкості зсуву  $4,52 \text{ c}^{-1}$ .

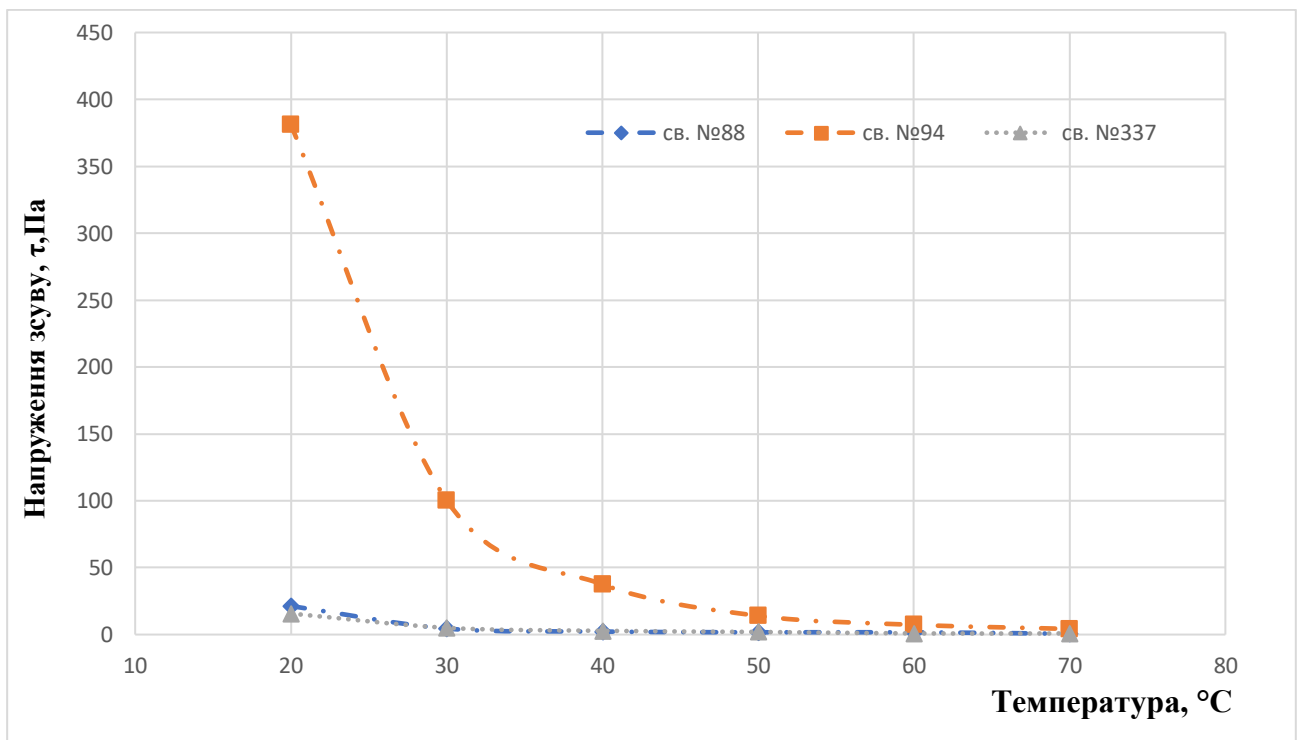


Рис. 3.11. Залежність напруження зсуву досліджених нафт (св.№88, №94, №337) від температури при швидкості зсуву  $4,52 \text{ c}^{-1}$

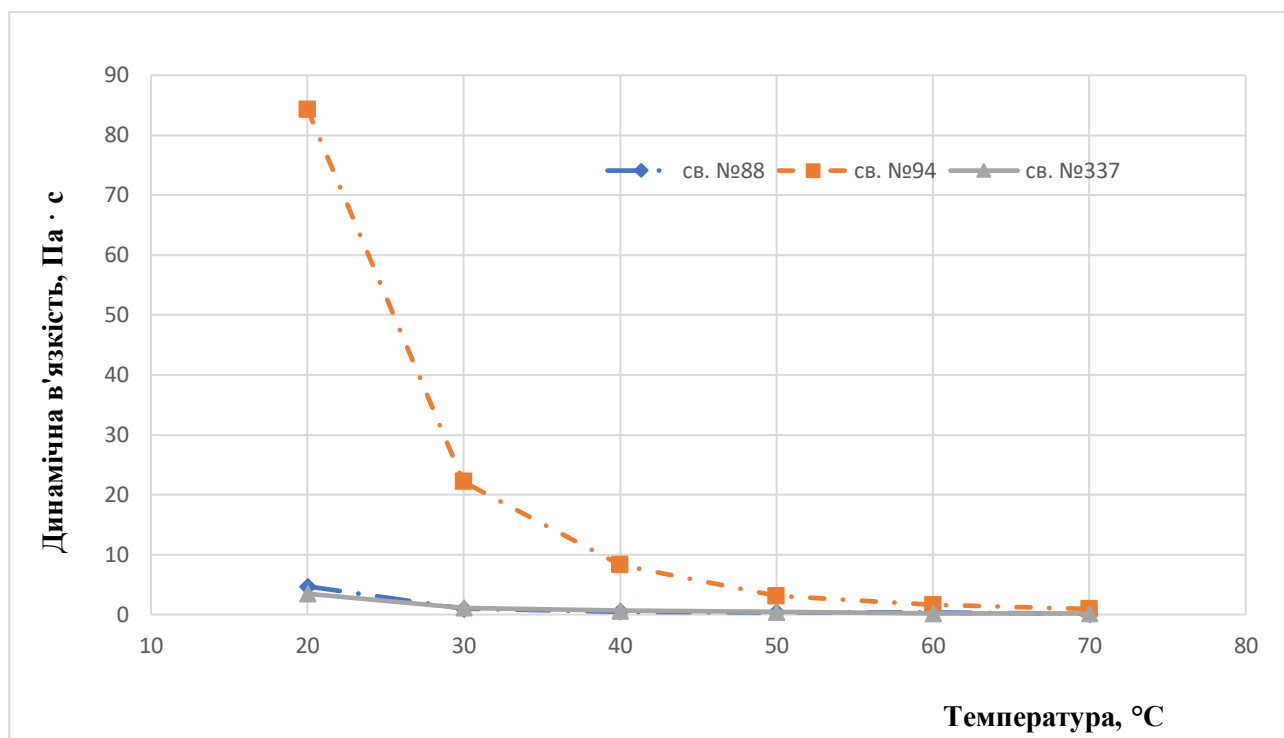


Рис.3.12. Залежність динамічної в'язкості досліджених нафт (св.№88, №94, №337) від температури при швидкості зсуву  $452 \text{ c}^{-1}$

Напруження зсуву та динамічна в'язкість св.№94 є суттєво вищими від св.№88 та св.№337. Напруження зсуву св.№88 та св.№337 за зростання температури від 20 до 70 °C має лінійний характер. Різке зниження напруження зсуву спостерігається тільки на ділянці зростання температури від 20 до 30 °C – від 21,3 (св. №88) та 15,7 (св. №337) до 5,04 Па, далі крива набуває лінійного характеру, що підтверджує те, що до 30°C св.№ 88 та св. №337 поведуться як не ньютонівські рідини, а при збільшенні температури до 70°C характер їх течії набуває лінійної залежності, а отже нафти стають ньютонівськими.

Нафта св №94 поводитьсь дещо інакше. Особливо різко знижується в'язкість цієї нафти за зростання температури 20-30°C, тут спостерігається її зменшення більше ніж в 3,9 рази. Аналогічна ситуація і з напруженням зсуву, яке змінюється в 3,8 рази, подальше зростання температури призводить до зниження напруження зсуву та динамічної в'язкості, але без їх різкого падіння.

3.2.1. Вплив полімерних додатків на реологічні властивості важких високов'язких нафт свердловин № 88,337 Яблунівського родовища.

Труднощі експлуатації цього родовища вимагає раціональної його розробки, а для вилучення та транспортування запасів необхідно визначити реологічні властивості нафти.

Пропускна здатність і економічна ефективність нафтопроводу залежать від властивостей нафти, яка ним перекачується. Основною перешкодою для забезпечення необхідної швидкості перекачування є в'язкість. Зниження в'язкості нафти зменшує гідравлічний опір трубопровідної мережі, що зменшує енерговитрати на перекачування. У районах видобутку нафти з низькою температурою навколишнього середовища в'язкість рідини сягає таких значень, що енерговитрати на перекачування значно підвищують вартість видобутої нафти, а в деяких випадках роблять її перекачування практично неможливим. Для збільшення ефективності процесу транспортування в'язких і високов'язких нафт, їх піддають попередній обробці. Відомо безліч способів обробки нафти з метою зниження її в'язкості. І одним з них є додавання полімерних добавок [80,141,145-147].

Для покращення реологічних властивостей до нафт додавали окремо поліетиленгліколь (ПЕГ, молекулярною масою 400, густина при 20 °С= 1130 кг/м<sup>3</sup>), поліпропіленгліколь (ППГ, молекулярна маса 400, густина 20 °С =1010 кг/м<sup>3</sup>) та деемульгатор ПМ марки А (вміст кополімерів оксидів етилену та пропілену – 70 %, густина 1000 кг/м<sup>3</sup>) в кількості 3 % на пробу. Перед додаванням нафту нагрівали до 50 °С.

Досліджували динамічну в'язкість та напруження зсуву обох свердловин за температур 20, 30 та 40 °С, а потім ті ж величини з додавання полімерних додатків.

Для побудови реологічних кривих течії в координатах  $\tau$ - $\eta$ -D були одержані дані для двох нафт ( свердловини №88, №337), представлені в таблицях 3.12-3.13. та на рисунках 3.13-3.18.

Таблиця 3.12

## Динамічна в'язкість нафти свердловини № 88

Температура, °С	Положення перемикача	$D_{геп}, c^{-1}$	$\eta, Па \cdot c$	$\tau, Па$
Св.88				
20°С	15	4,52	3,174	14,35
	20	21,0	3,344	70,224
	25	97,3	3,209	312,28
30°С	15	4,52	1,693	7,65
	20	21,0	1,368	28,73
	25	97,3	1,260	122,68
40°С	15	4,52	1,129	5,10
	20	21,0	0,684	14,36
	25	97,3	0,603	58,63
з ППГ				
20°С	20	21,0	2,964	62,24
	25	97,3	2,636	256,52
	30	452	2,369	1070,70
30°С	20	21,0	1,034	21,71
	25	97,3	0,924	89,86
	30	452	0,881	398,33
40°С	20	21,0	0,593	12,45
	25	97,3	0,557	54,17
	30	452	0,508	229,44
з ПЕГ				
20°С	20	21,0	2,736	57,46
	25	97,3	1,932	188,01
	30	452	1,932	873,13
30°С	20	21,0	1,155	24,96
	25	97,3	1,130	109,94
	30	452	1,065	481,18
40°С	20	21,0	0,532	11,17
	25	97,3	0,508	49,39
	30	452	0,479	216,69
з ПМ м. А				
20°С	20	21,0	2,736	57,46
	25	97,3	2,325	226,25
	30	452	2,044	924,11
30°С	20	21,0	0,760	15,96
	25	97,3	0,531	51,62
	30	452	0,444	200,76
40°С	20	21,0	0,426	8,94
	25	97,7	0,236	22,94
	30	452	0,215	97,19

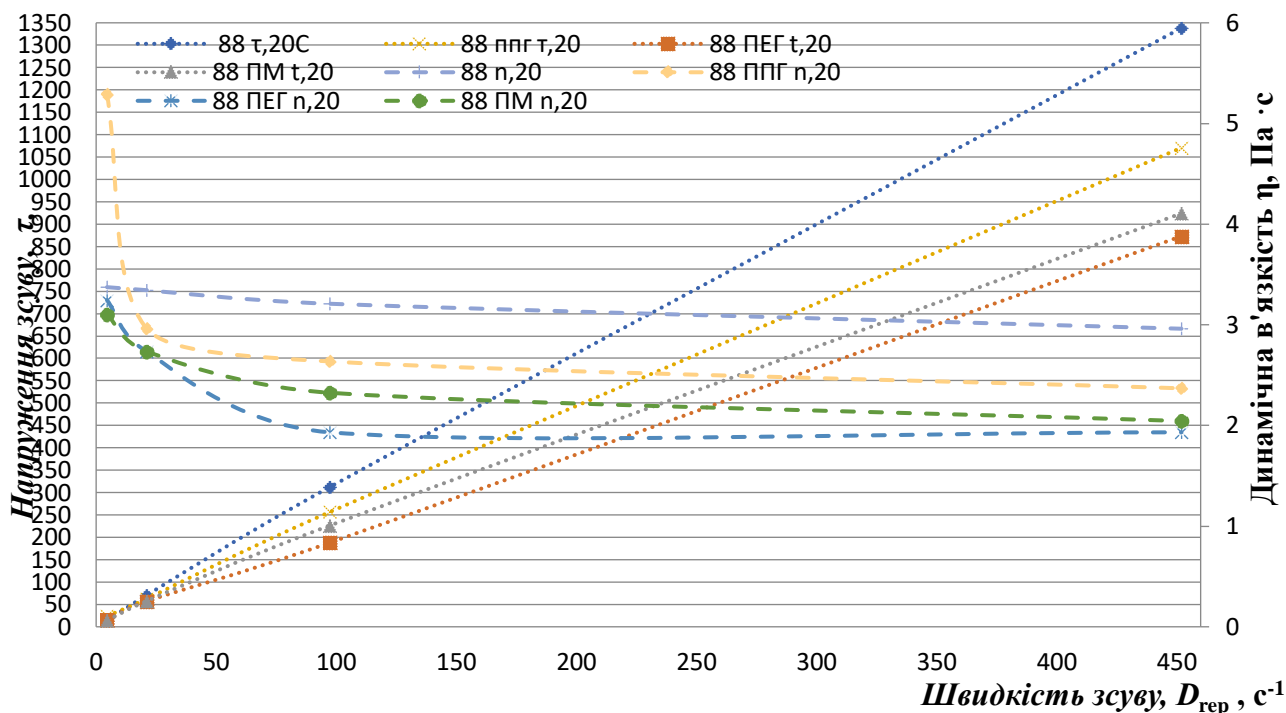


Рис. 3.13. Реологічні властивості високов'язкої нафти св. № 88 з полімерними додатками – з ППГ, ПЕГ, ПМ при 20 °С

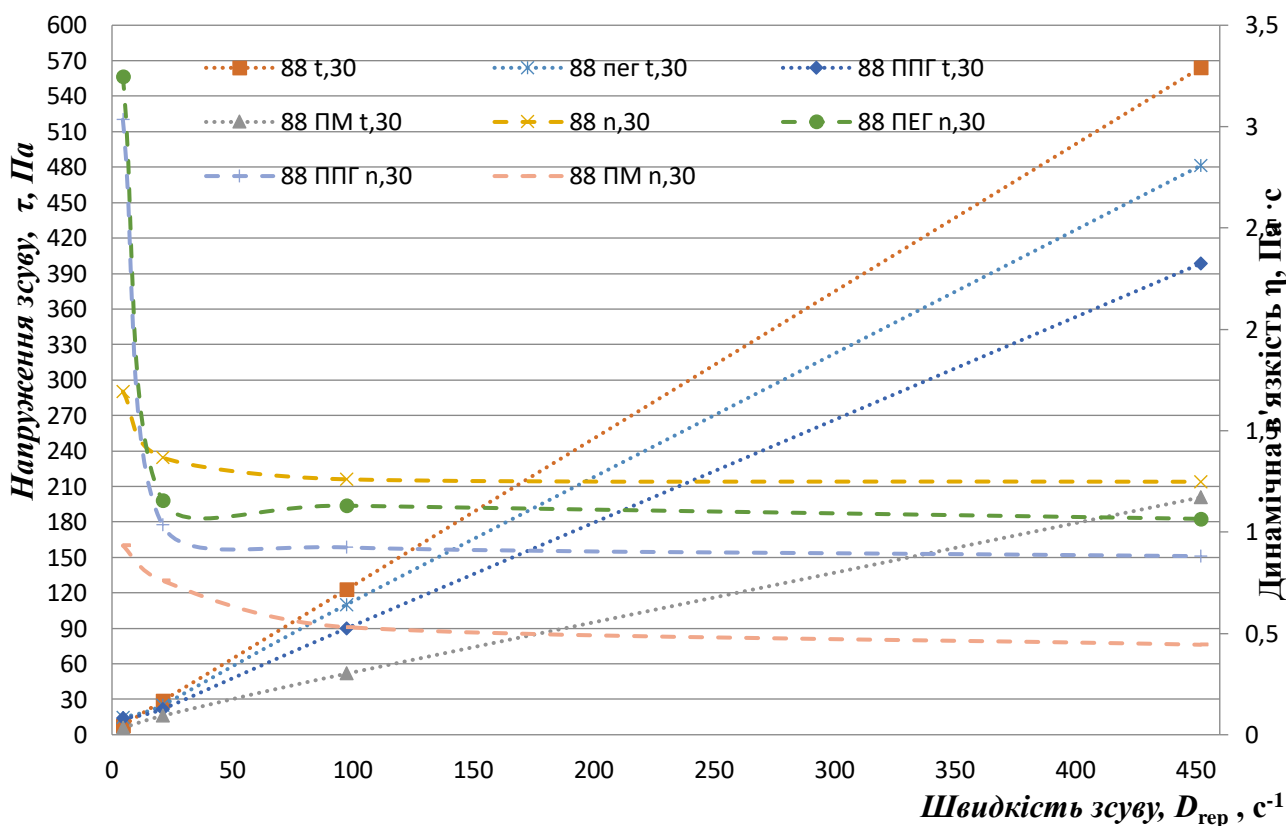


Рис. 3.14. Реологічні властивості високов'язкої нафти св. № 88 з полімерними додатками – з ППГ, ПЕГ, ПМ при 30 °С

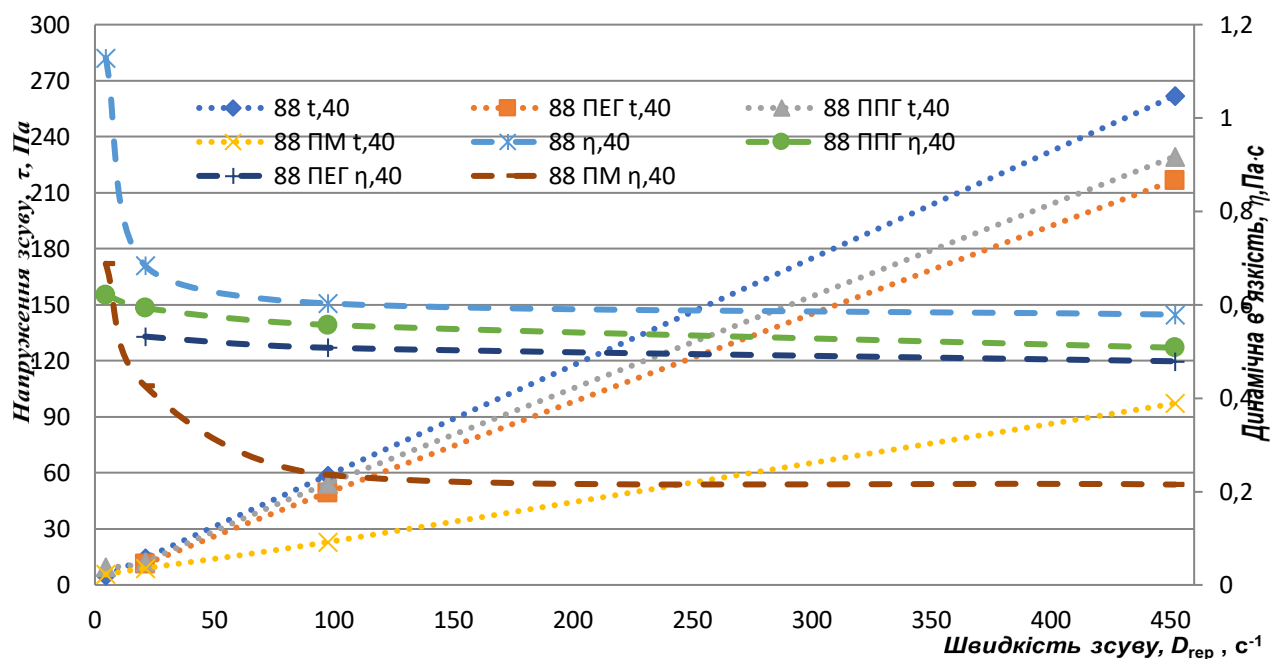


Рис.3.15. Реологічні властивості високов'язкої нафти св. № 88 з полімерними добавками – з ППГ, ПЕГ, ПМ при 40 °C

Додавання полімерних добавок до св.№ 88 суттєво впливає на реологічні властивості нафт. На графіках представлені результати досліджень за 4-х швидкостей зсуву: 4,52; 21,0; 97,3 та 452 с<sup>-1</sup>. Найбільш суттєво видно вплив при швидкості зсуву 452 с<sup>-1</sup>. Так, напруження зсуву нафти Св.№88 за 20, 30, 40 °C становить відповідно 1338,40 Па, 564,03 Па, 261,94 Па. При додаванні ППГ напруження зсуву становить відповідно 1070,7 Па, 398,33 Па і 229,44 Па. Додавання ПЕГ зменшує напруження зсуву до величин 873,13, 481,18 та 216,69 Па відповідно, а додавання деемульгатора ПМ марки А за 20 °C до проби нафти 1 з зменшує напруження зсуву до величини 924,11 Па, а за вищих температурах відповідно до 200,76 і 97,19 Па.

Додавання полімерних добавок до високов'язких нафт також суттєво впливає і на зниження динамічної в'язкості. Так, динамічна в'язкість свердловини №88 за температур 20, 30 та 40 °C відповідно становить 2,961 Па с, 1,248 Па·с, 0,579 Па·с, а при додаванні ППГ, ПЕГ, деемульгатора ПМ марки А знижується на 20-35 % за швидкості зсуву 452 с<sup>-1</sup>.

Таблиця 3.13

## Динамічна в'язкість нафти свердловини № 337

Температура, °С	Положення перемикача	$D_{гер}, c^{-1}$	$\eta, Pa \cdot c$	$\tau, Pa$
Св.337				
20°С	15	4,52	21,165	95,67
	20	21,0	20,368	427,73
	25	97,3	18,864	1 835,5
30°С	15	4,52	7,196	32,53
	20	21,0	6,992	146,83
	25	97,3	6,615	643,69
40°С	15	6,15	2,822	12,75
	20	21,0	2,706	56,82
	25	97,3	2,620	254,93
з ППГ				
20°С	15	4,52	15,521	70,15
	20	21,0	13,072	274,51
	25	97,3	12,445	1 210,9
30°С	15	4,52	6,349	28,70
	20	21,0	5,472	114,91
	25	97,3	4,618	449,31
40°С	15	6,15	2,178	13,39
	20	21,0	2,052	43,09
	25	97,3	1,932	188,01
з ПЕГ				
20°С	15	4,52	30,340	137,12
	20	21,0	23,256	488,38
	25	97,3	19,912	1 937,4
30°С	15	4,52	9,172	41,46
	20	21,0	7,448	156,41
	25	97,3	6,877	669,18
40°С	15	4,52	3,880	17,54
	20	21,0	2,964	62,24
	25	97,3	2,685	261,30



Продовження таблиці 3.13

З ПМ м. А				
20°C	15	4,52	16,932	76,53
	20	21,0	15,960	335,16
	25	97,3	15,393	1 497,7
30°C	15	4,52	6,279	28,38
	20	21,0	6,080	127,68
	25	97,3	5,829	567,21
40°C	15	4,52	3,527	15,94
	20	21,0	3,040	63,84
	25	97,3	2,129	207,13

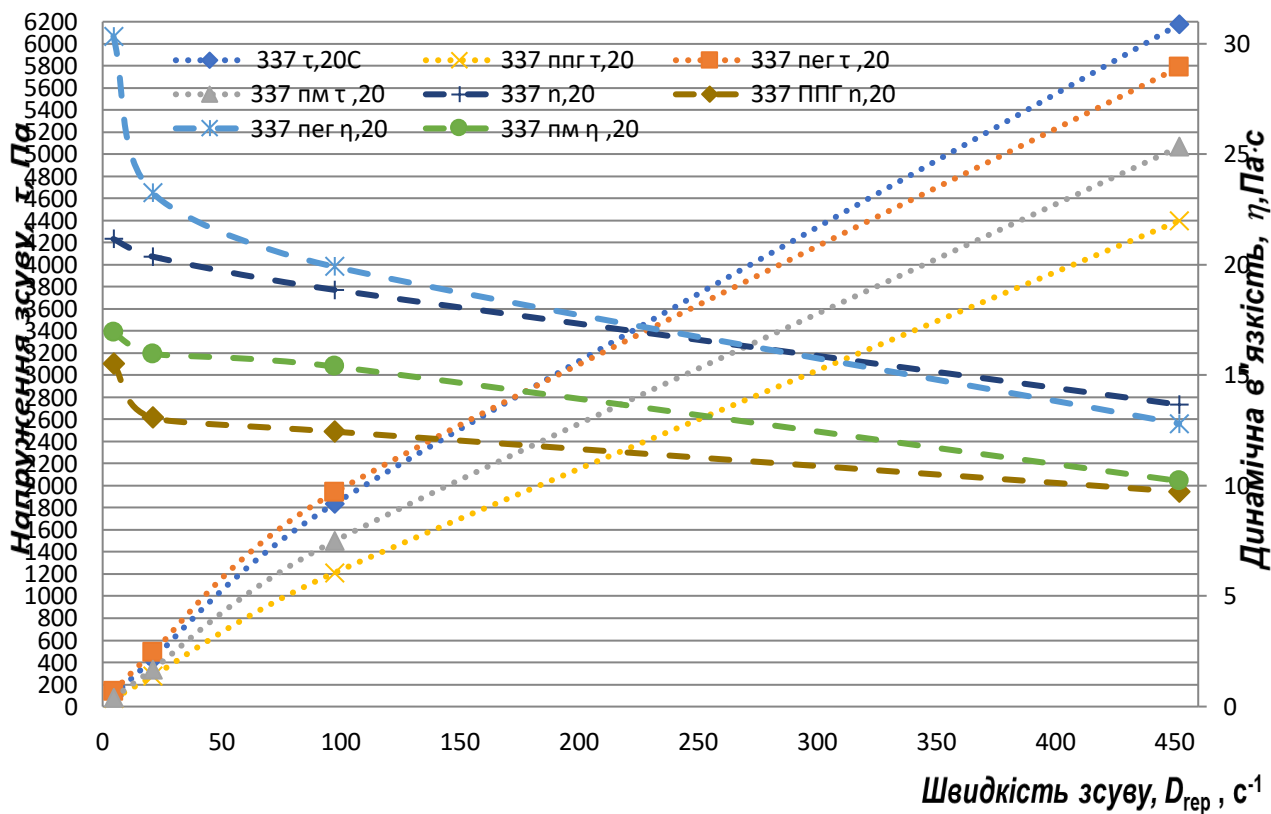


Рис.3.16. Реологічні властивості високов'язкої нафти св. № 337 з полімерними добавками – з ППГ, ПЕГ, ПМ при 20 °С

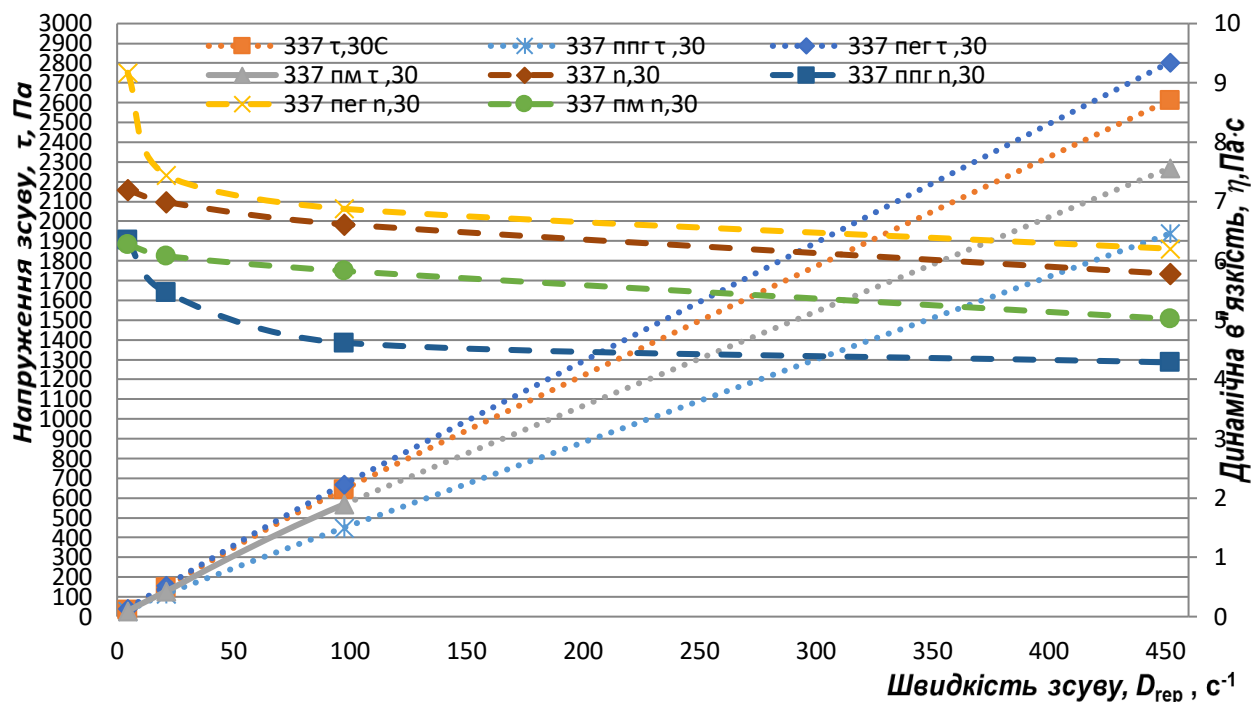


Рис.3.17. Реологічні властивості високов'язкої нафти св. № 337 з полімерними додатками – з ППГ, ПЕГ, ПМ при 30 °С

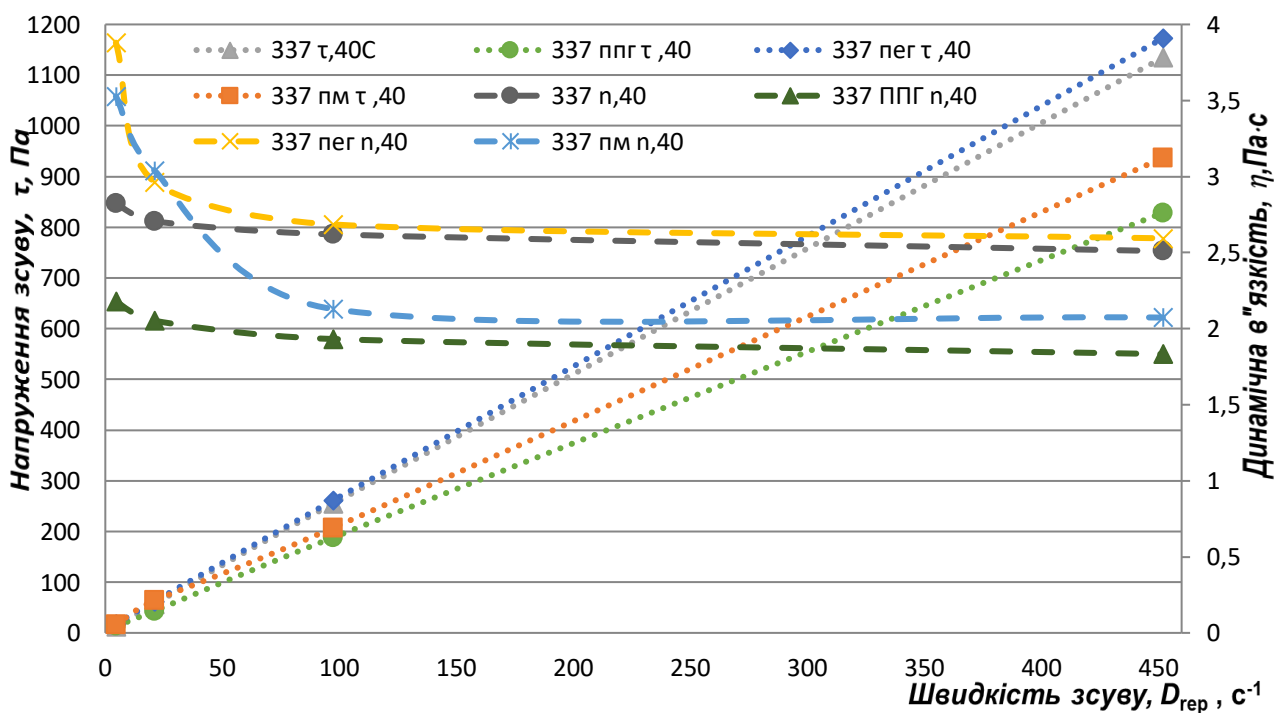


Рис.3.18. Реологічні властивості високов'язкої нафти св. № 337 з полімерними додатками – з ППГ, ПЕГ, ПМ при 40 °С

Додавання полімерних додатків до св.№337 також суттєво впливає на напруження зсуву. Так, при швидкості зсуву  $452 \text{ с}^{-1}$  за температур 20, 30 та 40 °С, напруження зсуву становить 6177 Па, 2613 Па та 1134 Па. Для даної проби дещо кращі результати показало додавання ППГ. Так, напруження зсуву за вищевказаних температур зменшилось відповідно до 4397,5, 1937,45 та 828,52 Па. Додавання ПЕГ і деемульгатора ПМ марки А також призводить до зниження напруження зсуву.

Для св.№337 динамічна в'язкість відповідно становить 13,666; 5,781 та 2,51 Па с при швидкості зсуву  $452 \text{ с}^{-1}$ . При додаванні ППГ та ПЕГ динамічна в'язкість зменшилась не суттєво, а при додаванні ПМ марки А на 25 %.

Проте, добавка полімерних сполук знижує в'язкість важкої нафти до певних значень, проте такої в'язкості ще не достатньо, щоб безперешкодно прокачувати нафту трубопроводом. В такому випадку одним з виходів з даної ситуації є додавання газового конденсату (ГК) до нафти. Для досліджень використовували ГК Шебелинського, Яблунівського та Ярівського ВПГ в кількості 30 % на нафту. Їх характеристика та розчинність в них нафт наведена в таблиці 3.14.

Таблиця 3.14

Результати фракційної розгонки КГС різних ВПГ  
та розчинності в них проб нафт

% відгону	Температура перегонки КГС з різних ВПГ, °С		
	Яблунівське ВПГ	Шебелинське ВПГ	Ярівське ВПГ
п.к	45	65	56
10%	49	69	80
20%	51	61	92
30%	54	70	102
40%	57	71	111
50%	60	71,5	122
60%	66	73	139

Продовження таблиці 3.14

70%	74	74	160
80%	81	77	210
90%	93	81	320
к.к	120 (99%)	93 (98,5%)	350 (92%)
Густина кг/м <sup>3</sup>	696	732	758
Показник заломлення	1,4015	1,4150	1,4353
Розчинність нафт в конденсаті			
Свердловина №88	Суміш нафти з конденсатом не однорідна, при зберіганні утворюється донний осад. Густина суміші по висоті циліндра не однорідна.		Суміш нафти з конденсатом однорідна
Свердловина №94			
Свердловина №337			

Аналізуючи розчинність нафт в ГК, встановили, що в ГК Яблунівського та Шебелинського ВПП нафти розчинились погано, суміш була не однорідна. Ці ГК відрізняються по фракційному складу від ГК Ярівського ВПП і очевидно містять в своєму складі алканові вуглеводні, які погано розчиняють асфальто-смолисті речовини. Газовий конденсат Ярівського ВПП суттєво відрізняється від двох інших по температурі кінця кипіння, що вказує на присутність ароматичних вуглеводнів, які сприяють розчиненню асфальто-смолистих сполук. Тому для зниження в'язкості в подальшому був використаний газовий конденсат Ярівського ВПП. Результати дії цього ГК на нафти Яблунівського родовища буде досліджено в наступному розділі.

### 3.3. Висновки до розділу 3

Узагальнюючи усі одержанні дані властивостей нафт Яблунівського родовища в Полтавській області України можна дійти таких висновків:

Досліджувані нафти мають високу густину ( $>950$  кг/м<sup>3</sup>) та характеризуються як дуже важкі нафти; вміст сірки в нафтах є високим і становить близько 3 %; в нафтах присутня велика кількість металів, всі нафти є ванадієвого типу, співвідношення  $V/Ni > 1$ ; нафти характеризуються високою температурою застигання 9-44 °С; нафти Яблунівського родовища мають аномально високу кінематичну в'язкість – за 20 °С свердловини № 88 -  $2120 \times 10^{-6}$ , м<sup>2</sup>/с, свердловини № 337 -  $1123 \times 10^{-6}$ , м<sup>2</sup>/с, свердловини 94 –  $4861 \times 10^{-6}$ , м<sup>2</sup>/с за 50 °С. Досліджувані нафти проявляють властивості ділатантних неньютонівських рідин 1-го класу. Описано результати визначення розчинності нафти у вуглеводневих розчинниках. Як видно з досліджень в легких газових конденсатах нафта розчиняється.

Шляхом проведення ґрунтовних досліджень визначено реологічні властивості високов'язких нафт трьох свердловин Яблунівського родовища. Зразки нафт св. №88 та №337 в області температур при 20°С при швидкості зсуву від 0,7 до 452 с<sup>-1</sup> мають криволінійні залежності напруження зсуву від швидкості зсуву, і поведуться як неньютонівські рідини. За температур вище 30 °С нафти із св. №88 та №337 стають ньютонівськими. Звідси впливає доцільність методу перекачування високов'язких нафт з підігрівом. В нафті св. № 94 в області температур 2-70 °С при швидкості зсуву вищій за 21 с<sup>-1</sup> криві залежності напруження зсуву від швидкості зсуву носять криволінійний характер, тому можна зробити висновок, що нафта св. № 94 поводиться як неньютонівська псевдопластична рідина в усій області досліджених температур. Досліджені реологічні параметри мають практичне значення для оцінки ефективності різних способів дії на реологічну поведінку нафт при їх добутку та транспортуванні. Отже, при підігріві нафт св. №88 та №337 вище 20°С їх неньютонівські властивості згладжуються, залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву

знижується. Нафта св. № 94 потребує більшого нагрівання або інших методів знижується в'язкості (додавання против'язкісних та депресорних присадок).

Додавання полімерних додатків ПЕГ, ППГ, кополімерів оксиду етилену та пропілену до високов'язких нафт суттєво знижує в'язкість, напруження зсуву і буде сприяти зниженню енергозатрат при видобутку та транспортуванні нафти. Для зниження в'язкості та одержання можливості видобутку нафт в пласт необхідно подавати важкий газовий конденсат – КГС Яблунівського або Ярівського ВПГ.

Матеріали, наведені в даному розділі опубліковані у фаховому виданні України, а також у науковому періодичному виданні, що індексується в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science) та [148-153], а також апробовані на наукових конференціях [154-158].

## РОЗДІЛ 4

### ЗНЕВОДНЕННЯ ВАЖКИХ НАФТ ЯБЛУНІВСЬКОГО РОДОВИЩА ТА ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ ОБЛАДНАННЯ

#### 4.1. Зневоднення важких нафт Яблунівського родовища

Нафти з високою в'язкістю характеризуються високою собівартістю видобутку, практично неможливим транспортуванням існуючими нафтопроводами та нерентабельною, за класичними схемами, переробкою. Встановлено, що введення ароматичних вуглеводнів змінює молекулярну рухливість групових компонентів нафти, що призводить до зниження в'язкості і агрегативної стійкості нафтової дисперсної системи. На практиці часто реологічні характеристики високов'язких нафт знижують розведенням більш легкими розчинниками, нафтою, газоконденсатом тощо. Окрім проблем з видобутком та транспортуванням важкої нафти, існують проблеми її переробки пов'язані зі складністю їх підготовки, а саме зневоднення і знесолення [95, 96].

Повноцінному процесу зневоднення перешкоджає підвищений вміст механічних домішок та стабілізаторів у вуглеводневій сировині. Цей показник є вагомим як у плані підготовки, так і подальшої переробки нафти, оскільки наявність механічних домішок викликає абразивне зношення трубопроводів, технологічного обладнання та утворення стійких емульсій. Окрім того, високий вміст води і хлористих солей у нафті викликає сильну корозію технологічного обладнання, збільшення енерговитрат і зменшення міжремонтного пробігу установок [78].

Для проведення процесу зневоднення було взято нафти із 4-х свердловин Яблунівського родовища України, а саме свердловин № 88, 94, 337 та 153, які відрізнялися густиною, в'язкістю та температурою застигання, а їх характеристика подана в підрозділі 2.1. Яблунівське родовище, характеризується покладами високов'язких нафт та можливою наявністю природних бітумів, вилучення яких традиційними методами малоефективне, а подекуди фактично

неможливе, оскільки вони мають властивості неньютонівських рідин. Варто зауважити, що ВВН із свердловини №152 не використовувалась в процесах зневоднення, оскільки згідно таблиці 3.1 характеризувалася відсутністю вмісту води, тобто потреба у її зневодненні відсутня.

Зневоднення досліджуваних високов'язких нафт, із 4-ох свердловин Яблунівського родовища, відбувалось із додаванням розчину деемульгатору у воді або сольвенті витрата яких становила 2мл, температура зневоднення 50 – 70°C [159]. Характеристику деемульгаторів, які використовувались у процесі зневоднення ВВН, подано в розділі 2. З ціллю полегшення подачі та точності дозування, було використано 5%-ові розчини різноманітних деемульгаторів у воді або сольвенті, відповідно. Результати проведеного зневоднення ВВН із 4-ох свердловин Яблунівського родовища подано в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Зміна ступеня зневоднення ВВН, взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища, з використанням різноманітних розчинів деемульгатора\*

Марка деемульгатора	Розчинність деемульгатора	№ свердловини	Ступінь зневоднення, %		
			50°C	60°C	70°C
ПМ м.А	в/р**	88	2	9	18
		94	1	6	13
		337	3	9	19
		153	4	13	26
ПМ м.Б	в/р	88	1	7	14
		94	1	5	10
		337	2	8	16
		153	5	11	23
ПМ-1441 м.А	н/р**	88	2	10	19
		94	2	9	14
		337	2	11	20
		153	4	15	29



## Продовження таблиці 4.1

Дисольван 4411	в/р	88	2	9	17
		94	1	7	14
		337	4	9	18
		153	6	13	30
Дисольван 2830	н/р	88	2	12	20
		94	2	10	14
		337	3	12	20
		153	5	15	32
Дисольван 3359	н/р	88	4	13	22
		94	3	10	14
		337	4	11	24
		153	5	17	33
Дисольван 3431	в/р	88	2	12	21
		94	2	9	12
		337	2	11	20
		153	3	14	25

\* використано 5%-ий розчин деемульгатора у воді або сольвенті;

\*\* в/р – водорозчинні, н/р- нафторозчинні.

Згідно, результатів проведених досліджень, які подано в таблиці 4.1 встановлено, що в результаті використання водорозчинних деемульгаторів марок ПМ м.А, ПМ м.Б, Дисольван-4411, Дисольван-3431 за температури 50°C та 60°C зневоднення емульсій важких високов'язких нафт практично не відбувається, оскільки ступінь їх зневоднення відносно не високий та становить 12-13%. Із зростанням температури процесу зневоднення ВВН до 70°C, із використанням вище перелічених деемульгаторів було встановлено, що ефективність зневоднення ВВН дещо зростає, але не суттєво. Тому для проведення подальших досліджень обрано нафторозчинні деемульгатори марки ПМ-1441 м.А, Дисольван-2830 та Дисольван-3359, при використанні яких ступінь зневоднення ВВН Яблунівського родовища зростає та знаходиться в межах від 14 до 33%.

Як видно, із вище одержаних результатів, зневоднення ВВН, одержаних з 4-ох свердловин Яблунівського родовища, за використання лише деемульгаторів не надто ефективно, водночас досліджувані ВВН характеризуються високим

вмістом солей (таблиця 3.1.), що у свою чергу вимагає додаткового їх знесолювання.

Процес зневоднення ВВН, одержаних з 4-ох свердловин Яблунівського родовища, здійснюється шляхом змішування ВВН із прісною водою (10% мас. на сировину). Одержана, в результаті змішування ВВН із прісною водою, емульсія надходить на наступний етап зневоднення із використанням вище обраних деемульгаторів, результати якого подано в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2.

Зміна ступеня зневоднення ВВН, взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища, з використанням різноманітних розчинів деемульгатора\* та води\*\*

Марка деемульгатора	Температура, °С	Витрата деемульгатора, мл (ppm)	Ступінь зневоднення %			
			Св. №88	Св. №94	Св. №153	Св. №337
ПМ-1441 м.А	50	0,5 (260)	72	63	75	56
Dissolvan-2830	50	0,5 (260)	71	64	74	55
Dissolvan-3359	50	0,5 (260)	69	61	76	54
ПМ-1441 м.А	60	1 (500)	75	65	77	58
Dissolvan-2830	60	1 (500)	73	67	75	57
Dissolvan-3359	60	1 (500)	71	64	78	56
ПМ-1441 м.А	70	1 (500)	77	67	79	59
Dissolvan-2830	70	1 (500)	75	69	77	58
Dissolvan-3359	70	1 (500)	73	66	79	59
ПМ-1441 м.А	80	1 (500)	79	69	81	61
Dissolvan-2830	80	1 (500)	77	71	79	60
Dissolvan-3359	80	1 (500)	75	68	82	62
ПМ-1441 м.А	90	1 (500)	81	71	84	63
Dissolvan-2830	90	1 (500)	79	73	81	62
Dissolvan-3359	90	1 (500)	78	70	83	64

\* використано 5%-ий розчин деемульгатора у воді або сольвенті;

\*\* вміст додатково доданої води становить 10% мас.

Як видно, із таблиці 4.2, в результаті додавання 10% мас. води на сировину та різної кількості деемульгатора, відбувається зростання ступеня зневоднення ВВН, одержаних із 4-ох свердловин Яблунівського родовища, водночас у всіх випадках він є недостатнім для використання ВВН у подальших процесах нафтопереробки.

ВВН Яблунівського родовища, характеризуються високим значенням в'язкості, відповідно з метою забезпечення їх видобутку технологічним процесом передбачено їхнє розрідження конденсатом газовим стабільним. У подальших дослідженнях було використано легкий газовий конденсат (ЛГК) Яблунівського відділення переробки газового конденсату (ВПГ) та важкий газовий конденсат (ВГК) Ярівського відділення переробки газового конденсату, їх характеристика подана вище в підрозділі 2.1.

З метою встановлення зміни в'язкості від температури, досліджувані нафти, із свердловин №88, №94 та №337 Яблунівського родовища, змішували із легким або важким газовим конденсатом у кількості 30% мас. на сировину. Високов'язкі нафти із св. № 152, №153 не змішували з ЛГК або ВГК, оскільки вони вже містили розчинник. Результати дослідження залежності зміни в'язкості від температури, досліджуваних ВВН Яблунівського родовища, при їх змішуванні з ЛГК або ВГК наведено на рис. 4.1- 4.3.

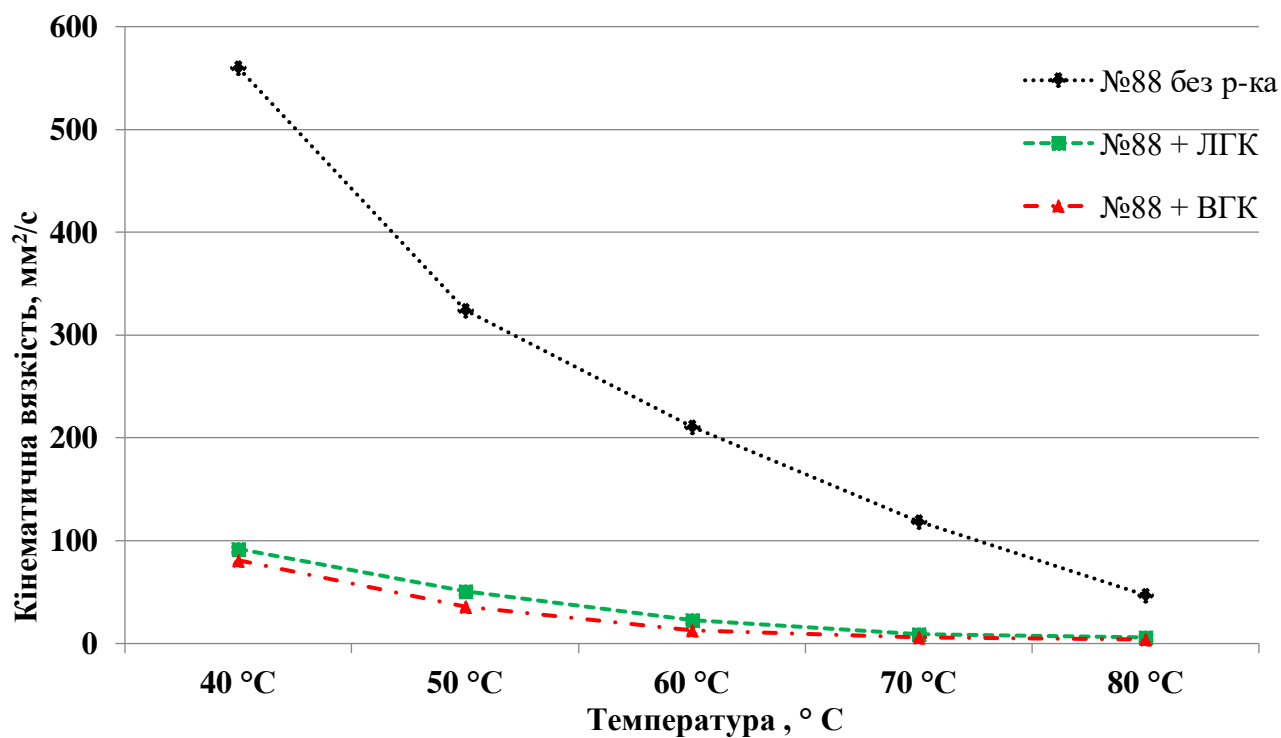


Рис. 4.1. Зміна в'язкості ВВН із св. №88 при додаванні ЛГК та ВГК залежно від температури

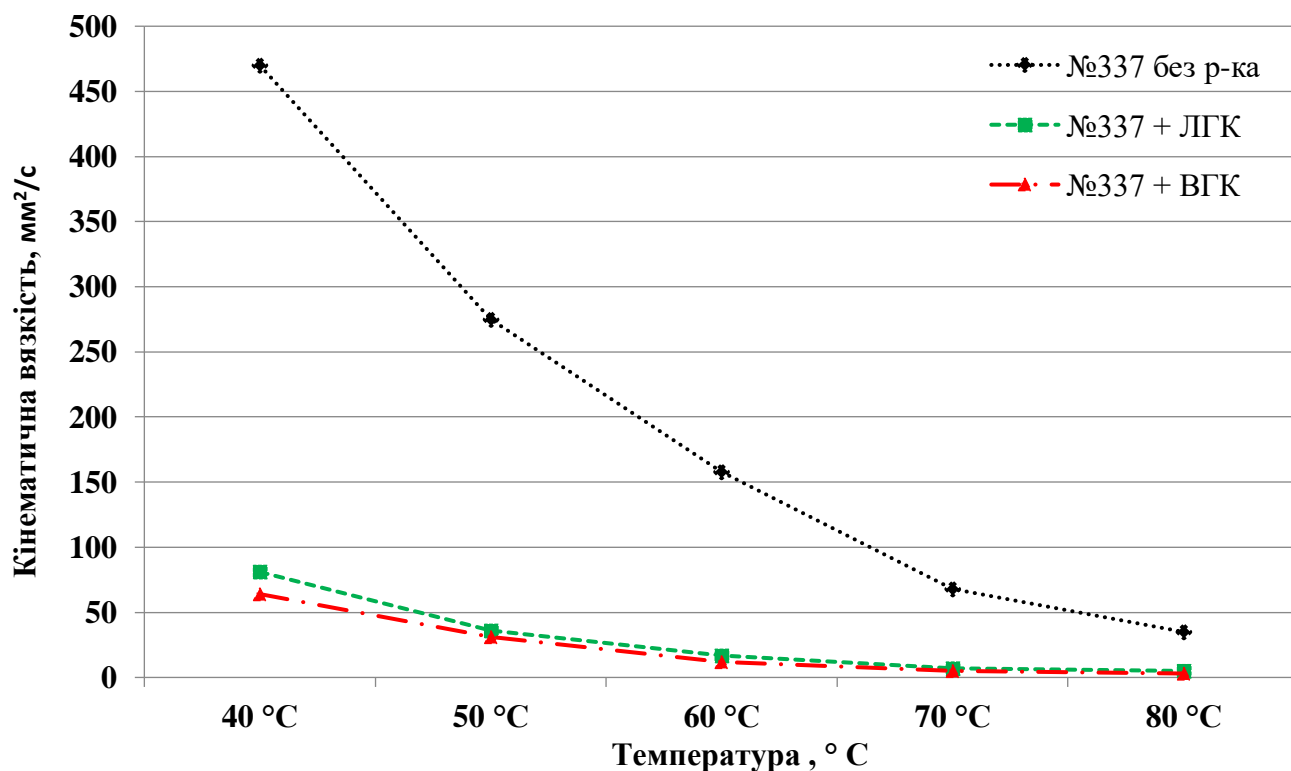


Рис. 4.2. Зміна в'язкості ВВН із св. №94 при додаванні ЛГК та ВГК залежно від температури

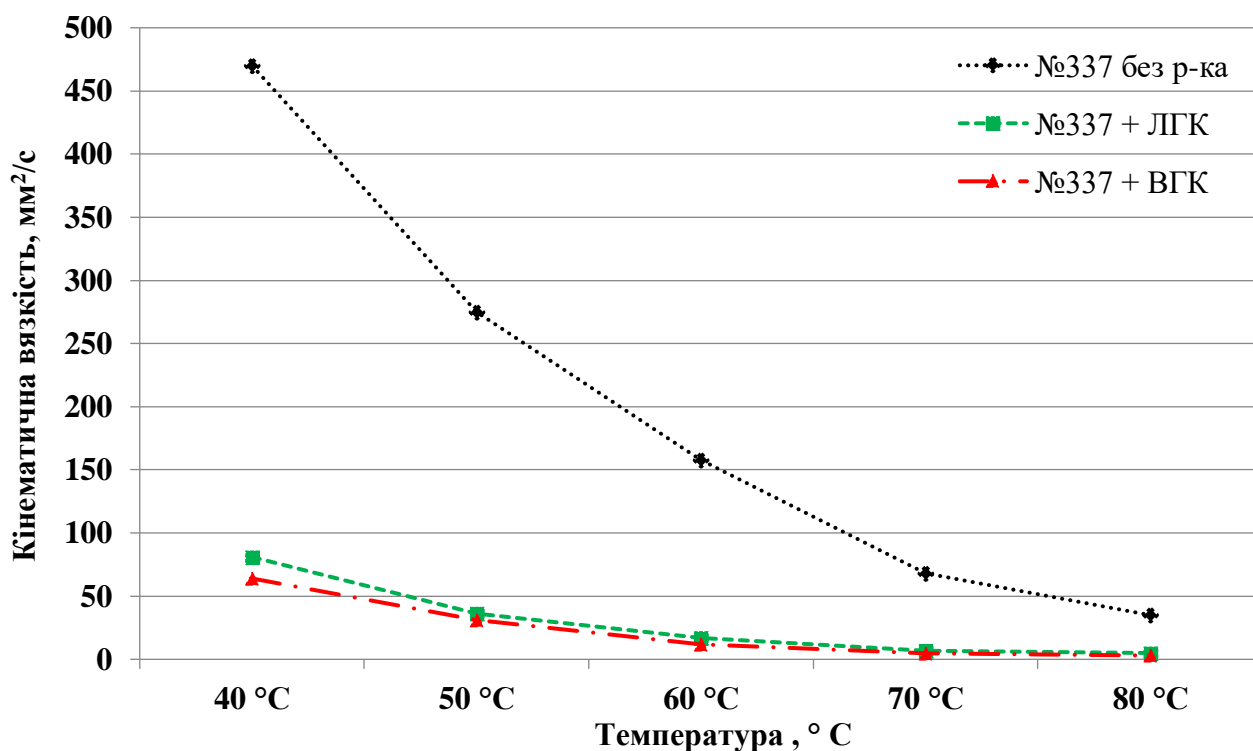


Рис. 4.3. Зміна в'язкості ВВН із св. №337 при додаванні ЛГК та ВГК залежно від температури

В результаті розведення ВВН, взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища розчинниками ЛГК та ВГК в кількості 30% мас. на сировину, одержуємо зниження в'язкості вихідної ВВН практично в 5-6 разів. При цьому більше зниження в'язкості спостерігається при розведенні розчинником ВГК. Крім того, при додаванні ЛГК частина асфальто-смолистих речовин не розчиняється, що негативно впливає на гомогенізацію нафтової емульсії, що у свою чергу призводить до її розшарування.

Зневоднення одержаних проб ВВН із розчинниками ЛГК та ВГК, проводили з додаванням розчину деемульгатора в сольвенті в кількості 0,2; 0,5; 1,0 та 2,0 мл, а температура процесу зневоднення становила 50°C, одержані результати подано в таблицях 4.3 та 4.4.

Таблиця 4.3.

Вплив витрати деемульгатора при зневодненні високов'язких нафт із додаванням легкого газового конденсату за  $t=50\text{ }^{\circ}\text{C}$

№ свердловини	Вміст води в нафті	Ступінь зневоднення при додаванні 5-ти % розчину деемульгатора в сольвенті, мл.			
		0,2	0,5	1	2
ПМ-1441 м.А					
88	5,1	32	42	69	86
94	25,2	12	25	53	74
337	5,5	21	39	62	84
153	5,2	51	63	89	98
Дисольван-2830					
88	5,1	29	38	67	84
94	25,0	11	24	49	72
337	5,5	20	37	60	79
153	5,2	49	62	87	97
Дисольван-3359					
88	5,1	33	43	70	91
94	25,0	14	29	56	81
337	5,5	23	41	64	89
153	5,2	53	69	93	99

Таблиця 4.4.

Вплив витрати деемульгатора при зневодненні високов'язких нафт із додаванням важкого газового конденсату за  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

№ свердловини	Вміст води в нафті	Ступінь зневоднення при додаванні 5-ти % розчину деемульгатора в сольвенті, мл.			
		0,2	0,5	1	2
ПМ-1441 м.А					
88	5,1	35	45	73	94
94	25,0	16	32	59	84
337	5,5	25	44	69	93
Дисольван 2830					
88	5,1	34	44	72	92
94	25,0	15	33	61	85
337	5,5	26	45	68	92
Дисольван 3359					
88	5,1	35	45	74	94
94	25,0	16	35	63	87
337	5,5	27	47	70	95

В результаті проведених досліджень, які подано в таблицях 4.3 і 4.4 встановлено, що при додаванні розчинника легкого газового конденсату і важкого газового конденсату суттєво покращується процес зневоднення важких високов'язких нафт. Однак для досягнення значного результату необхідно додавати значну кількість деемульгатора. Деемульгатор ПМ-1441 м.А вітчизняного виробництва та імпортований деемульгатор Дисольван-2830, 3359 мають приблизно однакову ефективність. Враховуючи суттєву різницю в ціні і

доступності для визначення оптимальних умов зневоднення було обрано деемульгатор ПМ-1441 м.А.

Дослідження впливу витрати деемульгатора і температури на ефективність зневоднення та знесолення ВВН, взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища, подано в таблиці 4.5. Проби нафт, взятих із свердловин №88, 94 та 337 Яблунівського родовища, розчиняли із використанням розчинника ВГК. Оскільки, в нафті взятій із свердловини №153, вже знаходився розчинник, відповідно додаткова кількість розчинника не додавалась. Для процесу знесолення ВВН, одержаних з 4-ох свердловин Яблунівського родовища, було додано прісну воду (10% мас. на сировину), оскільки в результаті змішування з прісною водою солі розподіляються по всьому об'єму ВВН.

Таблиця 4.5.

Вплив температури та витрати деемульгатора на ефективність зневоднення та знесолення ВВН деемульгатором марки ПМ-1441 м.А при додаванні ВГК і води

№ свердловини	Вміст води в нафті	Температура, °С	Ступінь зневоднення, %, при додаванні 5% розчину деемульгатора в сольвенті, мл			Ступінь знесолення, %, при додаванні 5% розчину деемульгатора в сольвенті, мл
			0,2	0,5	1	1
88	5,1	50	32	42	69	70
94	25,0	50	12	25	53	54
337	5,5	50	21	39	62	60
153	15,2	50	51	63	89	87
88	5,1	60	49	63	91	90
94	25,0	60	27	42	79	80
337	5,5	60	43	59	89	92
153	15,2	60	74	92	99	94
88	5,1	70	69	86	95	94



## Продовження таблиці 4.5

94	25,0	70	39	59	87	85
337	5,5	70	65	81	96	93
153	15,2	70	85	98	99	95

\* кількість ВГК становить 30% мас. на сировину, кількість води 10% мас. сировину

Так як значення в'язкості та вмісту води у досліджуваних ВВН, взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища, різний, відповідно оптимальні умови зневоднення даних нафт теж відрізнятимуться. Для ВВН взятих із свердловин № 88, 337 та 153 Яблунівського родовища, температура процесу зневоднення та знесолення становитиме – 60-70°C, витрата деемульгатора становитиме 0,2-0,5 (100-250 ppm). Для ВВН із свердловини №94 Яблунівського родовища, де значення в'язкості найвище, температура процесу повинна бути не менше 70°C, витрата деемульгатора становитиме 0,5-1,0 мл (250-500 ppm).

При додаванні 30% мас. на сировину ВГК та 10% мас. на сировину води до досліджуваних ВВН, відбувалось зростання їх ступеня зневоднення (див. табл.4.5). Встановлено, що із зростанням температури процесу зростає і ступінь знесолення досліджуваних ВВН відповідно. Згідно з результатами проведених досліджень, встановлено оптимальні умови проведення процесу зневоднення та знесолення ВВН, взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища:

- температура - 70 °C;
- витрата деемульгатора 1,0 мл (500 ppm);
- кількість розчинника ВГК – 30% мас. на сировину;
- кількість доданої води – 10% мас. на сировину.

#### 4.2. Захист від корозії нафтозаводського обладнання в процесах переробки ВВН.

Досвід боротьби з корозією показує, що використання інгібіторів є найбільш простим та відносно недорогим методом захисту технологічного

обладнання. Інгібітор корозії, введений в агресивне середовище, гальмує процес корозійного руйнування металів. Тому нами було запропоновано одержати нітрогеновмісні речовини з рослинної та тваринної сировини і дослідити їх властивості як інгібіторів корозії. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести вибір речовин, які би на основі теоретичних передумов та їх хімічного складу могли би проявляти захисні властивості;
- синтезувати інгібітори корозії на основі вибраних речовин;
- визначити фізико-хімічні властивості синтезованих продуктів та їх захисний ефект в агресивному середовищі, яке імітує пластову воду на нафтопромислах, дренажні води з термо- та електродегідраторів;
- порівняти захисні властивості інгібіторів, одержаних з різних речовин.

Авторами [79] встановлено, що інгібітори корозії на основі ненасичених кислот проявляють більший захисний ефект порівняно з інгібіторами, які синтезовані з продуктів, що містять насичені кислоти. Тому для подальших досліджень вибрано рослинні олії з найбільшим вмістом ненасичених кислот, а саме: кукурудзяну, соєву та соняшникову олії. Так, в соєвій олії загальний вміст ненасичених кислот складає 77,0%, в соняшниковій – 91,5%, в кукурудзяній – 80,5%. Для порівняння було взято кокосову олію, в якій вміст ненасичених кислот достатньо малий (8%), проте є достатній вміст насиченої лауринової кислоти (48%). Всі ці продукти являють собою суміш гліцерину та відповідних кислот. Для розширення сировинної бази та порівняння захисних властивостей було взято яловичий жир, оскільки в його складі присутні ненасичені кислоти в кількості 51%.

Характеристика вибраних олій та яловичого жиру, подана нижче у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6.

Склад ненасичених та насичених кислот в обраних рослинних оліях та в яловичому жирі

Кислота	Формула	М	T <sub>пл</sub> , °C	Коко-сова (%)	Кукурудзяна (%)	Соева (%)	Соняшникова (%)	Суміш кислот з яловичого жиру, (%)
Лауринова	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	43,6	48	-	-	-	-
Міристинова	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	58,0	17	-	-	-	-
Пальмітинова	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	62,9	9	9-19	-	-	32,5
Стеаринова	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	69,9	2	1-3	3-5	3-6	14,5
Олеїнова	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	13,2	7	26-40	22-31	14-35	48,3
Ерукова	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	333	33,5	-	-	-	-	-
Лінолева	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	-	1	40-55	43-58	59-75	2,7
Ліноленова	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	278	-	-	1	6-11	-	-
Загальна середня кількість ненасичених кислот	-	-	-	8,0	80,5	77,0	91,5	51,0

В результаті реакції жирних кислот яловичого жиру з диетаноламіном відбувається утворення амінів жирних кислот. При взаємодії рослинних олій з

диетаноламіном, було одержано аміни жирних кислот і гліцерин, який входить у склад інгібітора корозії. В результаті взаємодії кислот з триетаноламіном відбувалось утворення естерів. В одержаних продуктах було проведено встановлення значень густини, показника заломлення та захисного протикорозійного ефекту.

Умови та результати синтезу інгібіторів корозії з суміші кислот яловичого жиру, а також рослинних олій з диетаноламіном та триетаноламіном, подано в таблиці 4.7. Захисний ефект визначали згідно методик, які наведені в підрозділі 2.3.1.

Таблиця 4.7.

Умови синтезу інгібіторів корозії з суміші кислот яловичого жиру та рослинних олій з диетаноламіном та триетаноламіном, і їх фізичні показники

№ проби	Температура, °С	Тривалість синтезу, год	Співвідношення компонентів синтезу	$n_D^{20}$	$\rho_4^{20}$	Захисний ефект, %
суміш кислот з яловичого жиру / диетаноламін						
№1	120±2	3	75/25	1,4867	0,9646	26,09
№2	130±2	3	75/25	1,4866	0,9859	48,91
№3	140±2	3	75/25	1,4866	0,9741	47,83
№4	130±2	3	65/35	1,4865	0,9914	46,74
№5	130±2	3	85/15	1,4865	0,9570	-22,39
№6	130±2	4	75/25	1,4652	0,9771	74,66
№7	130±2	5	75/25	1,4663	0,9781	64,88
рослинні олії / диетаноламін						
№8	130±2	4	78/22 (соняшникова)	-	-	80,34
№9	130±2	4	78/22 (соєва)	-	-	54,26
№10	130±2	4	74/26 (кокосова)	-	-	43,62
Кислоти з яловичого жиру / триетаноламін						
№11	120±2	3	64,5/35,5	1,4813	1,0230	79,52
№12	130±2	3	64,5/35,5	1,4804	1,0130	77,92
№13	140±2	3	64,5/35,5	1,4817	0,9839	76,38
№14	150±2	3	64,5/35,5	1,4764	0,9965	67,69
рафінована соняшникова олія / триетаноламін						
№15	120±2	4	69,33/30,67	1,4672	0,9684	9,46
№16	130±2	4	69,33/30,67	1,4822	0,9757	37,77

Продовження таблиці 4.7

№17	140±2	4	69,33/30,67	1,4804	0,9839	40,92
№18	150±2	4	69,33/30,67	1,4789	0,9758	80,31
нерафінована соняшникова олія / триетаноламін						
№19	120±2	4	69,33/30,67	1,4785	0,9192	4,69
№20	130±2	4	69,33/30,67	1,4786	0,9704	69,31
№21	140±2	4	69,33/30,67	1,4772	0,9789	75,62
№22	150±2	4	69,33/30,67	1,4834	0,9844	21,23
кукурудзяна олія/триетаноламін						
№23	120±2	4	65,33/34,67	1,4792	0,9754	11,77
№24	130±2	4	65,33/34,67	1,4825	0,9814	68,46
№25	140±2	4	65,33/34,67	1,4749	0,9829	49,21
№26	150±2	4	65,33/34,67	1,4814	0,9854	33,08
кокосова олія/триетаноламін						
№27	120±2	4	65,33/34,67	1,4830	0,9400	45,69
№28	130±2	4	65,33/34,67	1,4815	0,9580	70,08
№29	140±2	4	65,33/34,67	1,4795	0,9750	47,85
№30	150±2	4	65,33/34,67	1,4818	0,9800	66,15

Аналізуючи одержані результати, які подані в табл. 4.7, можна зауважити, що значення густини і показника заломлення одержаних продуктів змінювались у вузьких межах. Захисний ефект одержаних продуктів змінювався в залежності від використаного вихідного продукту (жиру або олії) та кількості диетаноламіну, доданого в процесі синтезу, тривалості та температури синтезу. Так, при використанні яловичого жиру в кількості 75%, тривалості синтезу 3 год. та за різних температур синтезу, захисний ефект одержаних продуктів (проби №1-3) був незначний – 26-48%. Як наслідок продукт, одержаний при нижчій температурі (120°C, проба №1) захисні властивості поверхні проявляв слабше. Проба №4, одержана в подібних умовах (за температури 130°C та тривалості 3 год.), але при більшому вмісті диетаноламіну до 35% мас., показала невеликий захисний ефект, аналогічний попереднім продуктам. А проба №5 при вмісті диетаноаміну 15% мас. не захищала поверхню металу від корозії. При збільшенні температури та зростання тривалості синтезу до 4 год. при вмісті диетаноламіну

25 %, проба №6 показала найбільший ступінь захисту - 74,66 %, водночас зростання тривалості синтезу до 5 год. (проба №7) при тому ж вмісті диетаноламіну (25%) не сприяло збільшенню захисного ефекту, а навпаки, зменшило його на 10%. При нейтралізації кислот яловичого жиру диетаноламіном захисний ефект одержаних продуктів проходить через максимум при температурі 130 °С, подальше зростання температури призводить до незначного зниження захисного ефекту. Зростання тривалості синтезу значно більше впливає на захисний ефект речовин, але також проходить через максимум. Оптимальними для синтезу інгібіторів корозії з кислот яловичого жиру є температура 130-140°C та тривалість синтезу – 4 год. В результаті зростання або зниження співвідношення компонентів, від стехіометрично розрахованого за середньою молекулярною масою кислот, відбувається зниження ефективності речовин. Тобто надлишковий вміст кислот або аміну не дає позитивного ефекту.

При аналізі ефективності амінів, одержаних на основі рослинних олій, чітко спостерігається залежність ефективності продукту від загального вмісту ненасичених кислот у вихідній олії. Найвищий захисний ефект у продукту на основі соняшникової олії, менший в продукту на основі соєвої олії, найменший – на основі кокосової.

При одержанні естерів на основі кислот яловичого жиру і триетаноламіну оптимальна температура синтезу становить 120-130 °С, при цьому ефективність естерів суттєво вища за ефективність амінів. У випадку використання триетаноламіну ступінь захисту всіх одержаних продуктів зростає. При цьому найбільший захисний ефект спостерігається в інгібітора, одержаного на основі рафінованої соняшникової олії (80%) за тривалості синтезу 4 год. та температурі 150°C. Високий ступінь захисту (79%) показав яловичий жир з триетаноламіном за тривалості синтезу 3 год. та температурі 120°C. Продукт з нерафінованої соняшникової олії дещо менше захищав металеву поверхню, найбільший захисний ефект 75% мав продукт, одержаний за тривалості синтезу 4 год. та температурі 140°C. Інгібітори, одержані на основі кукурудзяної олії ще менше

захищали поверхню, пік захисного ефекту приходився на продукт, одержаний за тривалості синтезу 4 год. та температурі 140°C. Інгібітори на основі кокосової олії проявили найбільший захист за тривалості синтезу 4 год. та температурі 130°C. Захисний ефект естерів, одержаних з різних олій має різну залежність від температури синтезу. Для рафінованої соняшникової олії захисний ефект значно зростає при зростанні температури до 150°C, для нерафінованої соняшникової максимум ефективності припадає на температури 130-140°C, для кукурудзяної олії оптимальною є температура 130°C. Як і у випадку одержання інгібітору корозії на основі олій та диетаноламіну, естери проявляють більшу або меншу ефективність за різного вмісту ненасичених кислот в тригліцеридах олії. Різну ефективність продукту, одержаного з рафінованої та нерафінованої олії можна пояснити різним вмістом насичених і ненасичених кислот в олії, а також домішок, які були в нерафінованій олії і стали неефективним баластом у продукті. Як відомо, вміст ненасичених кислот в кокосовій олії був найменшим (7%), проте, даний інгібітор проявив досить високий захисний ефект – 70%. Найбільший захисний ефект проявив інгібітор, одержаний з рафінованої соняшникової олії за тривалості синтезу 4 год. та температурі 150°C – 80%.

Порівнюючи результати захисного ефекту одержаних інгібіторів, можна стверджувати, що всі продукти (аміни та естери), одержані з олій та тваринного жиру проявляють захисні властивості.

Для подальших досліджень було вибрано 5 синтезованих інгібіторів корозії, які показали найвищий захисний ефект в середовищі реактивне паливо – водний розчин солей. Для досліджень корозійних властивостей, було взято суміш нафт свердловин №88, №94, №337, оскільки вони характеризувались, як нафти з високим вмістом сірки. Тому бензинова і дизельна фракція, з такої суміші, буде володіти високими кородуючими властивостями. З огляду на те, було зроблено розгонку суміші нафт і відібрано бензинову та дизельну фракцію. Вихід цих фракцій склав 21% на нафту з вмістом сірки – 0,69%. Під час дослідження фракції бензину з фракцією дизельного палива, в корозійному середовищі реактивне паливо, було замінено на суміш бензинової та дизельної

фракції, одержаних із ВВН, взятих із 3-ох свердловин Яблунівського родовища. Температуру для дослідження було вибрано 50-60°C, відповідно як і в ємності зрошення атмосферних колон. Інгібітор вводили у виді 5%-го розчину в сольвенті. Тривалість дослідження становила 3 год., а витрата інгібітора становила 100-200 ppm. Корозійна дія суміші бензинової і дизельної фракції одержаних із суміші ВВН Яблунівського родовища з використанням синтезованих інгібіторів корозії та ДЕОЛ 4241 м.Б представлена в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8.

Корозійна дія суміші бензинової і дизельної фракції одержаних із суміші ВВН Яблунівського родовища з використанням синтезованих інгібіторів корозії та

## ДЕОЛ 4241 м.Б

Інгібітор корозії	T, °C	Витрата	Захисний ефект,
№6	50	100	72,1
№8	50	100	78,1
№11	50	100	75,9
№18	50	100	76,5
№21	50	100	74,3
ДЕОЛ 4241 м.Б.	50	100	94,6
№6	60	100	65,2
№8	60	100	70,1
№11	60	100	69,2
№18	60	100	71,3
№21	60	100	67,1
ДЕОЛ 4241 м.Б.	60	100	92,1
№6	60	200	78,3
№8	60	200	84,2
№11	60	200	83,1
№18	60	200	88,3
№21	60	200	82,4
ДЕОЛ 4241 м.Б.	60	200	90,9



Отже, всі досліджувані інгібітори корозії, показали достатньо високу захисну здатність. При зростанні температури корозійного середовища від 50 до 60°C захисний ефект зменшився на 2,5-7%, при зростанні витрати інгібітора від 100 до 200 ppm захисний ефект виріс від 6 до 15% в залежності від інгібітора корозії.

Варто зауважити, що достатньо високу захисну дію проявив інгібітор на основі амідів поліаміннафтоєвих кислот з циклогексаламіном, на основі амінів одержаних з суміші кислот яловичого жиру і диетаноламіну та кислот рафінованої соняшникової олії і триетаноламіну. Водночас, найвищу захисну дію проявив інгібітор ДЕОЛ 4241 м.Б за температури 60°C та витраті інгібітора 200 ppm, яка становить 90,9 %.

#### 4.3. Математична обробка результатів досліджень.

В даному розділі описано дослідження залежності ступеня зневоднення  $Z$  (%) нафт Яблунівського родовища 4-охсвердловин: св.№88, св.№94, св.№153, св.№337 від витрати  $g$  (г/т), температури  $t$  (°C).

Для математичного опису даних залежностей використано кореляційно-регресійний аналіз [160].

Вибіркове рівняння прямої лінії регресії залежності  $Y$  на  $X$  у вигляді можна розрахувати за такою формулою:

$$Y = b_0 + b_1X \quad (4.1)$$

де  $Y$  – захисний ефект, %;  $X$  – витрата  $g$  (г/т), температура  $t$  (°C).

Метод найменших квадратів було обрано для визначення параметрів рівняння регресії. Та розраховані коефіцієнти рівняння регресії  $b_0$  та  $b_1$ , звідси одержано лінійні рівняння регресій.

На основі  $t$ -критерію Стьюдента здійснювали оцінку статистичної значущості коефіцієнтів регресії. Де попередньо визначали величину стандартної помилки коефіцієнтів рівняння регресії  $S_{b_i}$ . Порівнювали трозрах. з  $t_{табл.}$  і якщо при цьому виконувалась нерівність трозрах. $b_i > t_{табл.}$   $\alpha$ ,  $n-2$  (де  $n$  – кількість експериментів), тоді коефіцієнт регресії  $b_i$  вважається статистично значущим для вибраного рівня значущості  $\alpha$ .

Проводили оцінку щільності лінійного кореляційного зв'язку змінних  $X$  та  $Y$  через знаходження коефіцієнта кореляції  $r_{yx}$ . За вибраного рівня значущості  $\alpha$ , перевірку статистичної значущості вибіркового коефіцієнта кореляції  $r_{yx}$  виконували порівнянням розрахункового значення  $r_{yx}$  з табличним. Якщо виконується така нерівність, то коефіцієнт кореляції  $r_{yx}$  визнають статистично значущим:

$$|r_{yx}| \sqrt{n-1} \geq r_{\text{табл.}, \alpha, n-1} \quad (4.2)$$

Для того щоб, перевірити гіпотезу про адекватність одержаного рівняння регресії експериментальним даним, обраховували величину критерію Фішера  $F_{\text{розрах.}}$ , використовуючи допоміжні дані. За вибраним рівнем значущості  $\alpha$ , розрахункове значення критерію Фішера  $F_{\text{розрах.}}$  порівнювали з табличним. Якщо виконується така нерівність:

$$F_{\text{розрах.}} < F_{\text{табл.}, \alpha, f_1, f_2} \quad (4.3)$$

тоді, регресійна модель визнається адекватною та може бути використана для передбачення значень залежності змінної  $Y$  при всіх значеннях незалежної змінної  $X$  у межах спостережуваних в експерименті значень останньої.

Також було визначено стандартну помилку апроксимації  $S_{\text{апр}}$ , яку можна використати для оцінки помилки передбачень залежної змінної  $Y$  за регресійною лінійною моделлю.

Обчислювали середню відносну помилку апроксимації  $\varepsilon$  (в % від середньої величини залежної змінної  $Y$ ). Чим менша величина  $\varepsilon$ , тим точнішими будуть передбачення значень змінної  $Y$  за рівнянням регресії.

Для визначення того, яку частину спостереженої варіації залежної змінної  $Y$  можна пояснити впливом незалежної змінної  $X$ , знаходили коефіцієнт детермінації  $r^2_{yx}$ . Він вимірює частку цих елементів варіації в  $Y$ , які містяться також у  $X$ , тобто частку в загальній варіації змінної  $Y$  тієї її частини, що визначена впливом  $X$ .

В таблиці 4.9 наведені основні параметри для побудови регресійних моделей.

Таблиця 4.9

## Основні параметри для побудови регресійних моделей

параметри процесу	критеріальне рівняння захисного ефекту	стандартна помилка апроксимації $S_{bi}$	Критерії Стьюдента			коефіцієнт кореляції		критерій Фішера		стандартна помилка апроксимації $S_{апр}$	відносна помилка апроксимації $\varepsilon$ , %	коефіцієнт детермінації $d_{yx}$ , %
			$t_{розрах.b0}$	$t_{розрах.bi}$	$t_{табл}$ $\alpha, n-2.$	$r_{yx}$	$r_{табл \alpha}$	$F_{розрах.}$	$F_{табл.}$ $\alpha$ $f1, f2$			
№ Св.88												
витрата, г/т	$Z = 65,75+0,062g$	0,0103	6373,52	6,014	12,7	0,949	0,811	0,054	161	17,72964004	21,27556805	90,06
тем-ра, °C	$Z = 7=+1,3 t$	0,070	99,90736	18,55422	12,7	0,928	0,878	0,0798	161	18,38478	21,62915	86,12
№ Св.94												
витрата, г/т	$Z = 27,90+0,12 g$	0,002846	9802,35	41,87692	12,7	0,99887	0,811	0,00112	161	34,05957166	55,23173783	99,60
тем-ра, °C	$Z = -29+1,7 t$	0,070065	-413,902	24,26322	12,7	0,956325	0,878	0,046713	161	24,04163	32,93374	91,4

## Продовження таблиці 4.9

№ Св.153												
витрата, г/г	Z = 84,98+0,032g	0,011028	7705,5	2,88678	12,7	0,82370	0,811	0,23693	161	9,098104759	9,67883485	67,73
тем-ра, °С	Z = 65,66+0,5 t	0,218119	301,059	2,29233	12,7	0,86602	0,878	0,66865	161	19,78215	20,6782	80
№ Св.337												
витрата, г/г	Z = 59,21+0,075g	0,006226	9511,22	12,7615	12,7	0,98691	0,811	0,01335	161	21,63715939	26,82292487	97,22
тем-ра, °С	Z = -17=+1,6 t	0,097933	-173,588	16,8482	12,7	0,93865	0,878	0,09230	161	23,90607	29,15374	87,98

приймаємо рівень значущості  $\alpha=0,05$

На основі розрахованих закономірностей та критеріїв залежності захисного ефекту  $Z$  (%) від витрати  $g$  (г/л), температури  $t$  (°C) зроблено такі висновки:

1. Знайдено рівняння, які описують вплив витрати  $g$  (г/л), температури  $t$  (°C) на ступінь зневоднення  $Z$  (%).
2. При визначенні залежності захисного ефекту від витрати та часу розрахункові значення коефіцієнтів  $t_{розрах. b_0}$  та  $t_{розрах. b_1}$  перевищують табличні при рівні значущості  $\alpha=0,05$  та числі степенів свободи для залежності від витрати –  $f = n-2 = 1$ , для залежності від температури –  $f = n-2 = 1$ . Отже коефіцієнти рівнянь регресії  $b_0$  та  $b_1$  в даних залежностях статистично значущі. В залежностях  $Z$  від витрати коефіцієнти  $t_{розрах. b_1}$  для Св.№88 та Св. №153, а також від температури коефіцієнти  $t_{розрах. b_1}$  для Св.№153 мають значення менше табличного, отже відповідний доданок у рівняннях регресії має незначний вплив.
3. Коефіцієнти парної кореляції  $|r_{yx}|$  для  $P-1$  в залежностях від витрати та температури перевищують табличні при рівні значущості  $\alpha=0,05$ , що говорить про наявність щільного кореляційного зв'язку параметрів  $Z$  і  $g$ ,  $Z$  і  $t$ . Від'ємний коефіцієнт в залежностях від температури говорить про те, що температура і захисний ефект змінюються в різних напрямках.
4. Оскільки  $F_{розрах.} < F_{табл. \alpha, f_1, f_2}$ , звідси можна зробити висновок, що рівняння регресії адекватне експериментальним даним та може бути математичною моделлю досліджуваних залежностей  $Z$  і  $g$ ,  $Z$  і  $t$  для св.№88, св.№94, св.№153, св.№337.
5. Встановлені експериментально зміни ступеня зневоднення (коефіцієнти детермінації) Св.№88 на 90,06 % залежать від витрати і на 86,12 % залежать від температури. Зміна ступеня зневоднення для Св.№94 на 99,60 % залежить від витрати та на 91,4 % залежить від температури. Зміна ступеня зневоднення для Св.153 на 67,73% залежить від витрати та на 80 % залежить від температури. Зміна ступеня зневоднення для Св.№337 на 97,22 % залежить від витрати та на 87,98 % залежить від температури.

#### 4.4. Висновки до 4 розділу

Резюмуючи результати проведених досліджень, можна зробити висновки про те, що для інтенсифікації процесів зневоднення та знесолення водонафтових емульсій важких високов'язких нафт взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища, необхідне додавання розчинника для зниження їх в'язкості та підбір ефективного деемульгатора, який здатний руйнувати бронюючі оболонки глобул води.

Для зниження в'язкості та покращення процесу зневоднення високов'язких нафт Яблунівського родовища, їх доцільно розбавляти важким газовим конденсатом в кількості 30% мас. на сировину. Додавання легкого газового конденсату дещо менше впливає на в'язкість емульсії, оскільки в ньому гірше розчиняються смолисто-асфальтенові речовини і відбувається їх осадження. Для процесу знесолення високов'язких нафт необхідно додавати промивну воду в кількості 10% мас. на сировину, без додавання промивної води та розчинника ВГК даний процес буде не ефективним.

Для високоефективного зневоднення водонафтових емульсій важких високов'язких нафт взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища доцільно використовувати вітчизняний деемульгатор ПМ-1441 марки А, вироблений на основі блоккополімерів оксиду етилену та пропілену у певному співвідношенні, в кількості 100-250 ppm, для ще більш важкої нафти – 250-500 ppm. Температура зневоднення встановлюється на рівні 60-70°C, для більш важкої нафти – більше 70°C.

В нашому випадку в результаті проведених досліджень ефективність інгібіторів корозії залежала від умов синтезу (тривалості та температури) та відповідно повноти проходження реакції. Найоптимальніші умови для одержання високоефективних інгібіторів – це тривалість синтезу – 4 год та температура 130°C в разі використання диетаноламіну, та 150°C у випадку використання триетаноламіну. Найбільша ефективність притаманна інгібітору корозії, одержаного з рафінованої соняшникової олії як у випадку

диетаноламіну, так і у випадку триетаноламіну. Загальна кількість ненасичених кислот в даній олії становила 91,5%, що підтверджує більшу ефективність даного продукту порівняно з тими, що мали насичені кислоти. Отже, аміни та естери кислот соняшnikової олії проявляють однаково високий захисний ефект навіть у високо агресивному корозійному середовищі. Також було вибрано 5 синтезованих інгібіторів корозії для дослідження корозійної дії суміші бензинової та дизельної фракцій, одержаних із ВВН, взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища. Варто зауважити, що достатньо високу захисну дію проявили синтезовані інгібітори на основі амінів одержаних з суміші кислот яловичого жиру і диетаноламіну та кислот рафінованої соняшnikової олії і триетаноламіну, що рівнозначне дії інгібітора корозії на базі імпортової сировини ДЕОЛ 4241м.Б, на основі амідів поліаміннафтеноних кислот з циклогексаламіном при тому, що вітчизняний інгібітор буде суттєво дешевшим.

Матеріали, наведені в даному розділі опубліковані у фаховому виданні України, а також у науковому періодичному виданні, що індексується в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science) [161-162], а також апробовані на наукових конференціях [163-165]. Отримано – Патент України на корисну модель [165].

## РОЗДІЛ 5

### ОДЕРЖАННЯ ДИСТИЛЯТНИХ ФРАКЦІЙ ТА МОДИФІКОВАНИХ БІТУМІВ З СУМІШІ НАФТ ЯБЛУНІВСЬКОГО РОДОВИЩА

Родовища ВВН представляють собою складну багатопластову систему, в якій різні «поверхи» мають не тільки різні фільтраційно-ємнісні властивості, а й відмінні одна від одної властивості пластового флюїду [1, 2]. Найважливішою умовою утворення покладів важких і високов'язких нафт є втрата легких фракцій в областях тектонічних порушень, а також гідрогеохімічне і біохімічне окиснення нафт в зонах палео- і сучасного гіпергенеза. Пластові води в даних зонах спричиняють окиснення нафти за рахунок перенесення хімічних окиснювачів і різних мікроорганізмів, що вступають в реакції, в ході яких в'язкість нафт збільшується, а рухливість, навпаки – зменшується. В результаті впливу даних факторів, відбуваються вторинні процеси перетворення нафт і збагачення їх важкими фракціями, відповідно [3]. Оскільки ВВН характеризуються невисоким вмістом бензинових, дизельних фракцій та значним вмістом мазуту, який характеризується високою температурою застигання, дані нафти не бажано переробляти за традиційною схемою переробки нафти на НПЗ. Водночас, вони є хорошою сировиною для одержання бітуму [4-6].

Дистиляційний бітум – це м'який легкоплавкий продукт, який отримують шляхом концентрування нафтових залишків в результаті їх перегонки у вакуумі, у присутності водяної пари або інертного газу. Виробництво дистиляційного бітуму широко використовується в зарубіжній нафтопереробці, цільовим продуктом якої є одержання дорожнього бітуму [7-9]. З ціллю досягнення покращених якісних властивостей бітуму та/або асфальтобетонних сумішей використовуються різноманітні добавки та модифікатори [10].



5.1. Аналіз фізико-хімічних властивостей суміші ВВН Яблунівського родовища та вибір подальшого напрямку їх переробки

Вибір напрямку переробки ВВН та асортименту одержуваних нафтопродуктів, визначається згідно фізико-хімічних властивостей нафти. Для досягнення поставленого завдання необхідно провести дослідження фізико-хімічних властивостей суміш нафт Яблунівського родовища, які будуть йти на переробку. Суміш ВВН для подальшого аналізу, одержали змішуванням нафт із різних свердловин Яблунівського родовища в певному відсотковому співвідношенні, а саме: св. №88 – 20%; св. №94 – 20%; св. №152 – 25%; св. №153 – 25%; св. №337 – 10%, на основі протоколу технічної ради стосовно проведення реконструкції Яблунівської УКПН ГПУ «Полтавагазвидобування», м. Полтава, 05.10.2018р. Аналіз основних фізико-хімічних та технологічних властивостей суміші нафт Яблунівського родовища, подано в таблиці 5.1. та здійснено згідно стандартизованих методик, які подані у розділі 2.

Таблиця 5.1.

Фізико-хімічні властивості суміші нафти Яблунівського родовища

Показники	Одиниці виміру	Показники
		Суміш нафт Яблунівського родовища
Колір	-	чорний
Коксивність	% мас.	6,9
Густина	кг/м <sup>3</sup>	965
Мас. частка води	% об.	4,2
Вміст сірки	% мас.	2,4
Вміст хлористих солей	мг/дм <sup>3</sup>	3480
Вміст сірчаноокислотних смол	% об.	23
Температура застигання без розчинника	°С	18
Температура застигання з розчинником	°С	- 12
Кінематична в'язкість при 40°С	мм <sup>2</sup> /сек	254,2
Фракційний склад		

## Продовження таблиці 5.1

Википає до 200°C	% мас.	14,6
Википає до 360°C		42,3

Згідно даних, поданих в табл. 5.1., можна зробити висновок, що за густиною одержана суміш нафт Яблунівського родовища відноситься до категорії дуже важких нафт, оскільки її відносна густина становить  $965 \text{ кг/м}^3$ . Варто зауважити, що чим важча нафта, тим більше важких фракцій в ній знаходиться, в результаті чого зростає також її кінематична в'язкість. Кінематична в'язкість, визначена за температури 40°C становить  $254,2 \text{ мм}^2/\text{с}$ , що в свою чергу свідчить про наявність в складі суміші ВВН достатньо великої кількості асфальтосмолистіх речовин (АСР). Як результат, переробка даної нафти – процес складний та енергозатратний. Низька температура застигання суміші ВВН без розчинника, також свідчить про високий вміст АСР у її складі. В результаті, при транспортуванні даних нафт виникатимуть труднощі, особливо в період низьких температур, відповідно необхідно передбачити додаткові заходи для зниження температури застигання. Вміст сірки в суміші ВВН Яблунівського родовища становить 2,4 % мас., тому для одержання високоякісних продуктів необхідно передбачити в поточній схемі переробки ВВН на НПЗ глибокі гідрогенізаційні процеси. Водночас, високий вміст сірки у суміші ВВН, може спричинити негативний вплив на нафтозаводське обладнання (викликає корозію обладнання). Масова частка води, в суміші ВВН Яблунівського родовища, становить 4,2 % об., проте згідно вимог до первинної переробки нафти, вміст води в ній повинен становити 0,1%. Саме тому, в схемі переробки одержаної суміші ВВН Яблунівського родовища, необхідно передбачити процес її попереднього зневоднення, після чого зневоднена суміш ВВН буде надходити на подальші процеси її переробки.

Отже, згідно одержаних результатів необхідно розробити оптимальну поточну схему переробки суміші ВВН Яблунівського родовища.

Для вибору оптимального набору технологічних процесів переробки суміші ВВН Яблунівського родовища, необхідно за класичною схемою досліджень провести її розділення та аналіз фізико-хімічних властивостей одержаних фракцій. Процес розділення суміші ВВН здійснювали в апараті АРН за атмосферного тиску та під вакуумом. Відбір фракцій здійснювали до температури 360 °С (у перерахунку на нормальні умови), оскільки за більш високих температур перегонки розпочинався термічний розклад вуглеводнів нафти.

В результаті розділення суміші ВВН, згідно стандартизованих методик, які подані у розділі 2, одержано наступні фракції:

- широка бензинова фракція (п.к.-200 °С);
- широка дизельна фракція (200-300 °С);
- 300-360 °С – за залишкового тиску 5 мм.рт.ст.;
- залишок (>350 °С).

Варто зауважити, що характерною особливістю процесу розділення суміші ВВН Яблунівського родовища є низький вихід світлих фракцій, що википають до температури 360 °С. Тому, при розробленні методу їх переробки необхідно звернути увагу на процеси переробки їх темної частини (>360 °С).

Нижче, у розділах 5.2-5.4., розглянемо аналіз фізико-хімічних властивостей продуктів, одержаних в результаті розділення суміші ВВН Яблунівського родовища.

## 5.2. Характеристика широкої бензинової фракції, одержаної в результаті розділення суміші ВВН Яблунівського родовища

Для широкої бензинової фракції п.к.-200°С, виділеної в процесі розділення суміші ВВН Яблунівського родовища, визначали загальноприйняті показники якості, згідно стандартизованих методик поданих у розділі 2. Результати аналізу фізико-хімічних властивостей широкої бензинової фракції подано у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2.

## Фізико-хімічні властивості широкої бензинової фракції ( п.к.-200°С)

Показники	Суміш ВВН Яблунівського родовища
Вихід на нафту, % мас.	14,6
Вміст сірки, % мас.	0,11
Показник заломлення, $n_D^{20}$	1,4699
Густина, кг/м <sup>3</sup>	755
Водорозчинні кислоти і луги	відсутні
Випробування на мідній пластинці	витримує
Молекулярна маса	134
Фактичні смоли, мг/100 см <sup>3</sup>	23
Груповий склад , %мас.	
Парафінові вуглеводні	50,61
Ароматичні вуглеводні	25,36
Нафтеніві вуглеводні	24,03
Масова частка, %	
Моноциклічні ароматичні	23,99
Біциклічні ароматичні вуглеводні	1,46
Фракційний склад	
Т-ра. п.к, °С	48
10%	79
50%	132
90%	189
к.к.	198

Як бачимо з табл. 5.2, одержана широка бензинова фракція характеризується відсутністю водорозчинних лугів і кислот, а також витримує випробування на мідній пластинці. Вміст сірки в широкій бензиновій фракції суміші ВВН Яблунівського родовища становить 0,11 % мас, вона відноситься до сірчистих фракцій, оскільки згідно технічних умов ДСТУ 7687:2015 вміст сірки повинен бути не більше 0,001 %мас., тому ця фракція потребує додаткових процесів очищення, наприклад гідроочистки. Вміст, в широкій бензиновій фракції, парафінів становить 50,61% та 25,36% ароматичних вуглеводнів, що в свою чергу обумовлює їх відносно низьку детонаційну стійкість. Водночас, достатньо високий вміст нафтенівих вуглеводнів (24,03 % мас.) і ароматичних (25,36 % мас.) у складі широкої бензинової фракції дозволяє припустити, що дана

фракція може бути сировиною для процесу каталітичного риформінгу з метою отримання високооктанових бензинів на НПЗ або ГПЗ. Ще одним фактором, який впливає на якість кінцевого продукту, є молекулярна маса та фракційний склад. Із збільшенням молекулярної маси фракції і, відповідно, її температури кипіння вихід риформату поступово зростає. При риформінгу фракцій бензину, які википають до 85 °С, утворюється значна кількість бензолу. Тому, температура початку кипіння фракцій, які направляють на риформінг, досліджуваних нафт повинна бути вищою.

5.3. Характеристика широкої дизельної фракції, одержаної в результаті розділення суміші ВВН Яблунівського родовища

Для широкої дизельної фракції 200-360 °С, виділеної з суміші ВВН Яблунівського родовища, визначали загальноприйняті показники якості, згідно стандартизованих методик поданих у розділі 2. Результати аналізу фізико-хімічних властивостей широкої дизельної фракції подано у табл. 5.3.

Таблиця 5.3.

Фізико-хімічні властивості широкої дизельної фракції (200-360 °С)

Показники	Суміш ВВН Яблунівського родовища
Вихід на нафту, % мас.	27,7
Вміст сірки, % мас.	0,81
Показник заломлення, $n_D^{20}$	1,4835
Густина, кг/м <sup>3</sup>	871
В'язкість за 40°С, сСт	4,72
Температура застигання, °С	+5
Температура спалаху, °С	63
Водорозчинні кислоти і луги	відсутні
Випробування на мідній пластинці	витримує
Молекулярна маса	214
Фактичні смоли, мг/100см <sup>3</sup>	42
Вміст ароматичних вуглеводнів по групах в середніх дистиллятах методом УФ-спектроскопії, %	
моноароматичні	17,2
біароматичні	7,4

## Продовження таблиці 5.3

поліароматичні	4,7
Разом	29,3
Фракційний склад	
п.к. °С	196
10%	227
50%	291
90	349
к.к.	363

Як бачимо з табл. 5.3, широка дизельна фракція суміші ВВН Яблунівського родовища містить 0,81 % мас. загальної сірки, що свідчить про високу сірчистість цієї фракції, згідно ДСТУ 7688:2015, вміст сірки повинен бути не більше 0,001 %мас. Низькотемпературні властивості широкої дизельної фракції характеризуються високою температурою застигання (+5°C). Досліджувана широка дизельна фракція має високу густину – 871 кг/м<sup>3</sup>. Отже, дану широку дизельну фракцію одержану в результаті розділення суміші ВВН Яблунівського родовища, доцільно використовувати як сировину для процесу гідроізомеризації, з метою одержання високоякісного компонента дизельного палива на НПЗ або ГПЗ.

#### 5.4. Характеристика залишку, одержаного в результаті розділення суміші ВВН Яблунівського родовища

У процесі розділення суміші ВВН Яблунівського родовища, одержано залишок, який за попередніми фізико-хімічними властивостями може відповідати дистиляційному (залишковому) нафтовому дорожньому бітуму марки БД 100/150, тому згідно стандартизованих методик поданих у розділі 2, визначено його основні показники якості, які подані в таблицях 5.4, 5.5.

Вихід залишку, одержаного в процесі розділення суміші ВВН Яблунівського родовища, становить близько 57 % мас. з розрахунку на сировину.

Метою подальших досліджень є встановлення фізико-хімічних властивостей залишку процесу розділення суміші ВВН та вибір подальших процесів його модифікування.

Таблиця 5.4.

## Основні показники залишку на відповідність бітуму 100/150

Показники	Одиниці виміру	Дистиляційний бітум з суміші ВВН	Вимоги до БД 100/150 відповідно до [166]
Температура розм'якшеності за кільцем і кулею	°C	42	39–47
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °C	0,1 мм	128	100–150
Розтяжність, за температури 25 °C	см	157	-
Зчеплення з поверхнею щебеню	бал	2	-
Температура крихкості, °C	°C	-18	≤ -15
Температура спалахнення, °C	°C	231	≥ 230
Зчеплюваність з поверхнею скла	%,	18	-
Розчинність в органічному розчиннику	%,	99,5	≥ 99.0
Індекс пенетрації	-	-0,36	-1,5 0,7

З таблиці 5.4. бачимо, що одержаний дистиляційний (залишковий) нафтовий бітум, відповідає за всіма показниками, технічним вимогам на бітум дистиляційний згідно EN 12591.

Таблиця 5.5.

## Груповий вуглеводневий склад одержаного дистиляційного бітуму 100/150

Групи вуглеводнів	Вміст в бітумі, % мас
Асфальтени	18,2
Парафіно-нафтові вуглеводні ( $n_D^{20}$ до 1,49) в т.ч. парафіни	12,6 4,3
I група ароматична вуглеводнів ( $n_D^{20}$ від 1,49 до 1,53)	6,5

## Продовження таблиці 5.5

II група ароматична вуглеводнів ( $n_D^{20}$ від 1,53 до 1,55)	10,2
III - IV група ароматична вуглеводнів ( $n_D^{20}$ для III групи від 1,55 до 1,59, для IV групи $n_D^{20} > 1,59$ )	29,9
Смоли	22,6

Як показав аналіз групового вуглеводневого складу (таблиця 5.5.), вміст асфальтенів становить 18,2 %, вміст нафтенно-парафінових вуглеводнів становить 12,6 % при невисокому виході парафіну (4,3%). Вміст ароматики I групи становить 6,5 %, а також є порівняно високий вміст важких ароматичних вуглеводнів (III та IV гр) 29,9 %. Ці групи надалі мають позитивно впливати на низькотемпературні властивості бітумів – крихкість та дуктильність за температури 0°C. Вміст смол становить 22,6 %.

Для покращення експлуатаційних характеристик термочутливості, крихкості та схильності до старіння у бітум додають різні модифікатори. Процес модифікування одержаного дистиляційного бітуму розглянемо нижче у підрозділі 5.4.

#### 5.5. Модифікування одержаного дистиляційного бітуму із використанням модифікатора Sasobit

Сировиною для процесу модифікування бітумів слугував одержаний дистиляційний (залишковий) нафтовий дорожній бітум марки БД 100/150. Як модифікатор використовували Sasobit – це синтетичний твердий віск, який успішно використовується в усьому світі в будівництві асфальтових доріг. Вплив воску в бітумі значною мірою залежить від його вмісту. Вміст синтетичного воску вище 4% негативно впливає на низькотемпературні властивості бітуму, тому з цієї причини вміст модифікатора Sasobit вище 3% не рекомендується.

Модифікування проводили на лабораторній установці за методикою поданою в розділі 2. Процес модифікування бітуму проводили за температури 180 °C впродовж 3 год за постійного перемішуванні. Саме в цих умовах



відбувається повне розчинення синтетичного воску в бітумі. Характеристики модифікованого дистиляційного (залишкового) нафтового дорожнього бітуму марки БД 100/150 + 3 % мас. синтетичного воску Sasobit подані в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6.

Основні експлуатаційні характеристики товарного бітуму та бітуму, модифікованого синтетичним воском Sasobit

Показник	Розмірність	БД 100/150 + 3 % мас. Sasobit	Стандартні вимоги до БМВ 60/90 [167]
Температура розм'якшеності за кільцем і кулею	°C	75,5	> 58
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °C	0.1 мм.	72	61–90
Розтяжність, за температури 25 °C	см.	57.5	> 24
Зчеплення з поверхнею щебеню	бал	5	–
Температура крихкості	°C	- 12	(-12)-(-10)
Температура спалаху	°C	232	-
Зчеплюваність з поверхнею скла	%	21	>20
Індекс пенетрації	-	2,51	–
Інтервал пластичності	К	87,5	–

## Продовження таблиці 5.6

Зміна властивостей після прогрівання при 436 К (RTFOT метод) :			
- зміна маси після RTFOT;	% мас.	0.27	—
- $\Delta$ температури розм'якшення;	К	5.0	—
- залишкова пенетрація	%	62	—

Аналізуючи дані з таблиці 5. видно, що введення 3 % мас. на сировину модифікатора Sasobit призводить до зміни фізико-хімічних властивостей, в результаті чого модифікований бітум відповідає стандартам іншої марки бітуму БМВ 60/90 [167]. Отже, при додаванні модифікатора температура розм'якшеності зросла на 34,5 °С, порівняно з вихідним бітумом (з 41 до 75,5 °С); глибина проникнення голки (пенетрація) зменшилося на 54 пункти (з 126 до 72), це свідчить про те, що з додаванням модифікатора відбувається значне підвищення твердості вихідного бітуму. Пластичність зменшилась більш ніж на 100 пунктів. Індекс пенетрації зріс до 2,51, що свідчить про покращення показників еластичності і пластичності бітуму, які забезпечують йому гелеві властивості. Варто зауважити, що значення прогрівання модифікованого бітуму відповідає технічним вимогам.



Рис.5.1. Адгезія до щебеню: 1 – БД 100/150 (2 бали), 2 – БМВ 60/90 (5 балів).

Також спостерігається, значне підвищення адгезії модифікованого бітуму до щебеню (рис.5.1). З рис. 5.1 видно, що при додаванні 3% мас. синтетичного воску до бітуму 100/150 його адгезія до щебеню підвищується з 2 до 5 балів. Тому процес модифікування бітуму 3-ма % мас. на сировину модифікатора Sasobit є доцільним та підвищує експлуатаційні характеристики бітуму у відповідності до марки БМВ 60/90.

#### 5.6. Технологічні аспекти процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища

Сировина, суміш ВВН Яблунівського родовища (див. п. 5.1), насосом Н-1 із резервуара Р-1 змішується із потоком розчинника важкого газового конденсату (ВГК) (або ж із широкою бензиною фракцією, яка одержується на запропонованій установці), який насосом Н-2 подається із резервуара Р-2 та надходить на нагрівання у теплообмінник Т-1. Теплоносієм у Т-1 слугує фракція дизельного палива, яка виводиться із колони К-1. У подальшому сировина суміш подається на додаткове нагрівання у Т-2, де нагрівається за рахунок тепла залишкового продукту (бітуму) колони К-1.

Нагріта у Т-2, сировинна суміш, додатково змішується із водою та деемульгатором, які подаються насосами Н-3, Н-4 із резервуарів Р-3, Р-4 відповідно та поступає в термодегідратор ТД. В термодегідраторі відбувається зневоднення та знесолення нафти. Температура в ТД становить 90 °С, а робочий тиск процесу 0,6 МПа. Знизу ТД відділяється вода, яка поступає у каналізаційні мережі і йде на очисні споруди.

Зневоднена та знесолена нафта, із ТД, надходить на нагрівання у трубчасту піч П-1, де нагрівається до температури 320-350 °С та надходить на подальше розділення у колону К-1. З верху колони К-1, виходять несконденсовані пари бензинової фракції, які з метою запобігання корозії К-1, змішуються із інгібітором корозії, який Н-5 подається із резервуара Р-5, після чого верхній продукт подається на конденсацію в конденсатор-холодильник КХ-1 та проміжну ємність Є-1.

Розрахована кількість бензинової фракції, слугує гострим орошенням верху колони К-1, для підтримки її температурного режиму, а балансова кількість виводиться з установки та надходить на подальші процеси переробки (наприклад на установку каталітичного риформінгу).

Боковий продукт колони К-1, дизельна фракція, насосом Н-7 подається в теплообмінник Т-1, де віддає своє тепло вихідній сировині та виводиться з установки на подальші процеси переробки (наприклад гідроізомеризацію дизельного палива).

Залишок процесу перегонки, який за попередніми показниками може відповідати дистиляційному (залишковому) нафтовому дорожньому бітуму, знизу К-1, насосом Н-8 подається, як теплоносій у Т-2, де віддає частину свого тепла та поступає в проміжну ємність Є-2, з якої насосом Н-9 подається на блок модифікування бітумів.

Блок модифікування бітумів, складається із трьох паралельно працюючих реакторів РЕ-1-3 призначення, яких забезпечувати безперервну роботу установки, ємностей для зберігання модифікатора Sasobit Є-3-5 та дозуючих пристроїв Д-1-3. Процес модифікування бітумів відбувається за температури 180 °С. Як модифікатор бітумів використовується синтетичний віск Sasobit, у кількості 3 % мас. на вихідний бітум. Тривалість процесу модифікування становить – 3,0 год. Одержаний модифікований бітум виходить знизу РЕ-1-3 та насосами Н-10-12 подається у резервуар для зберігання модифікованих бітумів.

Принципова технологічна схема процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища подана на рис. 5.2.

Технологічна карта процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища подана у таблиці 5.7.

Матеріальний баланс процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища подана у таблиці 5.8.

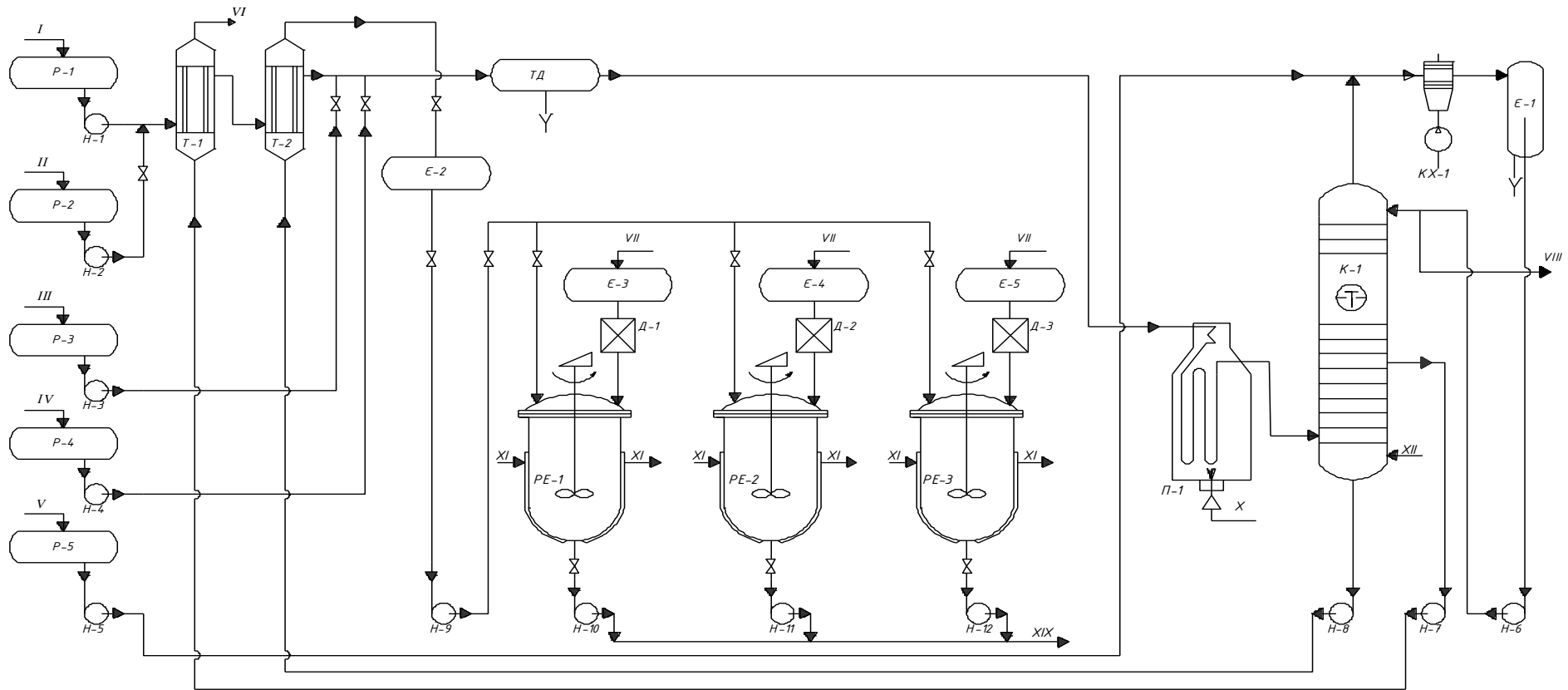


Рис. 5.2. Принципова технологічна схема процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища

*P-1-5 – резервуари, H-1-12 – насоси, PE-1-3 – реактор, ТД – термодегідратор, К-1 – вакуумна колона, П-1 – піч, КХ-1 – конденсатор-холодильник, Є-1 – проміжна ємність, Є-2 – проміжна ємність для бітуму, Є-3-4 – ємність для модифікатора Sasobit, T-1-2 – теплообмінник, Д-1-3 – дозуючий пристрій модифікатора Sasobit*

*I – нафта, II – розчинник (ВГК або широка бензинова фракція), III – вода, IV - деемульгатор, V – інгібітор корозії, VI – широка дизельна фракція на установку гідроізомеризації, VII – модифікатор Sasobit, VIII – широка бензинова фракція на каталітичний риформінг, XIX – бітум модифікований, X – паливний газ, XI – теплоносій, XII – водяна пара*

Таблиця 5.7.

Технологічна карта процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища

№ п/п	Параметр процесу	Одиниці вимірювання	Номінальне значення
1	Витрата нафти	кг/год	12254,90
2	Витрата розчинника	кг/год	1225,49
3	Витрата води	кг/год	1225,49
4	Витрата деемульгатора	кг/год	1,23
5	Витрата інгібітора корозії	кг/год	1,23
6	Витрата модифікатора Sasobit	% мас. на сиров.	3,0
7	Температура в ТД	°С	90
8	Тиск в ТД	МПа	0,6
9	Температура входу сировини в К-1	°С	320-350
10	Тиск в К-1	МПа	0,2
11	Температура в РЕ	°С	180,0
12	Тривалість процесу модифікування бітуму	год	3,0
13	Кількість дизельної фракції	кг/год	3358,51
14	Кількість бензинової фракції	кг/год	2377,63
15	Кількість модифікованого бітуму	кг/год	7274,76

Таблиця 5.8.

Матеріальний баланс процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища

Сировина	% мас. на сировину	т/рік	кг/год
<b>Поступило:</b>			
1. Нафта (ВВН) в т.ч.	100,00	100000,00	12254,90
-вода	5,00	5000,00	612,75
2. Розчинник	10,00	10000,00	1225,49
3. Вода	10,00	10000,00	1225,49
4. Деемульгатор	0,01	10,00	1,23
5. Інгібітор корозії	0,01	10,00	1,23
6. Модифікатор Sasobit	3,00	1692,00	207,35
<b>Разом</b>	<b>123,02</b>	<b>121712,00</b>	<b>14915,69</b>
<b>Одержано:</b>			
1. Широка бензинова фракція	19,61	19401,50	2377,63
2. Широка дизельна фракція	27,70	27405,48	3358,51
3. Модифікований бітум	60,00	59362,05	7274,76
4. Втрати	15,71	15542,96	1904,78
<b>Разом</b>	<b>123,02</b>	<b>121712,00</b>	<b>14915,69</b>

## 5.7. Висновки до розділу 5

Первинну переробку нафти необхідно проводити на установці атмосферної перегонки. Оскільки в нафтах практично відсутні бензинові фракції та невисокий вихід дизельних фракцій, в результаті атмосферної перегонки одержуються бензинова фракція, дизельна фракція та залишок перегонки. Оскільки в залишку містяться значна кількість сіркових сполук, бітум з такої нафти буде мати високі адгезійні властивості. Бензинова фракція може бути сировиною для процесу

каталітичного риформінгу. Фракція дизельного палива може слугувати сировиною установки піролізу для одержання етилену та пропілену або направлятися на установку гідроізомеризації, в результаті одержується товарне дизельне паливо.

З високосірчистої та високосмолистої суміші нафт Яблунівського родовища можна отримувати дистиляційний бітум, характеристики якого відповідають вимогам до бітуму дорожнього 100/150. Вміст асфальтенів становить 18,2 %, вміст нафтенно-парафінових вуглеводнів становить 12,6 % при невисокому виході парафіну (4,3%). Вміст ароматики I групи становить 6,5 %, а також є порівняно високий вміст важких ароматичних вуглеводнів (III та IV гр) 29,9 %. Вміст смол становить 22,6 %. Тому ця вуглеводнева композиція забезпечує достатні адгезійні властивості бітуму, пластичність і термостійкість.

Однак для поліпшення властивостей і довговічності бітуму доцільно додати модифікатор синтетичного воску в кількості 3% мас. Цей модифікатор покращує експлуатаційні характеристики бітуму і робить їх подібними до властивостей бітуму БМВ 60/90. Крім того, цей модифікатор можна використовувати як адгезійну добавку.

Матеріали, наведені в даному розділі опубліковані у фаховому виданні України, а також у науковому періодичному виданні, що індексується в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science) [168], а також апробовані на наукових конференціях [169-171]. Отримано – Патент України на корисну модель [172].

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних заняттях з дисциплін «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів» та «Технологія переробки нафти і газу», що підтверджується актом впровадження (додаток А), а їх ефективність підтверджено актом випробування залишкового бітуму, одержаного з суміші нафт Яблунівського родовища (додаток Б).



## ВИСНОВКИ

1. Розв'язано важливе науково-технічне завдання, яке характеризується науковою новизною та має практичне значення, а саме: розроблено основи технологій переробки високов'язкої, високосірчистої нафти Яблунівського родовища, яка видобувається на території України.
2. Вивчена детальна характеристика нафт 5-ти свердловин Яблунівського родовища, встановлено, що нафти мають високу густину ( $>950$  кг/м<sup>3</sup>) та характеризуються як дуже важкі нафти; вміст сірки в нафтах є високим і становить близько 3 %.
3. Проведені реологічні дослідження мають практичне значення для оцінки ефективності різних способів дії на реологічну поведінку нафт при їхньому видобутку та транспортуванні. Так, при нагріванні нафт св. №88, №94, №337 вище 20°C їх неньютонівські властивості нормалізуються, а залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву зменшується з. Також додавання полімерних додатків ПЕГ, ППГ, кополімерів оксиду етилену та пропілену до ВВН значною мірою зменшує в'язкість, напруження зсуву та сприятиме зменшенню енергозатрат під час видобутку та транспортуванні нафти.
4. Досліджено процес зневоднення та знесолення важких нафт Яблунівського родовища. Встановлено, що для процесу знесолення та зневоднення потрібно додавати 10% мас. на сировину промивної води; температура - 70°C; витрата деемульгатора 1,0 мл (500 ppm); кількість розчинника ВГК – 30% мас. на сировину.
5. Показано, що для одержання високоефективних інгібіторів найоптимальнішими умовами є: тривалість синтезу – 4 год та температура 130-150°C. Найбільша ефективність притаманна інгібітору корозії, що був одержаний на основі взаємодії рафінованої соняшникової олії з диетаноламіном та триетаноламіном. При дослідженнях корозійної дії суміші бензинової і дизельної фракції одержаних із суміші ВВН Яблунівського родовища, інгібітор корозії з рафінованої соняшникової олії

мав високу захисну дію, а також ДЕОЛ 4241м.Б , тому їх доцільно використовувати для захисту від корозії нафтозаводського обладнання.

6. Встановлено, що в процесі розділення суміші нафт Яблунівського родовища одержано залишковий бітум, який за показниками відповідає дистиляційному (залишковому) нафтовому дорожньому бітуму марки 100/150.
7. Вивчений процес модифікування синтетичним воском дистиляційного (залишкового) бітуму отриманого з суміші нафт Яблунівського родовища. Встановлено, що використання цього модифікатора підвищує температуру розм'якшеності на  $34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  , порівняно з вихідним бітумом (з  $41$  до  $75,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) та зменшує глибину проникнення голки (пенетрацію).
8. Запропоновано поточну схему процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища. Розраховано матеріальний баланс процесу розділення суміші ВВН Яблунівського родовища.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ibrahim R.I. An overview on the recent techniques for improving the flowability of crude oil in pipelines / Ibrahim R.I., Odah M.K., Al-Mufti A. // In: IOP conference series: materials science and engineering. – 2019. – V. 579. – P. 12054. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/579/1/012054>
2. Souas F. A review on the rheology of heavy crude oil for pipeline transportation / Souas F., Safri A., & Benmounah A. // Petroleum Research. – 2021. – V 6 (2). – P. 116-136. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2020.11.001>
3. Rana M.S. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua / Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J. // Fuel. – 2007. – V.86. – P. 1216-1231.
4. Hinkle A., Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world / Hinkle A., Shin E.-J., Liberatore M.W., Herring A.M., Batzle M. // Fuel. – 2008. – V. 87. – P. 3065-3070.
5. Топільницький П.І. Фізико-хімічні властивості важких нафт Яблунівського родовища з високим вмістом сірки / Топільницький П.І., Романчук В.В., Ярмола Т.В., Зінченко Д.В. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2020. – Випуск 3, №1. – С. 75-82. <https://doi.org/10.23939/ctas2020.01.075>
6. Prasad, S. K. Rheology of heavy crude oil and asphaltene-polymer composite blends / Prasad S. K., Kakati A., & Sangwai J. S. // Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites. – 2020. – P. 161–192. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816957-5.00008-2>
7. Merola, M. C. Chemical–physical analysis of rheologically different samples of a heavy crude oil / Merola M. C., Carotenuto C., Gargiulo V., Stanzione F., Ciajolo A., & Minale M. // Fuel Processing Technology. – 2016. – №148. – P. 236–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.001>
8. Стебельська Г. Я. Геологічні передумови розвідки та розробки покладів високов'язких нафт та природних бітумів / Стебельська Г. Я. // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія : Геологія.

Географія. Екологія. – 2015. – № 1157, Вип. 42. – С. 53-57.

9. Лукін О. Є. Вуглеводневий потенціал надр України та основні напрямки його освоєння [Текст] / О. Є. Лукін // Вісник Національної Академії Наук України. – 2008. – №4. – С. 56-67.

10. [Електронний ресурс]. – Режим доступу:  
<https://pubs.usgs.gov/fs/fs070-03/fs070-03.html>

11. Santos R. G. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods / Santos R. G., Loh W., Bannwart A. C., & Trevisan O. V. // Brazilian Journal of Chemical Engineering. -2014. – Vol. 31(3). – P. 571–590.  
<https://doi:10.1590/0104-6632.20140313s00001853>

12. Ashrafizadeh S. N. (2012). Emulsification of heavy crude oil in water by natural surfactants / Ashrafizadeh S. N., Motaee E., & Hoshyargar V. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2012. – V. 86-87. – P.137-143.  
<https://doi:10.1016/j.petrol.2012.03.026>

13. Хованець Н.П. Важковидобувні запаси – новий шлях нарощення паливно-енергетичної бази України / Хованець Н.П. // Молодий вчений. Геологічні науки. – 2018. - № 6(58). – С. 7-10.

14. Taborda E.A. Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions / Taborda E.A., Franco C.A., Lopera S.H., Alvarado V., Cortés, F.B. // Fuel. – 2016. – V. 184. – P. 222-232. <https://doi:10.1016/j.fuel.2016.07.013>

15. Emadi A. Reducing heavy oil carbon footprint and enhancing production through CO<sub>2</sub> injection / Emadi A., Sohrabi M., Jamiolahmady M., Ireland S., & Robertson G. // Chemical Engineering Research and Design. – 2011. – V. 89(9). – P. 1783-1793. <https://doi:10.1016/j.cherd.2010.08.008>

16. Hasan S.W. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation / Hasan S.W., Ghannam M.T., Esmail N. // Fuel. – 2010. – Vol. 89. – P. 1095-1100. <https://doi:10.1016/j.fuel.2009.12.021>

17. Gao C. Heavy oil production by carbon dioxide injection / Gao C., Li X., Guo L., Zhao F. // Greenhouse Gases: Science and Technology. – 2013. – Vol. 3(3). – P. 185-195. <https://doi:10.1002/ghg.1346>

18. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://fingfx.thomsonreuters.com/gfx/editorcharts/VENEZUELA-POLITICS-USA-OIL/0H001P9CX4CD/index.html>
19. Башкирцева Н.Ю. Высоковязкие нефти и природные нефти / Башкирцева Н.Ю. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, №19. – С. 296-299.
20. World Oil Review. – 2018. – Vol. 1. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://www.eni.com/docs/en\\_IT/enicom/company/fuel-caffe/WORLD-OIL-REVIEW-2018-Volume-1.pdf](https://www.eni.com/docs/en_IT/enicom/company/fuel-caffe/WORLD-OIL-REVIEW-2018-Volume-1.pdf)
21. Братичак М.М. Хімія нафти і газу: навч. посібник / Братичак М.М., Гунька В.М. // Львів: Видавництво «Львівської політехніки». – 2017. – С. 448.
22. Тарасюк В.М. Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений / Тарасюк В.М. // Берегиня 777. Сова. – 2014. - № 2 (21). – С. 121-125.
23. Дорошенко В.М. Основні напрями вдосконалення систем розробки родовищ та потенціал нарощування видобутку нафти в Україні / Дорошенко В.М., Зарубін Ю.О., Гришаненко В.П., Прокопів В.Й., Швидкий О.А. // Нафтогазова галузь України. – 2013. – №2. – С. 27-30.
24. Витвицький Я.С. Аналіз ресурсного потенціалу та економічних проблем нафтовидобування в Україні із родовищ вуглеводнів, запаси яких відносяться до категорії важковидобувних / Витвицький Я.С., Пілка М.С. // Науковий вісник ІФНТУНГ. Серія: Економіка та управління в нафтовій і газовій промисловості. – 2016. - № 1(13). – С. 30-35.
25. Гринишин, О. Б., Ал-Амери, М. Ш. А., & Хлибишин, Ю. Я. (2013). Характеристика и направления переработки тяжёлых высокосернистых нефтей. Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 5(6 (65)), 27-31.
26. An overview of the handling of extra heavy crude oil. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.researchgate.net/publication/344275049\\_An\\_overview\\_of\\_the\\_handling\\_of\\_extra\\_heavy\\_crude\\_oil](https://www.researchgate.net/publication/344275049_An_overview_of_the_handling_of_extra_heavy_crude_oil)

27. Стебельська Г.Я. Новий погляд на проблему класифікації нафт / Стебельська Г.Я. // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Серія «Геологія. Географія. Екологія». – 2017. – Вип. 46. – С. 50-56.

28. Деякі питання виконання діючих та нових інвестиційних проектів (програм, договорів), якими передбачено нарощування видобутку вуглеводневої сировини: постанова КМУ від 7 листопада 2013 року №838. Офіційний сайт Кабінету Міністрів України. – Режим доступу: <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/838-2013-п>

29. Люта Н.В. Механізм впливу магнітного та електричного полів на реологічні властивості нафти / Люта Н.В., Лісафін В.П. // Міжнародний науковий журнал «Інтернаука». – 2019. – № 8(70). – С. 45-49.

30. Коновалов О.А. Температурна залежність динамічної в'язкості і тиксотропії високов'язкої нафти за присутності вищих спиртів при різній концентрації / Коновалов О.А., Макаров А.С. // Укр. хім. журн. – 2020. – т. 86, №6. – С. 99-107.

31. Губина М.А. Способы добычи тяжелых нефтей и природных битумов / Губина М.А., Коновалов Н.П. // Вестник ИрГТУ. – 2012. – № 6(65). – С. 105-109.

32. Alaei M. Heavy crude oil upgrading using homogenous nanocatalyst / Alaei M., Bazmi M., Rashidi A., Rahimi A. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – V. 158. – P. 47–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.031>

33. Omajali J. B. In-situ catalytic upgrading of heavy oil using dispersed bionanoparticles supported on gram-positive and gram-negative bacteria / Omajali J. B., Hart A., Walker M., Wood J., Macaskie L. E. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – V. 203. – P. 807–819. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.074>

34. Mozafari M. Operational conditions effects on Iranian heavy oil upgrading using microwave irradiation / Mozafari M., Nasri Z. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – V. 151. – P. 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.01.028>

35. Mansouri, H. An optimization study on quality promotion of heavy crude oil exposed ultrasonic waves and magnetic nanoparticles addition / Mansouri H., Mohammadidoust A., Mohammadi F. // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2021. – V. 167. – P. 108542. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108542>
36. Ilyin, S. O. Deasphalting of heavy crude oil by hexamethyldisiloxane: The effect of a solvent/oil ratio on the structure, composition, and properties of precipitated asphaltenes / Ilyin S. O., Ignatenko V. Y., Kostyuk A. V., Levin I. S., Bondarenko G. N. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – V. 208. – P. 109329. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109329>
37. Afzalnia A. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of liquid fuel by phosphotungstic acid encapsulated in a interpenetrating amine-functionalized Zn(II)-based MOF as catalyst / Afzalnia A., Mirzaie A., Nikseresht A., Musabeygi T. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2017. – V. 34. – P. 713-720. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.006>
38. Ghahremani H. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) of Iranian heavy crude oil: Investigation of process variables / Ghahremani H., Nasri Z., Eikani M. H. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2021. – V. 204. – P. 108709. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108709>
39. Al-Bidry M. A. Removal sulfur components from heavy crude oil by natural clay / Al-Bidry, M. A., Azeez, R. A. // *Ain Shams Engineering Journal*. – 2020. – V. 11(4). – P. 1265-1273. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.03.010>
40. Lam-Maldonado M. NiFe nanocatalysts for the hydrocracking heavy crude oil / Lam-Maldonado M., Melo-Banda J. A., Macias-Ferrer D., Schacht P., Mata-Padilla J. M., de la Torre A. I. R., Domínguez J. M. // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 349. – P. 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.08.005>
41. Rana M. Heavy crude oil hydroprocessing: A zeolite-based CoMo catalyst and its spent catalyst characterization / Rana M., Ancheyta J., Maity, S. Rayo P. // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 130(2-4). – P. 411-420. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.106>

42. Пілка М.С. Економічні передумови застосування методів інтенсифікації при розробці родовищ із важковидобувними запасами в Україні / Пілка М.С. // Науковий вісник ІФНТУНГ. Серія: Економіка та управління в нафтовій і газовій промисловості. – 2017. - № 1 (15). – С. 36-47.

43. Hameliak I. Application of natural bitumen in highway and airfield construction in Ukraine / I. Hameliak, S. Reneiska // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. - 2015. - Вип. 94. - С. 19-33. - Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/adidb\\_2015\\_94\\_5](http://nbuv.gov.ua/UJRN/adidb_2015_94_5)

44. Бойченко С.В. Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг: Монографія / Бойченко С.В., Белятинський А.О., Гринишин О.Б., Топільницький П.І., Пушак А.П., Пиш'єв С.В. // За заг. ред. проф. Бойченка С.В. – К.: ТОВ «НВФ «Славутич-Дельфін». – 2016. – С. 194.

45. Кришталь А.М. Світовий досвід вивчення та використання нетрадиційних вуглеводневих ресурсів / Кришталь А.М. // Мінеральні ресурси України. – 2015. - №1. – С. 27-37.

46. Farhan M. M. Chemical composition (saturate fraction) of western Iraq natural bitumen. / Farhan, M. M., Rabeea, M. A., Muslim, R. F., & Zidan, T. A. // Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 42. – P. 2527–2533. <http://doi:10.1016/j.matpr.2020.12.574>

47. Speight J.G. Handbook of Petroleum Refining. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781315374079/handbook-petroleum-refining-james-speight>

48. Hein F.J. Geology of bitumen and heavy oil: an overview / Hein F.J. // J. Petrol. Sci. Eng. – 2017. – V. 154. – P. 551–563. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.11.025>

49. Su J. Contribution of asphalt products to total and bioaccessible polycyclic aromatic hydrocarbons / J. Su, P. Gao, S.J. Laux, L.Q. Ma, T.G. Townsend // Int. J. Environ. Res. – 2019. – V. 13 (3). – P. 499–509.

50. Strausz O. P. The chemistry of Alberta oil sands, bitumens and heavy oils / Strausz O. P., Lown E. M. // Calgary, AB: Alberta Energy Research Institute, 2003.



51. Olsson E. New discrete element framework for modelling asphalt compaction / Olsson E., Jelagin D., Partl M.N. // Road Mater. Pavement Design. – 2019. – Vol. 20. – Issue sup. 2. – P. 604-616. <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1633750>
52. Altgelt Klaus H. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. CRC press, 1993. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://books.google.com.ua/books?hl=uk&lr=&id=R\\_m2bZnRl8C&oi=fnd&pg=PR3&ots=rloe6TBUzi&sig=ZJ6WYLMo6Jj-LILEG8sgWOT1GM4&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.ua/books?hl=uk&lr=&id=R_m2bZnRl8C&oi=fnd&pg=PR3&ots=rloe6TBUzi&sig=ZJ6WYLMo6Jj-LILEG8sgWOT1GM4&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)
53. Minale M. Effect of solvents on the microstructure aggregation of a heavy crude oil / Minale M., Merola M. C., Carotenuto C. // Fuel Processing Technology. – 2018. – Vol. 177. – P. 299-308. <https://doi:10.1016/j.fuproc.2018.05.016>
54. Abdel-Raouf M.E.S. Factors affecting the stability of crude oil emulsions. Crude oil emulsions-composition, stability and characterization / Abdel-Raouf M.E.S. // Intech, Croatia. – 2012. – P. 183-204. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.issp.ac.ru/ebooks/books/open/Crude\\_Oil\\_Emulsions-Composition\\_Stability\\_and\\_Characterization.pdf](http://www.issp.ac.ru/ebooks/books/open/Crude_Oil_Emulsions-Composition_Stability_and_Characterization.pdf)
55. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://gilsoniteco.com/2017/06/21/natural-bitumen/>
56. Bilski M. Natural asphalts – properties and use / Bilski M. // Archiwum Instytutu Inżynierii Lądowej. – 2018. - №27. – P. 25-36.
57. Bilski M. Natural asphalt modified binders used for high stiffness modulus asphalt concrete / Bilski M., Słowik M. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. - № 356(012007). - P. 1–10.
58. Słowik M. An Experimental Study of the Impact of Aging on Gilsonite and Trinidad Epuré Modified Asphalt Binders Properties / Słowik M., Bilski M. // The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering. – 2017. – V. 12 (2). - P. 71–81.
59. Liao M. Rheological behavior of bitumen mixed with Trinidad Lake Asphalt / Liao M., Chen J., Airey G.D., Wang S. // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 66. - P. 361–367.

60. Widyatmoko I. Characteristics of elastomeric and plastomeric binders in contact with natural asphalts / Widyatmoko I., Elliott R. // *Construction and Building Materials*. – 2008. – V. 22. – P. 239-249.
61. Danowski M. Nawierzchnie z dodatkiem asfaltu naturalnego Trynidad / Danowski M. // *Nawierzchnie asfaltowe*. – 2009. – V. 2. - P. 7–13.
62. Grabowski W. Ocena właściwości asfaltów drogowych modyfikowanych dodatkiem asfaltu naturalnego Trinidad Epuré / Grabowski W., Słowik M., Bilski M. // *Autostrady*. – 2011. – V. 1–2. – P. 14–18.
63. Canestrari F. 8th RILEM International Symposium on Testing and Characterization of Sustainable and Innovative Bituminous Materials. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [www.springer.com/la/book/9789401773416](http://www.springer.com/la/book/9789401773416)
64. Rahimi E. Investigation of Natural Bitumen mineralization in Gilan-e-Gharb exploration block, Iran / Rahimi E., Asgari Gh. R., Shekarian Y., Nakini A. // *The International Journal of Engineering and Science*. – 2019. – Vol. 8(5). – P. 55-68.
65. USGS Report, 2016a. Recent trends in the nonfuel minerals industry of Iran.
66. USGS Report, 2016b. Geometry and Structural Evolution of Gilsonite Dikes in the Eastern Uinta Basin, Utah
67. Lapidus A.L. Natural Bitumens: Physicochemical Properties and Production Technologies / Lapidus A.L., Kerimov V.Yu., Mustaev R.N., Movsumzade E.M., Salikhova I.M., Zhagfarov F.G. // *Solid Fuel Chemistry*. – 2018. – Vol. 52 (6). – P. 344–355.
68. Педченко М. Розширення сфер застосування технології свердловинного гідровидобутку для розробки покладів нетрадиційних вуглеводнів / Педченко М., Педченко Л. // XII Міжнародна науково-практична конференція «Школа підземної розробки», 04-08 вересня 2018 р.: матеріали конференції. – Бердянськ. - 2018. – С. 49-50.
69. Ameri M. Technical study on the Iranian Gilsonite as an additive for modification of asphalt binders used in pavement construction / Ameri M., Mansourian A., S.Ashani S., Yadollahi G. // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Vol. 25(3). – P. 1379-1387.

70. Кіщинський С.В. Вплив природніх бітумів на властивості бітумів та асфальтобетонів / Кіщинський С.В., Кириченко Л.Ф., Копинець І.В. // Дороги і мости: Збірник наукових праць. – К.: ДерждорНДІ. – 2010. – Випуск 12. – С. 63-73.
71. Kazemi Esfeh H. Properties of Modified Bitumen Obtained from Natural Bitumen by Adding Pyrolysis Fuel Oil / Kazemi Esfeh H., Ghanavati B., GhaleGolabi T. // International Journal of Chemical Engineering and Applications. – 2011. – Vol. 2, No. 3. – P. 168-172.
72. Somé, S. C. Evaluation of the potential use of waste sunflower and rapeseed oils-modified natural bitumen as binders for asphalt pavement design/ Somé S. C., Pavoine A., Chailleux E. // International Journal of Pavement Research and Technology. – 2016. – V. 9(5). – P. 368–375.
73. Tartari E. New Binders Using Natural Bitumen Selenizza / Tartari E. // RILEM 252-CMB Symposium. – 2018. – P. 201-207. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-00476-7\\_32](https://doi.org/10.1007/978-3-030-00476-7_32)
74. Tartari E. The natural bitumen additive Selenizza® SLN: A promising alternative for producing high-performance asphalt mixes / Tartari E. // J. Civil Eng. Environ. Sci. – 2021. – V. 7(2). – P. 034-043. <https://dx.doi.org/10.17352/2455-488X.000043>
75. Нетіпа В.І. Підготовка нафтових емульсій із підвищеним вмістом механічних домішок та стабілізаторів / Нетіпа В.І., Литвин Б.Л. // Нафтогазова галузь України. – 2015. – №4. – С. 39-42.
76. Топільницький П.І. Технологія первинної переробки нафти і газу: підручник / П.Топільницький, О.Гринишин, О. Мачинський // Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2014. – С. 468.
77. Shalaby H.M. Failure of 321 stainless steel heater tube in heavy crude oil / Shalaby H.M., Ravindranath K., Tanoli N., Al-Wakaа B. // Case Studies in Engineering Failure Analysis. – 2017. – V. 9(C). – P. 1–8.
78. Ormellese M. Corrosion in Oil and Chemical Industry / Ormellese M. // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. – 2017. <https://doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13434-1>

79. Abed S. M. Oil emulsions and the different recent demulsification techniques in the petroleum industry. A review / Abed S. M. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2019. – Vol. 702. – P. 012060.

80. Romanchuk V. Investigation of reagents with different chemical compositions for protection of oil primary refining equipment / Romanchuk V., Topilnytsky P. // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – V. 4, № 3. – P.231-236.

81. Gajek A. Protective properties and spectral analysis of nitrogen- and oxygen-containing corrosion inhibitors for oil equipment / Gajek A., Zakroczymski T., Topilnytsky P., Romanchuk V. // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – V. 6, № 2. – P.209-219.

82. Afnan Ahmad, M., Samsuri, S., Aini Amran, N. Methods for Enhancing Recovery of Heavy Crude Oil. Processing of Heavy Crude Oils - Challenges and Opportunities. – 2019. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/books/processing-of-heavy-crude-oils-challenges-and-opportunities/methods-for-enhancing-recovery-of-heavy-crude-oil>

83. Xu X. R. Demulsification of Extra Heavy Crude Oil / Xu X. R., Yang J. Y., Zhang B. L., Gao J. S. // Petroleum Science and Technology. – 2007. – Vol. 25(11). – P. 1375–1390. <https://doi.org/10.1080/10916460600803694>

84. Kumar S. Experimental Studies on Demulsification of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions by Chemicals, Heating, and Centrifuging / Kumar S., Rajput V., Mahto V. // SPE Prod & Oper. – 2021. – V. 36(02). – P. 375–386.

85. Raya S. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry / Raya S., Saai I., Ahmed A., Umar A. // J. Pet. Explor. Prod. Technol. – 2020. – V. 10. – P. 1711. <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00830-7>

86. Fang C. Microwave demulsification / Fang C., Chang B., Lai P., Klaila W. // Chem. Eng. Commun. – 1988. – Vol. 73. – P. 227-239. <https://doi.org/10.1080/00986448808940444>

87. Binner E. Investigation into the mechanisms by which microwave heating enhances separation of water-in-oil emulsions / Binner E., Robinson J., Silvester S.,

Lester E. // Fuel. – 2014. – Vol. 116. – P. 516-521.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.042>

88. Коррозия и защита химической аппаратуры. Справочное руководство: [в 10 т] / под ред. Сухотина А. М. [и др.]. – М.: Химия, Т.9: Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. –1974. – с. 576.

89. Wang Z. Research on the static experiment of super heavy crude oil demulsification and dehydration using ultrasonic wave and audible sound wave at high temperatures / Wang Z., Gu S., Zhou L. // Ultrason. Sonochem. – 2018. – V. 40. – P. 1014-1020. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.037>

90. Yi M. Research on Crude Oil Demulsification Using the Combined Method of Ultrasound and Chemical Demulsifier / Yi M., Huang J., Wang L. // J Chem. – 2017. – Vol. 2017. – P. 1-7. <https://doi.org/10.1155/2017/9147926>

91. Amani M. An Experimental Study on the Application of Ultrasonic Technology for Demulsifying Crude Oil and Water Emulsions / Amani M., Idris M., I., Ghani M. A. *et all* // Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology. – 2017. – Vol. 08(03). – P. 330. <https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000330>

92. Da Silva E. B. Microwave demulsification of heavy crude oil emulsions: Analysis of acid species recovered in the aqueous phase / Da Silva E. B., Santos D., de Brito M. P., Guimarães R. C. L., *et all* // Fuel. 2014. – Vol. 128. – P. 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.076>

93. Rondón M. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action / Rondón M., Pereira J. C., Bouriat P., Graciaa A., Lachaise J., Salager J.-L. // Energy & Fuels. – 2008. – V. 22(2). – P. 702-707. <https://doi.org/10.1021/ef7003877>

94. Martínez-Narro G. Heavy crude oil viscosity reduction by dilution with hydrocarbons obtained via pyrolysis of polypropylene and polystyrene / Martínez-Narro G., Pozos-Vázquez, C., Núñez-Delgado, A., Morán-Medellín, D., & Lara-Zárate, V. E. // Petroleum Science and Technology. – 2020. – V. 38(12). – P. 1-8. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1769654>

95. Salam K. K. Improving the Demulsification Process of Heavy Crude Oil Emulsion through Blending with Diluent / Salam K. K., Alade A. O., Arinkoola A. O.,

Opawale A. // Journal of Petroleum Engineering. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1-6.  
<https://doi.org/10.1155/2013/793101>

96. Шейнман Е. Цена коррозии / Е. Шейнман // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2007. – № 2. – С. 42- 44.

97. Kumar S. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review / Sudershan Kumar, IndraBahadur, ChandrabhanVerma, Eno E.Ebenso // *Journal of Molecular Liquids.* – 2018. – Vol. 256. – P. 565-573. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.045>

98. Chygyrynets' E. Study of Rape-Cake Extract as Eco-Friendly Vapor Phase Corrosion Inhibitor / Chygyrynets' E., Vorobyova V. A // *Chemistry and Chemical Technology.* – 2014. – V. 8, №2. – P.235-239.

99. Alarmal Mangai S. Comparative Corrosion Inhibition Effect of Imidazole Compounds and of *Trichodesma indicum* (Linn) R. Br. on C38 Steel in 1 M HCl Medium / Alarmal Mangai S., Ravi S. // *Journal of Chemistry.* – 2013. – V. 2013. – P. 1-4. <https://doi.org/10.1155/2013/527286>

100. Raghavendra N. Green approach to inhibition of corrosion of aluminum in 0.5 M HCl medium by tender arecanut seed extract: insight from gravimetric and electrochemical studies / N. Raghavendra, J.I. Bhat // *Research on Chemical Intermediates.* – 2016. – V. 42(7). – P. 6351-6372. <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2467-1>

101. Demian I. Njoku. Natural products for materials protection: Corrosion protection of aluminium in hydrochloric acid by *Kola nitida* extract / Demian I. Njoku, Ike Ukaga, Onyeachu B. Ikenna, Emeka E. Oguzie, Kanayo L. Oguzie, Nkechi Ibisi // *Journal of Molecular Liquids.* – 2016. – V. 219. – P.417-424. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.049>

102. Okafor P.C. Inhibitive action of *Carica papaya* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media and their adsorption characteristics / P.C. Okafor, E.E Ebenso // *Pigment and Resin Technology.* – 2007. – V. 36. – P. 134-140. <https://doi.org/10.1108/03699420710748992>

103. Eddy N.O. Corrosion inhibition properties of ethanol extract of *Gongronema latifolium* on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / N.O. Eddy, E.E Ebenso // *Pigment*

- and Resin Technology. – 2010. – V. 39. – P. 77-83.  
<https://doi.org/10.1108/03699421011028653>
104. Oguzie E.E. Corrosion inhibiting effect of Aframomum melegyeta extracts and adsorption characteristics of the active constituents on mild steel corr. In acidic media / E.E. Oguzie, Z.O. Iheabunike, K.L. Oguzie, C. E. Ogukwe, M.A. Chidiebere // Journal of Dispersion Science and Tech. – 2013. – V. 34. – P.516-527.  
<https://doi.org/10.1080/01932691.2012.682008>
105. Oguzie E.E. Broad spectrum corrosion inhibition: corrosion and microbial (SRB) growth inhibiting effects of Piper guineense extract / E.E. Oguzie, C.E. Ogukwe, J.N. Ogbulie, F.C. Nwanebu, C.B. Adindu, I.O. Udeze, K.L. Oguzie, F.C. Eze // J. Mater. Sci. – 2012. – V. 47(8). – P. 3592. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6205-1>
106. Aribo S. Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment / Aribo S., Olusegun S. J., Ibhadiyi L. J., Oyetunji A., Folorunso D. O. // Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. – 2017. – V. 24(1). – P. 34-38. <https://doi:10.1016/j.jaubas.2016.08.001>
107. Pujar M. G. A novel corrosion inhibitor for aluminum alloys using the beef lipids / Pujar M. G., Miller A. E., Proroka M., Vasanth K. L., Banerjee G. // Journal of Materials Science Letters. – 2000. – V. 19(20). – P. 1797-1799.  
<https://doi.org/10.1023/A:1006782020757>
108. Ефір петролейний. Технічні умови. ТУ 6-02-1244-83.
109. ДСТУ 4796:2007 Паливо авіаційне для газотурбінних двигунів Джет А-1. Технічні умови.
110. ASTM D938 (2017 ) Standard Test Method for Congealing Point of Petroleum Waxes, Including Petrolatum. <https://www.astm.org/standards/d938>
111. ASTM D1321<sup>42</sup> <https://www.astm.org/d1321-16a.html>
112. ASTM D1321<sup>42</sup> <https://www.astm.org/d1321-16a.html>
113. ASTM D1298-12b. Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.

114. Б.М. Рыбак Анализ нефти и нефтепродуктов. Издательство пятое. Дополненное и переработанное. Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы. М. 1962
115. ГОСТ 20284-74 Нафтопродукти. Метод визначення кольору.
116. EN ISO 3104:2020. «Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity (ISO 3104: 2020)».
117. ASTM D2887 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography
118. ASTM D5307. Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography.
119. ASTM D6352. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography.
120. ГОСТ 2177-99 Нафтопродукти. Методи визначення фракційного складу.
121. ASTM D97:2020. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.
122. ASTM D4294-10. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
123. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації). ДСТУ EN 1426:2018. – [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
124. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі. ДСТУ EN 1427:2018. — [Чинний від 2018-08-21]. – К.: Держстандарт України, 2018. – (Національний стандарт України).
125. Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення розтяжності. ДСТУ 8825:2019. – [Чинний від 2018-02-27]. – К.: Держстандарт України, 2019. – (Національний стандарт України).
126. Емульсії бітумні дорожні. Технічні умови. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-129:2013:2014. – [Чинний від 2014-04-01]. – К. : Мінрегіон України, 2014.



127. Бітум та бітумні в'язучі Метод RTOF (EN 12607-1:2014, IDT) ДСТУ Б EN12607-1:2015.

128. ASTM D95 - 13(2018) Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation.

129. ASTM D3230 - 19 Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method).

130. ДСТУ ГОСТ 18995.2:2009 Продукти хімічні рідкі. Метод визначення показника переломлення (ГОСТ 18995.2-73, IDT)

131. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Второе издание, переработанное и дополненное. / В.М. Школьников – М.: Химия, 1999. – 596 с.

132. ГОСТ 6307-75 Нафтопродукти. Метод визначення наявності водорозчинних кислот та лугів. Зі Зміною № 1

133. ДСТУ EN ISO 2160:2012 Нафтопродукти. Метод визначення корозійної дії на мідну пластинку (EN ISO 2160:1998, IDT).

134. ДСТУ ГОСТ 1567:2006 Нафтопродукти. Бензини автомобільні та палива авіаційні. Метод визначення смол випарюванням струменем (ГОСТ 1567-97 (ИСО 6246-95), IDT). З поправкою.

135. ГОСТ 9.506-87 Ингибиторы коррозии металлов в водо-нефтяных средах. Методы определения защитной способности. -М.: Изд-во стандартов, 1988. - 16 с.

136. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла і кам'яних матеріалів. Зміна № 1: ДСТУ Б В.2.7-81-98. – [Чинний від 2005-08-25]. – К.: Держстандарт України, 2005. – (Національний стандарт України).

137. ДСТУ EN 12591:2017; Pfeiffer and Van Doormal, 1936; Пиріг, 2018.

138. В.Шестапалов, П.Гожек, О.Лукін. Потужний вуглеводневий потенціал надр України — основа майбутньої енергетичної незалежності / ZN №775, 4-11 грудня. 2009. Режим доступу:[https://dt.ua/ECONOMICS/potuzhniy\\_vuglevodneviy\\_potentsial\\_nadr\\_ukraini\\_osnova\\_priydeshnoyi\\_energetichnoyi\\_nezalezhnosti.html](https://dt.ua/ECONOMICS/potuzhniy_vuglevodneviy_potentsial_nadr_ukraini_osnova_priydeshnoyi_energetichnoyi_nezalezhnosti.html).

139. Братичак, М. М., Гунька, В. М. (2017). Хімія нафти та газу: навч. посіб. Львів: Видавництво Львівської політехніки.
140. Babatunde, O., Boichenko, S., Topilnytskyu, P., & Romanchuk, V. (2017). Comparing physico-chemical properties of oil fields of Nigeria and Ukraine. *Chemistry & Chemical Technology*, (11, № 2), 220-225.
141. Характеристика и направления переработки тяжёлых высокосернистых нефтей / Гринишин О.Б., Мохаммад Шакир Абд Ал-Амери, Хлибишин Ю.Я. // Восточно-европейский журнал передовых технологий.– 2013.– №5/6.– С.27-31; Пилипів Л.Д. Дослідження впливу тиксотропних властивостей високов'язкої долинської нафти на експлуатацію магістральних трубопроводів/Нафтогазова галузь України.-2016.-№6.-С.29-32.
142. Basma M. Yaghi & Ali Al-Bemani Heavy Crude Oil Viscosity Reduction for Pipeline Transportation/ Energy Sources, Volume 24, 2002, - Issue 2.- Pages 93-102 doi.org/10.1080/00908310252774417.
143. Henaut, I., Barre, L., Argillier, J.-F., Brucy, F., & Bouchard, R. Rheological and Structural Properties of Heavy Crude Oils in Relation With Their Asphaltenes Content. Society of Petroleum Engineers. (2001, January 1). doi:10.2118/65020-MS.
144. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов – 7-е изд. – М.: Госхимиздат, 1961. – 831 с.
145. P. Topilnytskyu, V. Romanchuk, S. Boichenko, Y. Golych Physico-chemical properties and efficiency of demulsifiers based on block copolymers of ethylene and propylene oxides/ CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2014. – Vol. 8, – № 2. – P.211–218. DOI: 10.23939/chcht08.02.211;
146. Al-Ameri, M., Grynysyn, O., Khlibyshyn, Y. Modification of residual bitumen from orhovytska oil by butonal polymeric latexes / Chemistry and Chemical Technology, Volume 7, Issue 3, 2013, Pages 323-326.
147. Pyshyev, S., Gunka, V., Grytsenko, Y., Shved, M., Kochubei, V. Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen / International Journal of Pavement Research and TechnologyOpen// Volume 10, Issue 4, July 2017, Pages 289-296 DOI: 10.1016/j.ijprt.2017.05.001.

148. Topilnytskyy P. Technological Features of High-sulfur Heavy Crude Oils Processing / Topilnytskyy P., Paiuk S., Stebelska H., Romanchuk V., Yarmola T. // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2019. – Vol. 13, № 4. – P. 503–509.

149. Study on Rheological Properties of Extra-heavy Crude Oil from Fields of Ukraine / Topilnytskyy P., Romanchuk V., Yarmola T., Stebelska H. // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2020. – Vol. 14, № 3. – P. 412–419.

150. Peculiarities of Dewatering Technology for Heavy High-viscosity Crude Oils of Eastern Region of Ukraine / Topilnytskyy P., Yarmola T., Romanchuk V., Kucinska-lipka J. // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2021. – Vol. 15, № 3. – P. 423–431.

151. Дослідження властивостей нафт Передкарпатської нафтогазоносної області України / Топільницький П. І., Романчук В. В., Ярмола Т. В. // *Chemistry, Technology and Application of Substances*. – 2019. – Vol. 2, № 2. – P. 102–109.

152. Фізико-хімічні властивості важких нафт Яблунівського родовища з високим вмістом сірки / Топільницький П. І., Романчук В. В., Ярмола Т. В., Зінченко Д. В. // *Chemistry, Technology and Application of Substances*. – 2020. – Vol. 3, № 1. – P. 75–82.

153. Effect of Polymer Additives on the Rheological Properties of Heavy High-Viscosity Oil / Yarmola T., Romanchuk V., Skorokhoda V., Topilnytskyy P. // *Chemotological Aspects of Sustainable Development of Transport*. Springer Cham. – 2022. – P. 19-30.

154. Особливості технології переробки важких нафт українських родовищ / Топільницький П. І., Романчук В. В., Ярмола Т. В. // *Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, 18-19 квітня 2019 р.: матеріали конф.* – Харків, 2019. – С. 81–82.

155. Дослідження фізико-хімічних властивостей важких нафт Яблунівського родовища / Топільницький П. І., Романчук В. В., Ярмола Т. В., Зінченко Д. В. // *Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, присвяченої 135-річчю заснування кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», 16–17 квітня 2020 р.: матеріали конф.* – Харків, 2020. – С. 72–74.

156. Дослідження високов'язких високосіркових нафт східного регіону України / Топільницький П. І., Стебельська Г. Я., Романчук В. В., Ярмола Т. В. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції, 18–23 травня 2020 р.: матеріали конф. – Львів, 2020. – С. 37–40.

157. Influence of Polymer Additives on Rheological Properties of Heavy High-viscosity Oil / Topilnytskyu P., Romanchuk V., Yarmola T. // Chemical Technology and Engineering : Proceedings of the 3rd International Scientific Conference, June 21–24<sup>th</sup>, 2021: materials. – Lviv, 2021. – P. 144–146.

158. Influence of Polymer Additives on Rheological Properties of Heavy High-Viscosity Oil / Yarmola T., Romanchuk V., Skorokhoda V., Topilnytskyu P. // Problems of Chemmotology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuels & lubricants : book of abstracts of the VIII International Scientific-Technical Conference, June 21–25, 2021: materials. – Kyiv – Kamianets-Podilskyi, 2021. – P. 35.

159. Топільницький, П. І., Голич, Ю. В., & Романчук, В. В. (2015). Зневоднення суміші нафт та пасткового продукту. Вісник Національного університету Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування, (812), 152-157.

160. Пінчук, С. Й. (2009). Організація експерименту при моделюванні та оптимізації технічних систем: навчальний посібник. Дніпропетровськ: Дніпро-VAL.

161. Production of Corrosion Inhibitors for Oil Refining Equipment Using Natural Components / Topilnytskyu P., Romanchuk V., Yarmola T. // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12, № 3. – P. 400–404.

162. Peculiarities of Dewatering Technology for Heavy High-viscosity Crude Oils of Eastern Region of Ukraine / Topilnytskyu P., Yarmola T., Romanchuk V., Kucinska-lipka J. // Chemistry & Chemical Technology. – 2021. – Vol. 15, № 3. – P. 423–431.

163. Зневоднення емульсій важких високов'язких нафт східного регіону України / Ярмола Т. В., Романчук В. В., Топільницький П. І. // Сучасні технології

переробки паливних копалин : тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції, 15–16 квітня 2021 р.: матеріали конф. – Харків, 2021. – С. 99–102.

164. Особливості переробки важких нафт Яблунівського родовища / Ярмола Т. В., Романчук В. В. // *Problems of Chemmotology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuels & lubricants : book of abstracts of the VIII International Scientific-Technical Conference, June 21–25, 2021: materials.* – Kyiv – Kamianets-Podilskyi, 2021. – P. 27.

165. Патент на корисну модель №145665 Україна, МПК C10G 33/04(2006.01). Спосіб зневоднення та знесолення емульсії важких, високосмолистих, високосірчистих нафт/ Топільницький П.І., Романчук В.В., Ярмола Т.В.; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка». – № заявки u2020 0492; заявка подана 30.07.2020; дата з якої чинний 28.12.2020, Бюл. №24.

166. EN 12591. Bitumen and bituminous binders - Specifications for paving grade bitumens.

167. SOU 42.1-37641918-068:2017. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками на основі восків. Технічні умови (National Standards of Ukraine).

168. Production of Distilled Bitumen from High-Viscosity Crude Oils of Ukrainian Fields / Yarmola T., Topilnytskyu P., Gunka V., Tertyshna O., Romanchuk V. // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2022. – Vol. 16, № 3. – P. 461–468.

169. Шляхи переробки важких високосірчистих нафт України / Ярмола Т. В., Топільницький П. І., Романчук В. В. // *Хімія та сучасні технології : тези доповідей X Ювілейної міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених, 23–24 листопада 2021, у 6 т. – Т. 2.: матеріали конф. – Дніпро, 2021. – С. 168–170.*

170. Одержання модифікованих бітумів з високов'язких і високосірчистих нафт України / Ярмола Т. В., Романчук В. В., Топільницький П. І. // *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції, 16–20 травня 2022 р.: матеріали конф. – Львів, 2022. – С. 85–88.*

171. Одержання дистиляційних бітумів з високов'язких нафт українського родовища / Ярмола Т. В., Романчук В. В., Топільницький П. І. //

Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції, 14–14 квітня 2022 р.: матеріали конф. – Харків, 2022. – С. 97–99.

172. Патент на корисну модель №145655 Україна, МПК C10G 7/00(2006.01). Спосіб одержання залишкових бітумів з високов'язких, високо сірчистих нафт / Топільницький П.І., Романчук В.В., Ярмола Т.В.; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка».– № заявки u2020 4924; заявка подана 30.07.2020; дата з якої чинний 28.12.2020, Бюл. №24.

## ДОДАТОК А

## Акт впровадження в навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЮ



Проректор з науково-педагогічної роботи  
 Національного університету  
 «Львівська політехніка»  
 доц. Олег ДАВИДЧАК  
 «03» березня 2023 р.

## АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Ярмоли Т.В. «Основи технологій переробки високов'язких, високосірчистих нафт Яблунівського родовища України»

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедри хімічної технології переробки нафти та газу д.т.н., проф. Гринишина О.Б., професора кафедри хімічної технології переробки нафти та газу д.т.н. Пиш'єв С.В., доцента кафедри хімічної технології переробки нафти та газу к.х.н. Червінського Т.І. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Ярмоли Тетяни Володимирівни на тему «Основи технологій переробки високов'язких, високосірчистих нафт Яблунівського родовища України», що подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, а саме – можливість одержання дистильованих фракцій та модифікованих бітумів з суміші нафт Яблунівського родовища України, використовується і впроваджена 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:

- «Технологія додатків, реагентів і допоміжних продуктів» відповідно до робочої програми: тема 13 «Бітумні емульсії і композиції». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 90 год, у т.ч. лекційні заняття – 30.
- «Технологія переробки нафти і газу» відповідно до робочої програми: тема 2 «Склад, властивості, області застосування, асортимент товарних нафтопродуктів». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 105 год, у т.ч. лекційні заняття – 60.

Використання результатів дисертаційної роботи Ярмоли Т.В. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Члени комісії

Володимир АТАМАНЮК

Олег ГРИНИШИН

Сергій ПИШ'ЄВ

Тарас ЧЕРВІНСЬКИЙ

## ДОДАТОК Б

### Акт випробування залишкового бітуму

---

Затверджую  
Головний інженер ПАТ «Укртатнафта»  
Голіч Ю.В.  
28 лютого 2023р.



#### АКТ

#### випробування залишкового бітуму, одержаного з суміші нафт Яблунівського родовища

В лабораторії ПАТ «Укртатнафта» було проведено аналіз залишку одержаного з суміші нафт різних свердловин Яблунівського родовища України, який за попередніми фізико-хімічними властивостями може відповідати дистиляційному (залишковому) нафтовому дорожньому бітуму. Бітум одержаний в лабораторії кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» в рамках виконання дисертаційної роботи аспіранткою Ярмолою Т.В. на тему «Основи технологій переробки високов'язких, високосірчистих нафт Яблунівського родовища України» (керівник роботи к.т.н., проф. Топільницький П.І.). Суміш нафт Яблунівського родовища, яка була взята для дослідження, мала такі показники, що були визначені лабораторією кафедри ХТНГ: густина  $965 \text{ кг/м}^3$ , вміст сірки 2,4% мас., температура застигання  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ , вміст сірчаноокислотних смол 23%об., кінематична в'язкість за  $40^\circ\text{C}$   $254,2 \text{ мм}^2/\text{сек}$ .

Результати аналізу дистиляційного (залишкового) бітуму порівняння його з вимогами до БД 100/150 відповідно до EN 12591 наведені в таблиці 1.



Таблиця 1

Основні показники залишку на відповідність бітуму БД 100/150

Показники	Одиниці виміру	Дистиляційний бітум з суміші ВВН Яблунівського родовища	Вимоги до БД 100/150 відповідно до EN 12591
Температура розм'якшеності за кільцем і кулею	°C	43	39–47
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °C	0,1 мм	130	100–150
Розтяжність, за температури 25	см	159	-
Зчеплення з поверхнею щебеню	бал	3	-
Температура крихкості, °C	°C	-17	≤ -12
Температура спалахнення, °C	°C	232	≥ 230
Зчеплюваність з поверхнею скла	%,	19	-
Розчинність в органічному розчиннику	%,	99,6	≥ 99,0
Індекс пенетрації	-	-0,38	-1,5 - 0,7

Одержаний дистиляційний (залишковий) нафтовий бітум, який одержаний в рамках виконання дисертаційної роботи аспіранткою Ярмолою Т.В., відповідає за всіма показниками технічним вимогам на бітум дистиляційний EN 12591 та може бути використаний у дорожньому будівництві.

Начальник ЦЗЛ-начальник ВТК



О.В.Зінченко