

12. Структурно-функциональная роль почвы в биосфере / Под ред Г. Добровольского. – М.: ГЕОС, 1999. – 278 с. 13. Позняк С.П., Красеха Є.Н., Кім М.Г. Картографування ґрунтового покриву. – Львів, 2003. 14. Технические указания по корректировке материалов крупномасштабного обследования почв колхозов и совхозов Украинской ССР. – К., 1977. 15. Евдокимова Т.И. Почвенная съемка. – М., 1987. 16. ГОСТ 17.4.2-03-86. Охрана природы. Почвы. Паспорт почв. 17. Курачев В.М., Андроханов В.А. Классификация почв техногенных ландшафтов // Сибирский экологический журнал. – № 3. – 2002. – С. 255–261. 18. Андроханов В.А., Куляпина Е.Д., Курачев В.М. Почвы техногенных ландшафтов: генезис и эволюция. – Новосибирск, 2004. 19. Панас Р.Н. Агроэкологические основы рекультивации земель. – Львов, 1989. 20. Марискевич О.Г., Шпаківська І.М., Дідух О.І. Формування ґрунтів у межах техногенного ландшафту Яворівського ДГХП “Сірка” // Науковий вісник Чернівецького ун-ту “Біологія”: Зб. наук. пр. – 2005. – Вип. 251. – С. 175–185.

УДК 66.095.13

Ю.Я. Хлібишин, І.Я Почапська*

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів,
*кафедра охорони праці

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТНВ

© Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я, 2006

Досліджено фізико-хімічні характеристики утворених ТНВ (тверді нафтові відклади) для нафтових родовищ Західної України. Розглянуто можливі шляхи застосування ТНВ.

The influence of physical chemical characteristics of SOD (solid oil deposits) by oil deposits of West Ukraine are been studied. The possible ways uses SOD are examine.

Постановка проблеми Під час видобутку нафти, а також під час її транспортування та зберігання відбувається парафінізація обладнання. Парафінізація обладнання – це незворотний процес утворення твердих нафтових відкладів (ТНВ), основою яких є висомолекулярні тверді вуглеводні. До складу ТНВ, крім високоплавких вуглеводнів, входять асфальтени, смоли, рідкі вуглеводні нафти, глина, пісок, неорганічні солі, вода тощо [1]. Для України, яка видобуває та переробляє до 4 млн. тонн на рік парафіністої нафти, кількість таких відкладів становить близько 20 тисяч тонн щороку.

Аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що дослідження чинників впливу на ТНВ є актуальним, оскільки зумовлює їх властивості, а відтак і можливості їхнього застосування.

Мета дослідження – вивчення фізико-хімічних характеристик ТНВ та розробка рекомендацій щодо їхнього застосування. Для дослідження було відібрано три зразки ТНВ, які утворюються у процесі видобутку нафти на Бориславському нафтовому родовищі. Це – зразок з району Буковиця (зразок ТНВ-1), з району Петрамонт (зразок ТНВ-2) та з району Попелі (зразок ТНВ-3). Характеристика зразків після попереднього очищення від води та механічних домішок наведена у табл. 1. Для порівняння наведено характеристику бориславського озокериту.

Таблиця 1

Вміст води і механічних домішок в зразках ТНВ і озокериту та їх характеристика

Номер проби	Вміст води, %	Вміст механічних домішок, %	Вміст солей у воді, г/л	Температура застигання, °С	Пенетрація за температури 20 °С	Густина, кг/м ³
ТНВ-1	45	2.5	25	70.0	28.0	925.7
ТНВ-2	44	1.3	12	67.5	24.9	933.7
ТНВ-3	12	2.1	18	61.0	34.0	917.4
Озокерит	5	–	–	66.4	21	917.8

Для детальної характеристики як самих залишків, так і встановлення можливих шляхів їх використання, проведено детальний аналіз одержаних груп вуглеводнів. Результати дослідження групи твердих вуглеводнів показали (табл. 2), що сумарний її вихід із зразків ТНВ-1, 2 та 3 змінюється в межах від 43,3 до 50,8 %, тоді як в озокериту він становить 28,3 %. Температура плавлення та молекулярна маса твердих вуглеводнів, виділених з озокериту, є незначно вищою, ніж виділених з ТНВ. Але за іншими показниками вони не відрізняються від вуглеводнів, виділених з ТНВ. Велике значення чинника симетрії для твердих вуглеводнів з ТНВ та озокериту вказує на присутність, крім циклоалканових, ще й розгалужених ізоалканових вуглеводнів. Проте в твердих вуглеводнях з озокериту незначно вищий вміст вуглеводнів, які не утворюють комплекс з карбамідом.

Таблиця 2

Вихід та характеристика об'єднаної фракції твердих вуглеводнів із залишків ТНВ та озокериту

Показники	ТНВ - 1	ТНВ - 2	ТНВ - 3	Озокерит
Вихід, %				
на залишок >500 °С	73,35	68,78	70,14	67,73
на вихідний зразок	50,88	44,78	43,34	28,32
Температура застигання, °С	71,0	72,8	70,5	76,3
Молекулярна маса	512	546	513	573
Пенетрація при 25 °С, × 0,1 мм	6	3	5	8
Показник заломлення, n_D^{70}	1,4461	1,4482	1,4458	1,4476
Густина d_4^{20} , г/см ³	0,8039	0,8081	0,8033	0,8067
Структурно-груповий склад				
Частка вуглецю в структурах:				
алканових С _П	88,81	87,76	89,12	89,44
цикланових С _Ц	10,84	11,77	10,54	10,34
аренових С _А	0,34	0,47	0,32	0,20
Кількість кілець в середній молекулі, в тому числі:				
цикланових К _Ц	0,76	0,89	0,74	0,78
аренових К _А	0,73	0,86	0,72	0,76
	0,02	0,31	0,02	0,02
Показник симетричності, S _w	16,56	19,25	16,34	15,13
Вуглеводні, які не утворюють комплекс з карбамідом, %	25,4	34,8	29,3	38,5

Вміст об'єднаної фракції пластичних вуглеводнів, виділених з залишків ТНВ, коливається в межах від 8,42 до 10,93 %, тоді як в озокериті вміст цієї фракції становить 6,41 % (табл. 3). Порівнюючи об'єднані фракції пластичних вуглеводнів з різних зразків, виявлено, що фракція, яка виділена з озокериту, має незначно вищу молекулярну масу, але показник заломлення та густина є нижчими, ніж у вуглеводнів, виділених із ТНВ.

Таблиця 3

Вихід та характеристика об'єднаної фракції твердих пластичних вуглеводнів із залишків ТНВ та озокериту

Показники	ТНВ - 1	ТНВ - 2	ТНВ - 3	Озокерит
Вихід, %				
на залишкову фракцію	12,14	14,98	17,69	15,32
на вихідну пробу	8,42	9,73	10,93	6,41
Температура застигання, °С	64,2	63,7	59,1	63,3
Молекулярна маса	554	563	536	596
Пенетрація при 25 °С, × мм · 10 ⁻¹	96	82	65	80
Показник заломлення, n_D^{70}	1,5065	1,5043	1,4991	1,4945
Густина d_4^{20} , г/см ³	0,9253	0,9198	0,9163	0,9045
Структурно-груповий склад				
Частка вуглецю в структурах:				
алканових С _П	43,65	46,03	43,70	51,13
цикланових С _Ц	43,72	41,68	47,11	39,99
аренових С _А	12,62	12,28	9,18	8,88
Кількість кілець в середній молекулі, в тому числі:				
цикланових К _Ц	5,29	5,13	5,11	4,9
аренових К _А	4,41	4,24	4,51	4,26
	0,88	0,89	0,59	0,64
Показник симетричності, S _w	143	139	132,5	119,81
Вуглеводні, які не утворюють комплекс з карбамідом, %	87,3	91,5	83,4	82,7

За структурно-груповим складом пластичні вуглеводні з озокериту відрізняються вищим вмістом вуглецевих атомів в алканових структурах та нижчим вмістом вуглецю в цикланових та аренових структурах середньої молекули. Відповідно вони містять менше цикланових та аренових кілець. За рахунок нижчого вмісту кілець в молекулі пластичні вуглеводні з озокериту мають нижчий показник симетрії, проте містять подібну кількість вуглеводнів, які не утворюють комплекс з карбамідом.

Проведені дослідження фізико-хімічних властивостей залишкової частини (>500 °С) трьох зразків ТНВ та озокериту показали їх подібність, хоч вихід залишку із озокериту є на 25–30 % нижчий, ніж з ТНВ. Результати досліджень групового-вуглеводневого складу свідчать, про те, що основним компонентом (68–73 %) цих залишків є тверді вуглеводні, які складаються із алканових та алкано-цикланових структур, а їх вміст та фізико-хімічні властивості є подібними у всіх залишках ТНВ та озокериту. Оскільки вміст твердих вуглеводнів є найвищим, то вони і визначають основні фізико-хімічні властивості цих залишків та галузі застосування їх як дрібнокристалічних восків.

Залишки ТНВ та озокериту містять подібну кількість (12–17 %) пластичних вуглеводнів, які складаються із гібридних алкано-циклано-аренових структур, що мало відрізняються за структурно-груповим складом та фізичними властивостями у різних зразків. Цю групу вуглеводнів за основними фізико-хімічними показниками можна віднести до восків, які мають вищі пластичні та адгезійні властивості порівняно із твердими вуглеводнями. Вміст цієї групи вуглеводнів порівняно з твердими вуглеводнями є невисоким, але вона має вплив на такі фізико-хімічні властивості залишків: підвищення пластичності, незначне зростання penetрації та зниження температури плавлення. Натомість присутність в залишках смол практично не впливає на їхні фізичні властивості, проте значно обмежує можливість їх застосування як воскових матеріалів.

Проведені дослідження фракційного складу ТНВ показали, що всі зразки характеризуються подібним вмістом дистильованої частини (30–40 %, хоча може бути і 60 %) та незначно різняться вмістом широких фракцій, що уможлиблює переробляти їх за однаковою схемою на одній технологічній установці. Натомість зразок озокериту порівняно із ТНВ містить удвічі менше дизельної фракції (200–350 °С), але у чотири рази більше оливних фракцій, що википають вище температури 400 °С.

Роздільним дослідженням вмісту твердих вуглеводнів в дистильованій та залишковій частинах ТНВ встановлено, що в дистильованих фракціях, які википають від 350 до 500 °С, міститься значна кількість твердих вуглеводнів (від 32 до 65 %), яка є нижчою, ніж в аналогічних фракціях озокериту, що містять від 45 до 78 %. Показано, що ці фракції із ТНВ за основними показниками є близькі до нафтового гачу і їх можна використати для виробництва парафіну.

Висновки. Встановлено, що в залишкових фракціях (>500 °С) зразків ТНВ основним компонентом 65–76 % є тверді вуглеводні, які визначають їхні властивості. Також в цих залишках присутні тверді пластичні вуглеводні, смоли та асфальтени, які незначно погіршують фізико-механічні властивості, але обмежують область їх застосування. Тому на підставі проведених досліджень одержані залишкові фракції ТНВ можна використати для виробництва церезину або як його заміника в окремих продуктах.

1. Мазепа Б.А. Борьба с парафиновыми отложениями при добыче нефти за рубежом. – М., 1956. 2. Барановський Н.Ф., Сухарев М.Ф. Озокерит. – М., 1959. 3. Современные методы исследования нефтей / Под. ред. А.И. Богомольцева, М.Б. Темяко, Л.И. Хотынцевой. – Л., 1984. 4. Пустогов В.И., Рудакова Н.Я., Тимошина А.В., Кочева И.В., Шилова З.А. Изучение твердых углеродов нефтей и парафиновых отложений Прикарпатья // Известия высших учебных заведений "Нефть и газ". – 1973. – № 12. – С. 51–55. 5. Хлібичин Ю.Я., Почапська І.Я. Дослідження фізико-хімічних властивостей ТНВ та нафт Прикарпатських родовищ // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2005. – № 529. – С. 148–151