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

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЗАМІКУЛА КОСТЯНТИН ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 622.276.72(075.8)

ДИСЕРТАЦІЯ

ПОЛІПШЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАФТОПРОДУКТІВ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПРИСАДКАМИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

161 Хімічні технології та інженерія
16 Хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела
_____ К.О. Замікула
Науковий керівник: Тертишна Олена Вікторівна, доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2023

АНОТАЦІЯ

Замікула К.О. Поліпшення експлуатаційних характеристик нафтопродуктів поліфункціональними присадками рослинного походження – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна інженерія та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко- технологічний університет», Дніпро, 2023.

Під час транспортування і зберігання важких високов'язких нафтопродуктів, особливо за низьких температур, виникають серйозні проблеми через накопичення нафтошламів на поверхні технологічного обладнання, в резервуарах та трубопроводах. Парафінові відклади зменшують корисний перетин трубопроводів і, як наслідок, значно ускладнюють перекачку нафтопродуктів з одночасним збільшенням витрат електроенергії, призводять до підвищеного зносу устаткування, втрат нафтопродуктів та погіршення екологічного стану. Періодично, після очищення резервуарів та інших ємностей, нафтошлами і забруднений ґрунт накопичуються і зберігаються в різних технологічних сховищах, ставках-відстійниках, амбарах, на спеціально облаштованих майданчиках та шламонакопичувачах, які займають великі площі і отруюють навколишнє середовище.

Запобігти кристалізації парафіну можливо за рахунок нагріву нафтопродуктів, проте такий спосіб веде до зайвих витрат і економічно невиправданий. У деяких випадках проведення цієї процедури взагалі неможливо. Зниження температури кристалізації парафіну досягається шляхом змішування високопарафінистих нафтопродуктів з низькопарафінистими або з розчинниками, що також веде до додаткових витрат ресурсів і часу.

На практиці підприємства використовують найпростіші способи – захоронення таких відходів або спалюють їх на полігонах.

Під час зберігання та підготовки вуглеводневих сумішей до транспортування з метою уникнення засмічення трубопроводів, технологічного обладнання запропоновано враховувати властивості основних їх показників (густина, в'язкість), залежно від співвідношення компонентів.

В роботі проаналізовано процес парафіноутворення, включаючи особливості будови парафінів в результаті фазних переходів під час зниження температури. Розроблено математичні моделі термодинамічних і кінетичних розрахунків фазної рівноваги системи «тверде тіло-рідина». Встановлено, що для зміщення рівноваги в системі «мазут-парафін» в бік рідини необхідно зменшити відношення активностей твердої і рідкої фаз шляхом введення речовини з меншим параметром розчинності, ніж у осадоутворюючих компонентів.

Синтезовано присадки для підвищення стабільності і покращення структурно-механічних характеристик нафтових дисперсних систем. Досліджено фазні переходи на прикладі мазуту залежно від температури з додаванням депресорної присадки на рослинній основі.

Викладено результати дослідження впливу добавок рослинного походження на агрегативну стабільність нафтових дисперсних систем, що обумовлено наявністю асфальтенів. Визначено фактор стабільності системи. Прискорення процесу осадження центрифугуванням показало суттєве зменшення різниці середнього діаметру частинок у верхньому та нижньому шарах центрифугату після введення присадок на рослинній основі, про що свідчить зменшення різниці опитчної густини верхнього та нижнього шарів центрифугату.

Запропоновано та відпрацьовано методики отримання природних та біосинтетичних поверхнево-активних речовин різного складу на основі ріпакової олії: діетаноламідів, моно-, дигліцеридів, жирних кислот, їх сульфосукцинатів та фосфатидів. Методом інфрачервоної спектроскопії підтверджено повноту хімічних перетворень та формування цільових функціональних груп. Проаналізовано вплив додавання природних та біосинтетичних поверхнево-активних речовин на низькотемпературні властивості нафтового палива та трибологічні характеристики літійового мастила. Експериментально підтверджено

доцільність використання даних речовин в якості депресорних присадок до нафтового палива в кількості 0,25-0,5% мас. (досягнуто зниження температури застигання нафтового палива на 12ºС) та в якості протизадирних присадок до мастил (діаметр плями зносу після додавання присадок зменшився з 0,8 до 0,38 мм).

Розглянуто ряд існуючих диспергаторів асфальтенів в нафтових дисперсних системах – нафторозчинні поверхнево-активні речовини різної природи. Запропоновано використання в якості диспергаторів асфальтенів поверхнево-активних речовин рослинного походження – фосфатидного концентрату та натрію сульфосукцинату. Досліджено процес флокуляції асфальтенів на модельних сумішах асфальтенів з толуолом та осадниками, а також вплив запропонованих присадок на агрегативну стійкість сумішей. Фотоколориметичним методом визначено точку початку флокуляції (онсет) кожної суміші.

Визначено кінетичні параметри процесу розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів (АСПВ) нафтовими фракціями, а також розчинниками та композиціями на їх основі. Вивчення кінетики розчинення відкладів та впливу присадок на цей процес підтвердило їх ефективність, оскільки застосування розчинників з синтезованими присадками дозволить зменшити витрати на очищення та ремонт технологічного обладнання нафтопереробних підприємств.

Визначено, що вагомим фактором, який впливає на ефективність депресорних присадок, є нижче значення їх параметру розчинності у порівнянні з параметрами розчинності вуглеводнів нафтової дисперсної системи.

Розглянуто вплив співвідношення компонентів при формуванні вуглеводневих сумішей на зміну густини (середньо неадитивної) та в’язкості (суттєво неадитивної). Розроблено математичні моделі визначення даних властивостей сумішей з урахуванням групового складу вихідних компонентів. Встановлено, що значення густини та кінематичної в’язкості сумішей відхиляються від адитивно розрахованих в бік значень, характерних для компонентів з великим вмістом алканів та малим вмістом аренів. Проведено перевірку створених моделей на адекватність та порівняння із існуючими

методами опису фізико-хімічних властивостей нафтопродуктів. Запропоновано підхід до створення оптимальних із технологічної точки зору рецептур компаундування нафтопродуктів різних типів.

Виконані виробничі випробування показали, що впровадження у виробництво розроблених поліфункціональних присадок на рослинній основі сприятиме вирішенню зазначених вище ряду проблем, виправленню ситуації з накопиченням та зберіганням екологічно небезпечних нафтових відкладів і покращенню експлуатаційних характеристик нафтопродуктів. Для реалізації даної розробки запропоновано технологічну схему блоку синтезу присадки, який доцільно включати до складу установки атмосферної перегонки нафти.

Ключові слова: НАФТОВІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ, РОСЛИННІ ОЛІЇ, ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ПРИСАДКИ, СТАБІЛЬНІСТЬ, ТЕРМОДИНАМІКА, ПАРАМЕТР РОЗЧИННОСТІ, КІНЕТИКА РОЗЧИНЕННЯ ВІДКЛАДІВ

ABSTRACT

Zamikula K.O. Improvement of exploitative characteristics of oil products with polyfunctional additives of plant origin – Qualification research paper with manuscript rights.

Thesis for a PhD degree in specialty 161 Chemical Technologies and Engineering (field of knowledge 16 Chemical and bioengineering). – State Higher Education Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipro, 2023.

During the transportation and storage of heavy, highly viscous oil products, especially at low temperatures, serious problems arise due to the accumulation of oil sludge on the surface of oil technological equipment, in tanks and pipelines. Paraffin deposits reduce the useful cross-section of pipelines and, as a result, significantly complicate the pumping of oil products with a simultaneous increase in electricity consumption, lead to increased wear and tear of equipment, losses of oil products, and deterioration of the environmental condition. Periodically, after the cleaning of tanks and other containers, oil sludge and contaminated soil accumulate and are stored in various technological storage facilities, sedimentation ponds, barns, on specially equipped sites and sludge accumulators, which occupy large areas and poison the environment.

It is possible to prevent the crystallization of paraffin by heating oil products, but this method leads to unnecessary costs and is economically unjustified. In some cases, this procedure is not possible at all. Decreasing the temperature of paraffin crystallization is achieved by mixing high-paraffin oil products with low-paraffin oil or with solvents, which also leads to additional resource and time costs.

In practice, enterprises use the simplest methods – burying such waste or burning it in landfills.

During storage and preparation of hydrocarbon mixtures for transportation in order to avoid clogging of pipelines and technological equipment, it is suggested to take into account the values of their main indicators (density, viscosity), depending on the ratio of components.

The process of paraffin formation, including the features of the structure of paraffins as a result of phase transitions during temperature reduction is analyzed in the paper. Mathematical models of thermodynamic and kinetic calculations of the phase equilibrium of the "solid-liquid" system have been developed. It was established that in order to shift the equilibrium in the "fuel oil-paraffin" system towards the liquid side, it is necessary to reduce the ratio of the activities of the solid and liquid phases by introducing a substance with a lower solubility parameter than that of the sediment-forming components.

Additives have been synthesized to increase the stability and improve the structural and mechanical characteristics of oil dispersion systems. Phase transitions were studied using the example of fuel oil depending on the temperature with the addition of a plant-based depressant additive.

The results of the research of the effect of the plant origin additives on the aggregative stability of oil dispersed systems, which is caused by the presence of asphaltenes, are presented. The stability factor of the system is determined. Acceleration of the sedimentation process by centrifugation showed a significant decrease in the difference in the average diameter of the particles in the upper and lower layers of the centrifuge after the introduction of plant-based additives, which is evidenced by a decrease in the difference in the sample optical density of the upper and lower layers of the centrifuge.

Methods of obtaining natural and biosynthetic surfactants of various compositions based on rapeseed oil: diethanolamides, mono- and diglycerides of fatty acids, their sulfosuccinates and phosphatides have been proposed and worked out. Infrared spectroscopy confirmed the completeness of chemical transformations and the formation of target functional groups. The effect of adding natural and biosynthetic surface-active substances on low-temperature properties of oil fuel and tribological characteristics of lithium grease was analyzed. The expediency of using these substances as depressant additives to oil fuel in the amount of 0.25-0.5% by weight has been experimentally confirmed. (the pour point of oil fuel was reduced by 12ºC) and as anti-seize additives for lubricants (the diameter of the wear spot after adding the additives decreased from

0.8 to 0.38 mm).

A number of existing dispersants of asphaltenes in oil dispersed systems – oil soluble surfactants of various nature – were considered. The use of surfactants of plant origin – phosphatide concentrate and sodium sulfosuccinate – as asphaltene dispersants is proposed. The process of flocculation of asphaltenes on model mixtures of asphaltenes with toluene and precipitants, as well as the influence of the proposed additives on the aggregative stability of the mixtures, was studied. The starting point of flocculation (onset) of each mixture was determined by the photocolorimetric method.

The kinetic parameters of the process of dissolution of asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) with oil fractions, as well as solvents and compositions based on them, were determined. The study of sediment dissolution kinetics and the influence of additives on this process confirmed their effectiveness, since the use of solvents with synthesized additives will reduce the costs of cleaning and repairing technological equipment of oil refineries.

It was determined that a significant factor affecting the effectiveness of depressant additives is the lower value of their solubility parameter in comparison with the solubility parameters of hydrocarbons in the oil dispersed system.

The effect of the ratio of components in the formation of hydrocarbon mixtures on the change in density (moderately non-additive) and viscosity (significantly non-additive) is considered. Mathematical models for determining the given properties of mixtures, taking into account the group composition of the initial components, have been developed. It was established that the values of the density and kinematic viscosity of the mixtures deviate from the additively calculated towards the values typical for components with a high content of alkanes and a low content of arenes. The created models were checked for adequacy and compared with existing methods of describing the physical and chemical properties of oil products. An approach to creating technologically optimal recipes for compounding oil products of various types is proposed.

Completed production tests showed that the introduction into production of the developed polyfunctional plant-based additives will contribute to the solution of a

number of problems mentioned above, the correction of the situation with the accumulation and storage of environmentally hazardous oil deposits, and the improvement of the operational characteristics of oil products. For the implementation of this development, a technological scheme of the additive synthesis unit is proposed, which should be included in the composition of the crude distillation unit.

Keywords: OIL DISPERSED SYSTEMS, VEGETABLE OILS, POLYFUNCTIONAL ADDITIVES, STABILITY, THERMODYNAMICS, SOLUBILITY PARAMETER, DEPOSITS DISSOLUTION KINETICS

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

– монографії:

1. Тертишна О., Замікула К., Мартиненко В. Формування нафтових сумішей з метою підвищення виходу цільових фракцій *Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів*: монографія. Київ: Центр учбової літератури, 2017. С. 116 – 119.

Дисертантом виконано розрахунки для оцінювання впливу складу сировини та основних параметрів фракціонування нафти на результати процесу і його інтенсифікацію.

2. Tertyshna O., Zamikula K., Tertyshnyi O. The problems of formation of asphalt-resin-paraffin deposits. Prevention and utilization *Selected aspects of providing the chemmotological reliability of the engineering*: monograph. Kyiv-Paris: Center for Educational Literature, 2019. P. 5 – 20.

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

3. TertyshnaO., Zamikula K., Tertyshnyi O., Polishchuk V. Kinetiks of dissolution of the oil deposits. *Problems of chemmotology*: monograph. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2022. P. 247 – 266.

Дисертантом визначені кінетичні закономірності розчинення АСПВ асфальтенового та парафінового типів в нафтових розчинниках різного фракційного складу.

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

4. Tertyshna O., Martynenko V., Zamikula K., Topilnytskyy P. Forming of crude oil mixtures with increased yield of target fractions. *Chemistry&Chemical Technology*. 2017. Vol. 11. № 3. P. 383 – 386.

Дисертантом виконано розрахунки для визначення складу нафтової суміші, оптимального з точки зору виходу цільової фракції.

5. Tertyshnay E.V., Martynenko V.O., Gyrenko A.A., Tertyshnyi O.A., Zamikula K.A. The influence of an additive of vegetable origin on the aggregative stability of oil. *SOCAR Proceedings*. 2018. № 1. P. 52 – 58.

Дисертантом досліджено вплив добавок рослинного походження на агрегативну стабільність нафтових дисперсних систем, визначено коефіцієнт стійкості системи.

6. Tertyshna. O., Zamikula K., Tertyshnyi O., Zinchenko O., Topilnytskyi P. Phase equilibrium of petroleum dispersion systems in terms of thermodynamics and kinetics. *Chemistry and chemical technology.* 2021. Vol. 15. № 1. P. 132 – 141.

Дисертантом розглянуто закономірності процесу парафіноутворення, включаючи особливості будови парафінів в результаті фазних переходів в процесі зниженні температури. Розроблено математичні моделі термодинамічних і кінетичних розрахунків фазної рівноваги системи «тверде тіло-рідина».

7. Тертишна. О.В., Замікула К.О., Поліщук В.В., Сухий К.М. Синтез і випробування присадок рослинного походження. *Питання хімії та хімічної технології*. 2022. № 3. С. 83 – 91.

Дисертантом виявлено загальні ознаки будови депресорних присадок, запропоновано серію присадок рослинного походження, проведено аналіз їх ефективності в якості депресорів для мазуту та впливу на трибологічні властивості пластичних мастил.

8. Zamikula K., Tertyshna O., Tertyshnyi O., Topilnytskyi P. Simulation of change in density and viscosity of crude oil when mixing. *Chemistry and chemical technology*. 2022. Vol. 16. № 3. P. 469 – 474.

Дисертантом розглянуто відхилення значень густини та в'язкості нафтових сумішей від розрахованих за правилом адитивності. Розроблено математичні моделі визначення даних властивостей сумішей різного складу з урахуванням групового складу вихідних компонентів.

9. Tertyshna O.V., , Zamikula K.O., Sukhyy K.M., Toropin M.V., Burmistrov K.S. Kinetics of dissolution of asphalt-resin-paraffin deposits when adding dispersing agents. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022. №4 . С. 84 – 91.

Дисертантом визначено вплив додавання диспергуючих присадок на процес розчинення АСПВ асфальтенового та парафінового типів вуглеводневими розчинниками.

− *статті фахових періодичних виданнях України:*

10. Тертишна О.В., Замікула К.О., Тертишний О.О. Вплив рослинних присадок на флокуляцію асфальтенів в нафтових дисперсних системах. *Наука, технології, інновації*. 2023. № 2. С. 56 – 63.

Дисертантом оцінено вплив ПАР рослинного походження на процес флокуляції асфальтенів. Обґрунтовано різницю ефективності ПАР різної природи.

− *відкриття та патенти України й інших країн:*

11. А. с. 81635 Україна. Комп'ютерна програма «Визначення порядку змішування та кількісного співвідношення компонентів нафтових сумішей для збільшення виходу цільових фракцій в процесах нафтопереробки» («Комп'ютерна програма формування оптимальних нафтових сумішей») / О.В. Тертишна, К.О. Замікула. реєстр. 21.09.18, Бюл. № 50.

Дисертантом на основі експериментальних даних створено текст комп'ютерної програми.

12. А. с. 90781 Україна. Комп'ютерна програма «Комп'ютерна програма «Визначення впливу депресорної присадки на температуру застигання нафтової

сировини» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний. реєстр. 16.07.19, Бюл. № 53.

Дисертантом на основі літературних та експериментальних даних створено математичну модель та текст комп'ютерної програми.

13. А. с. 99020 Україна. Комп'ютерна програма «Розрахунки густини суміші палив з урахуванням її групового складу» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний. реєстр. 13.08.20, Бюл. № 60.

Дисертантом створено текст комп'ютерної програми згідно розробленій моделі залежності густини суміші палив від групового складу.

14. А. с. 111554 Україна. Комп'ютерна програма «Розрахування густини та в’язкості сумішевих палив з урахуванням групового складу» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний. реєстр. 02.02.22, Бюл. № 69.

Дисертантом створено текст комп'ютерної програми згідно розроблених моделей залежностей густини та в’язкості сумішей палив від групового складу вуглеводневої сировини.

− *тези доповідей:*

15. Замікула К., Тртишна О., Тертишний О. Агрегація асфальтенів у нафтових дисперсних системах. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. IX Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. С. 114 – 117.

Дисертантом проведено оцінку складу сольватних оболонок середньостатистичних агрегатів асфальтенів за визначеній концентрації в модельних нафтових системах в момент втрати агрегативної стійкості.

16. Замікула К., Тертишна О. Підготовка нафти до транспортування і зберігання з використанням методів математичного моделювання. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. IX Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. С. 87 – 90.

Дисертантом розроблено математичну модель та створено на її основі програмний продукт, який дозволяє розраховувати рівноважні фазові склади нафтових дисперсних систем та оцінювати вірогідність виникнення центрів кристалізації парафінів в залежності від температури

17. Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В. Математичне моделювання фазного стану нафтових дисперсних систем. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. ІІ Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2019. С. 75 – 76.

Дисертантом побудовано математичну модель, та програмний продукт в середовищі Mathcad, який описує зміну фазового складу нафтових дисперсних систем залежно від температури.

18. Білокрилова Е.Є., Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В. Депресорно-диспергаторна присадка з відновлюваної сировини. *Хімія та сучасні технології :* зб. матеріалів доп. учасн. ІХ Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2019. Т. ІІ. С. 40 – 41.

Дисертантом розроблено технологію синтезу депресорної присадки на основі рослинних олій.

19. Очерідник П.М., Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В. Регулювання стабільності нафтових дисперсних систем присадками рослинного походження. *Хімія та сучасні технології :* зб. матеріалів доп. учасн. ІХ Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2019. Т. ІІ. С. 51 – 52.

Дисертантом проведено оцінку ефективності діацилгліцеридів на зразках мазуту з застосуванням оптичної густини та фактору стійкості.

20. Замікула К.О., Тертишна О.В., Тертишний О.О. Стабілізація нафтових дисперсних систем рослинними присадками. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. ІІ Всеукр. наук.-практ. конф. Кременчук : ПП Щербатих О.В., 2019. С. 102 – 104.

Дисертантом проведений розрахунок рівноважного фазового складу чистих зразків мазуту і модельних сумішей із додаванням присадок рослинного походження.

21. Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В., Соколова Л.О. Дослідження кінетики утворення кристалів парафіну в мазуті. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. III Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2020. С. 54 – 57.

Дисертантом виявлено залежності додавання депресорної присадки на швидкість утворення кристалів парафіну методом поляризаційної мікроскопії.

22. Замікула К.О., Тертишна О.В. Прогнозування термодинамічної стабільності нафтових дисперсних систем. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. I Міжнар. наук.-практ. конф. Харків : ХНУВС, 2020. С. 108 – 109.

Дисертантом проведено розрахунки фазної рівноваги системи «рідина-тверде тіло», які базувались на рівності парціальних термодинамічних потенціалів Гіббса кожного компонента у відповідних фазах.

23. Тертишна О., Замікула К., Тертишний О., Соколова Л. Визначення коефіцієнта флокуляції нафтових та модельних сумішей. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. X Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2020. С. 19 – 22.

Дисертантом визначено коефіцієнт флокуляції модельних та нафтових сумішей, встановлено взаємозв'язок між груповим складом та стабільністю нафтової дисперсної системи, вплив присадки на коефіцієнт флокуляції.

24. Замікула К., Тертишна О., Тертишний О., Зінченко О. Вплив структурно-групового складу компонентів на густину палив при зміщуванні. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. X Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2020. С. 45 – 48.

Дисертантом розроблено математичну модель, яка враховує неадитивний характер зміни густини нафтопродуктів під час змішування в залежності від їх компонентного складу.

25. Тертишна О.В., Замікула К.О., Тертишний О.О. Прогнозування зміни в'язкості нафтової сировини та нафтопродуктів при змішуванні. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2021. С. 80 – 83.

Дисертантом розроблено математичну модель, яка враховує неадитивний характер зміни кінематичної в'язкості бінарних сумішей нафтопродуктів після змішуванні в залежності від їх компонентного складу.

26. Замікула К., Тертишна О. Математична модель визначення зміни густини та в'язкості нафти та нафтопродуктів при змішуванні. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. II Міжнар. наук.-практ. конф. Харків : ХНУВС, 2021. С. 116 – 118.

Дисертантом узагальнено результати моделювання густини та кінематичної в'язкості сумішей нафтопродуктів, проведено експериментальну перевірку отриманих результатів.

27. Замікула К.О., Тертишна О.В. Вплив присадок рослинного походження на низькотемпературні властивості палива. *Хімія та сучасні технології :* зб. матеріалів доп. учасн. X Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2021. Т. II. С. 77 – 81.

Дисертантом визначено оптимальні робочі концентрації синтезованих депресорних присадок рослинного походження до важких нафтопродуктів.

28. Тертишна О.В., Тертишний О.О., Замікула К.О. Синтез і випробування присадок рослинного походження до важких нафтопродуктів. *Інноваційні технології в науці та освіті. Європейський досвід* : зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. конф. Дніпро-Гельсінкі : ПП Крос Принт, 2021. С. 266 – 271.

Дисертантом синтезовано серію присадок рослинного походження, визначено їх вплив на трибологічні властивості пластичних мастил.

29. Тертишна О.В., Замікула К.О., Тертишний О.О. Вибір, синтез і випробування протизадирних присадок рослинного походження. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. V Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2022. С. 81 – 84.

Дисертантом узагальнено результати випробування синтезованих присадок рослинного походження, обрано оптимальні депресори до важких нафтопродуктів, протизадирні присадки до пластичних мастил.

30. Замікула К.О., Тертишна О.В. Аналіз структурно-групового складу присадок рослинного походження. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. III Міжнар. наук.-практ. конф. Харків : ХНУВС, 2022. С. 145 – 148.

Дисертантом проведено аналіз структурно-групового складу присадок рослинного походження методом інфрачервоної спектрометрії.

31. Замікула К., Тертишна О. Моделювання зміни в'язкості нафтової сировини при змішуванні. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. XI Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2022. С. 25 – 28.

Дисертантом розроблено математичну модель, яка враховує неадитивний характер зміни кінематичної в'язкості трикомпонентних сумішей нафтопродуктів після змішування в залежності від їх компонентного складу.

32. Тертишна О.В., Замікула К.О., Роєнко К.В., Ведь В.В. Прогнозування агрегації асфальтенів у нафтових дисперсних системах. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2023. С. 82 – 85.

Дисертантом встановлено закономірності агрегації асфальтенів, виділених з нафти типу BLEND, методом вимірювання оптичної густини модельних сумішей за різних концентрацій асфальтенів.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....2
ABSTRACT.....6
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА.....10
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....20
ВСТУП.....21
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ.....27
1.1 Закономірності процесу утворення відкладів в нафтових дисперсних системах.....27
1.2 Перспективи використання природних поверхнево-активних речовин в якості присадок до нафтопродуктів.....34
1.3 Використання поверхнево-активних речовин для зменшення кількості відкладів та регулювання низькотемпературних властивостей нафтопродуктів 36
1.4 Використання поверхнево-активних речовин для перешкоджання флокуляції асфальтенів.....37
1.5 Регулювання реологічних та трибологічних властивостей нафтопродуктів поверхнево-активними речовинами.....39
1.6 Прогнозування реологічних характеристик нафтових дисперсних систем сумішевого походження.....42
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....44
2.1 Методика моделювання процесу кристалізації парафіну в нафтових дисперсних системах.....44
2.2 Методика синтезу присадок рослинного походження.....48
2.3 Методики аналізу присадок рослинного походження.....50
2.4 Методики дослідження ефективності депресорної дії присадок.....51
2.5 Методики дослідження ефективності стабілізуючої дії присадок.....51
2.6 Методика дослідження впливу присадок на флокуляцію асфальтенів 55

2.7 Методики дослідження ефективності дії присадок як розчинників відкладів 56

2.8 Методики приготування базових оливних фракцій та визначення їх трибологічних характеристик 58

2.9 Методика моделювання густини та в'язкості нафтових дисперсних систем сумішевого походження 59

РОЗДІЛ 3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОМСТІ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ НАФТОВИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ 65

РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ ПРИСАДОК, СИНТЕЗОВАНИХ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ 75

4.1 Аналіз групового складу присадок та їх депресорної дії 75

4.2 Вплив присадок на протікання процесу флокуляції асфальтенів 82

4.3 Вплив присадок на кінетику розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів 91

4.4 Вплив групового складу та додавання поверхнево-активних речовин на трибологічні та реологічні характеристики нафтових дисперсних систем 100

РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРИСАДОК 112

ВИСНОВКИ 119

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 122

ДОДАТОК А Список публікацій за темою дисертації 138

ДОДАТОК Б Акт випробування програмного продукту «Розрахування густини та в'язкості сумішевих палив з урахування групового складу 143

ДОДАТОК В Акт випробування поліфункціональних присадок до трансмісійних олив 145

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

(в алфавітному порядку)

АСПВ – асфальто-смоло-парафінові відклади

АСПВа – асфальто-смоло-парафінові відклади асфальтенового типу

АСПВп – асфальто-смоло-парафінові відклади парафінового типу

ДЕА – діетаноламін

ІЧ спектр – інфрачервоний спектр

НДС – нафтова дисперсна система

ППРО – продукт переробки рослинних олій

ВСТУП

Актуальність дослідження:

В умовах зниження запасів вуглеводневої сировини і зростання споживання енергоносіїв гостро стоїть проблема залучення до переробки важкої високов'язкої нафти, яка стає додатковим енергоресурсом, для отримання якісних нафтопродуктів.

У зв’язку з цим, підвищення агрегативної стійкості нафтових дисперсних систем є актуальною проблемою, вирішення якої потребує додаткових досліджень для застосування ефективних, екологічно безпечних, мало витратних присадок вітчизняного виробництва.

Значний ресурс для регулювання структурно-механічних характеристик важких нафтопродуктів мають присадки на основі рослинних олій, доцільність використання яких обумовлена їх відновлюваністю, невисокою вартістю, екологічною безпекою та можливістю залучення до складу нафтової сировини навіть у значних концентраціях з метою їх подальшої спільної переробки.

Прогнозований вибір депресорних присадок потребує обґрунтування з термодинамічної та кінетичної точок зору впливу структури їх молекул депресорних присадок на процес випадіння кристалів твердої фази в нафтових дисперсних системах. Очікувані результати на поточний момент не мають конкурентоздатних прототипів і аналогів, які б відповідали світовому рівню сучасної науки і технології.

Поглиблення інформації щодо поведінки нафтових дисперсних систем в контексті зменшення формування твердих парафінів, смол і асфальтенів при застосуванні присадок на основі рослинних олій є дієвим вирішенням проблем, пов’язаних із парафіновими відкладами і розробленням ефективних способів попередження їх утворення. Це надає значної актуальності роботі з комплексного аналізу фізико-хімічних характеристик нафтопродуктів, прогнозуванню їх стабільності в різних експлуатаційних умовах, пошуку способів запобігання

утворенню осадів.

Експериментальні результати та теоретичні узагальнення роботи стануть науковим підґрунтям розробки ефективних технологічних методів боротьби з утворенням нафтових шламів, вирішення важливої економічної та екологічної проблеми.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами: Дисертаційна робота виконана відповідно до пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки України на період до 2020 року згідно з п. 3 «енергетика та енергоефективність» і п. 4 «раціональне природокористування» статті 3 Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» від 11.07.2001 № 2623-III та Закону України «Про внесення змін до деяких законів України щодо пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки та інноваційної діяльності» від 12.01.2023 № 2859-IX та згідно з планами наукових досліджень кафедри технологій палива, полімерних та поліграфічних матеріалів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» в межах науково-дослідних проєктів: № 17/180899 «Переробка традиційних та альтернативних енергоресурсів» (державний реєстраційний номер 0118U000915), №35/200599 «Переробка енергоресурсів та інноваційних полімерних і еластомерних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0120U100704).

Мета і завдання дослідження:

Метою дисертаційної роботи є поліпшення якісних показників важких нафтопродуктів при використанні поліфункціональних присадок, синтезованих на основі похідних рослинних олій.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Розробити методики синтезу поліфункціональних присадок на базі основних та побічних продуктів виробництва олій.

2. Дослідити фізико-хімічні властивості одержаних продуктів синтезу.

3. Визначити вплив додавання синтезованих присадок на зміщення фазної

рівноваги рідина-тверде тіло у нафтових дисперсних системах, швидкість утворення відкладів та встановити кореляційні залежності між структурно-груповим складом важких нафтопродуктів, їх експлуатаційними властивостями та концентрацією поліфункціональних присадок.

Об'єкт дослідження: синтез і властивості поліфункціональних рослинних присадок та поліпшення експлуатаційних показників важких нафтопродуктів при їх застосуванні.

Предмет дослідження: нафтові дисперсні системи з підвищеним вмістом асфальтенів та парафінів з додаванням поліфункціональних присадок.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Науково обґрунтовано та експериментально підтверджено використання сировини рослинного походження (технічних рослинних олій) для синтезу поліфункціональних присадок з характерними функціональними групами: моно-, дигліцеридів, діетаноламідів жирних кислот, натрію сульфосукцинату, особливістю яких є значно менше, ніж у осадоутворюючих компонентів значення параметра розчинності та підвищена схильність до адсорбційної взаємодії з дисперсними частинками вуглеводнів за рахунок підвищеної полярності, що позитивно впливає на показник стабільності нафтових дисперсних систем.

2. Із застосуванням методу математичного моделювання та термодинамічних розрахунків визначено особливості двофазної рівноваги в системі «тверда фаза-рідина», що дозволило прогнозувати кількісний та якісний склад твердої фази (парафіну) у зразках нафтових дисперсних систем залежно від температури.

3. Вперше обґрунтовано спосіб прогнозування зміни густини та в'язкості нафтопродуктів залежно від групового складу компонентів в процесі змішування та розроблено алгоритм оцінювання відхилення цих властивостей в усьому діапазоні компонентного складу.

4. Вперше доведено, що використання присадок на основі рослинних олій підвищує ступінь розчинності компонентів відкладів за рахунок їх здатності до диспергування. Результати досліджень підтвердили доцільність застосування

поліфункціональних присадок з урахуванням особливостей спільного перебігу процесів розчинення і диспергування асфальтенових відкладів.

Практичне значення одержаних результатів: В результаті проведених досліджень:

– розроблено методики синтезу ефективних поліфункціональних присадок з рослинної сировини та надано рекомендації щодо оптимальних концентрацій їх додавання до нафтопродуктів. Експериментально підтверджено, що додавання 0,3 % мас. синтезованої присадки на основі моно- та дигліцеридів жирних кислот забезпечує зниження температури застигання мазуту на 12 ^{0}С і підвищує його стабільність;

– розроблено алгоритм та створено комп'ютерну програму (авторське право на твір 90781) з визначення впливу депресорної присадки на температуру застигання вуглеводнів.

– розроблено алгоритм та створено комп'ютерні програми (авторське право на твір 99020, 111554) для розрахунку густини та в’язкості суміші палив з урахуванням групового складу. Встановлені закономірності дозволяють скоротити кількість і тривалість лабораторних експериментів в процесі дослідження реологічних властивостей нафтопродуктів і їх сумішей для більш ефективного і раціонального планування та проведення технологічних процесів.

Альтернативною сферою застосування синтезованих речовин є використання їх в якості протизадирних присадок до трансмісійних олив та пластичних мастил.

Розроблено математичні моделі, що дозволяють створювати рецептури для компаундування стабільних нафтових дисперсних систем.

Практична значимість роботи підтверджена трьома авторськими правами на твір, трьома актами випробування.

Особистий внесок здобувача полягає в критичному аналізі та систематизації патентної і науково-технічної літератури за темою дисертаційної роботи, плануванні та здійсненні експериментальних і теоретичних досліджень, аналізі одержаних результатів та формулюванні висновків, підготовці доповідей,

публікацій та заявок на авторське право.

Постановка завдання, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація і узагальнення отриманих результатів здійснювалися спільно з науковим керівником – професором Тертишною О.В. Результати досліджень, виконаних у співавторстві, отримані за участю автора на всіх етапах.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає у виборі методики експериментів та методик аналізів, проведенні експериментальних досліджень, обговоренні при підготовці публікацій за результатами досліджень.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи представлялись на міжнародних і всеукраїнських конференціях: IX Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2018); II Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин» (Харків, 2019); IX Міжнародній науково-технічній конференції «Chemistry and modern technologies» (Дніпро, 2019); II Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, курсантів та студентів «Авіація, промисловість, суспільство» (Кременчук, 2019); III Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин» (Харків, 2020); I Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених, курсантів та студентів «Авіація, промисловість, суспільство» (Кременчук, 2020); X Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2020); IV Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин» (Харків, 2021); II Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених, курсантів та студентів «Авіація, промисловість, суспільство» (Кременчук, 2021); X Міжнародній науково-технічній конференції «Chemistry and modern technologies» (Дніпро, 2021); IV Міжнародній конференції «Інноваційні технології в науці та освіті. Європейський досвід» (Гельсінкі, 2021); V Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин» (Харків, 2022); III Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених, курсантів та студентів «Авіація, промисловість,

суспільство» (Кременчук, 2022); XI Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2022), VI Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин» (Харків, 2023).

Публікації. Результати дисертації викладено у 32 друкованих роботах, серед них: 7 наукових статей (з них 6 проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus, з них 1 стаття опублікована у закордонному періодичному виданні, 1 стаття у фаховому виданні України), 3 розділи колективних монографій, 18 тез та матеріалів доповідей на наукових конференціях та 4 авторських свідоцтва.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (133), 3 додатків (А, Б, В), містить 40 рисунків, 17 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 146 сторінок.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

1.1 Закономірності процесу утворення відкладів в нафтових дисперсних системах

В даний час в загальному балансі нафтової сировини спостерігається істотне збільшення частки запасів, що важко видобуваються до яких відносяться високов'язкі нафти [1, 2]. У зв'язку з цим, однією з найважливіших проблем є забезпечення їх раціональної переробки і задоволення зростаючого споживання енергоносіїв. Таким чином, набувають особливий інтерес наукові дослідження, спрямовані на розробку нових та оптимізацію існуючих технологій підготовки до переробки і переробки високов'язких нафт. Висока в'язкість нафт головним чином обумовлена наявністю парафінових вуглеводнів[2].

Під час транспортування високов'язкої нафти має місце процес парафінізації нафтопроводу – нерівномірне відкладення щільного шару з парафінів, церезинів, асфальтосмолистих речовин і механічних домішок на внутрішній поверхні трубопроводів в процесі перекачування парафінистих нафт і нафтопродуктів, охолоджених нижче температури випадання парафінів [3].

З практичної точки зору найбільш важливим завданням є діагностика початкових стадій кристалізації парафінів і розробка ефективних методів інгібування цього процесу. Можна припустити, що експериментальний підхід, що поєднує традиційні фізичні і хімічні методи дослідження та математичне моделювання, не тільки дозволить просунутися в розумінні основних закономірностей процесу, а й дозволить створити науково обґрунтовану методику управління цим процесом. Це актуальне для практики фундаментальне завдання до кінця не вирішене [3, 4, 5].

Перші роботи в цьому напрямку були присвячені моделюванню трифазної системи «нафта-газ-парафін» [6]. Автор вважав, що першорядним фактором парафіноутворення являється присутність в нафті газової фази, яка інтенсифікує

зростання парафінових гранул і збільшує швидкість утворення парафінистих відкладів.

Основою математичної моделі дифузії [7] є кристалізаційний механізм парафіноутворення, коли формування та подальше нарощування парафінових відкладів відбувається за рахунок росту кристалів безпосередньо на поверхні обладнання. Кристалізація парафіну інтерпретується як «прилипання» монокристалічних структур на охолоджену поверхню. Однак, процес випадіння парафіну з розчину набагато складніший і вимагає більш детального теоретичного дослідження з використанням математичного моделювання.

Найбільш вивченим питанням є рівняння фазного рівноваги в системі «газ-нафта» в роботі [8], де детально розписана розрахункова схема багатокомпонентної системи залежно від зміни тиску і температури. Розвиток методів композиційного моделювання фільтрації багатокомпонентних систем привело до використання рівнянь стану Ван-дер-Ваальсового типу для опису термодинамічних властивостей природних вуглеводневих сумішей.

Відомий підхід [9] розрахунків на основі багатоваріантної рівноважної моделі прогнозування парафіноутворення для оцінки температури плавлення чистих компонентів, включаючи нормальні парафінові, нафтенові і ароматичні вуглеводні. Крім того, запропоновані кореляції оцінки ентальпії плавлення та зміни питомої теплоємності між твердою і рідкою фазами на основі рівняння Педерсена [10]. Однак, час фазного переходу твердих тіл в процесі розрахунку відношення летючості твердої і рідкої фаз для чистих компонентів ігнорується.

В роботі [11] вперше, прогнозування парафінізації представлено кількома математичними моделями р івноваги з використанням коефіцієнтів активності компонентів у твердій і рідкій фазах. Алгоритм розрахунку константи фазної рівноваги в системі «рідина-парафін» ведеться через фугитивності окремих компонентів. Однак для визначення основних параметрів, що входять в розрахунок, беруться напівемпіричні залежності та оцінюється лише термодинамічна рівновага без урахування кінетики процесу утворення зародків і росту кристалів парафіну.

На основі аналізу літературних джерел, механізм парафінізації достовірно описується положеннями молекулярної термодинаміки, де за основу прийняті термодинамічні потенціали фазного переходу з урахуванням компонентного складу системи. Безпосередньо сам фазний перехід, враховує існування двох алотропних форм кристалів, які утворюються під час кристалізації твердих компонентів (кожен зі своїми константами фазних переходів).

Перспективним методом попередження парафіноутворення є використання хімічних реагентів, які змінюють кристалічну структуру парафінів в момент початку формування твердої фази після зниження температури. Процеси взаємодії різних за структурою кристалів парафінів з реагентами, що використовуються для регулювання структурно-механічних властивостей, в тому числі їх стійкості, незважаючи на масштабні дослідження нафтових дисперсних систем, недостатньо вивчені.

Наразі існує підхід до опису механізму утворення кристалів парафіну в НДС та достатньо описаний вплив депресорних присадок на кінетичні параметри цього процесу, проте методики моделювання, яка дозволила б описати термодинамічні закономірності впливу присадок на формування твердої фази наразі не існує [12, 13, 14, 15]. В роботах [16, 17, 18, 19, 20] описаний вплив додавання в якості депресорних присадок поверхнево-активних речовин, в тому числі рослинного походження [16], проте підхід до вибору ПАР є сугубо емпіричним. Аналітичного підходу до вибору речовин, здатних бути депресорними присадками наразі не існує.

У публікації [12, 13] механізм дії депресорних присадок на утворення кристалів парафіну пояснюється одночасним зародженням кристалів парафіну, до складу яких входять молекули присадки. Молекули парафіну утворюють кристалічне ядро (критичного розміру); це призводить до утворення більшої сполуки, зокрема кристалу парафіну. Тим часом, висока молекулярна маса присадки підштовхує кристалічне ядро до самозбірки у міцелоподібний агрегат. В роботі [14] доведено, що адсорбція парафінових молекул на поверхні присадки гальмує ріст кристалів і змінює схему формування кристалів за рахунок утворення

міцелевого ядра (рисунок 1.1).

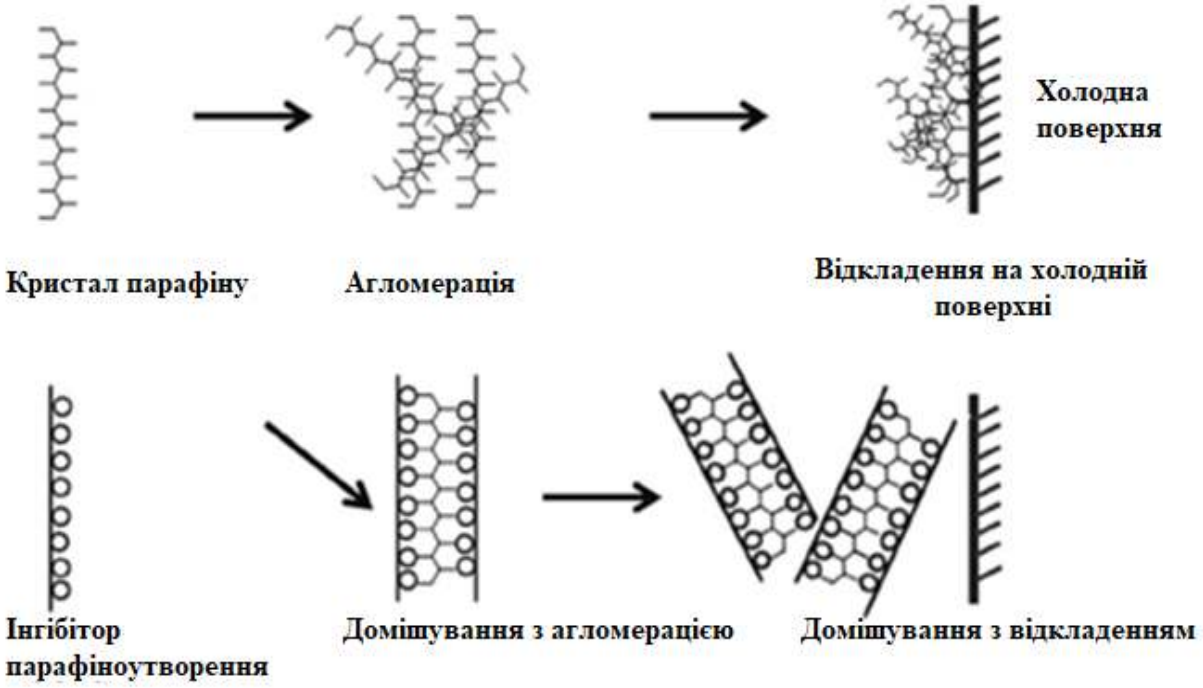


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення дії депресорної присадки на осадження парафіну

Згідно з дослідженнями [21, 22, 23] процес формування асфальто-смоло-парафінистих відкладів (АСПВ) на внутрішніх поверхнях нафтопромислового обладнання може протікати за трьома механізмами:

1. Кристалізаційно-поверхневий механізм, пов’язаний з кристалізацією твердих вуглеводнів безпосередньо на металевих поверхнях та поступовим накопиченням твердої фази осаду в часі за рахунок підживлення з нафтової системи.

2. Осадово-об’ємний механізм, заснований на тому, що кристали вуглеводнів утворюються в об’ємі нафтової дисперсної системи та поступово накопичуються на внутрішніх поверхнях обладнання, формуючи осадовий шар з органічних сполук.

3. Змішаний механізм, який об’єднує особливості перших двох. Незалежно від механізму, процес утворення твердих вуглеводнів є визначною умовою формування АСПВ [22, 24].

По мірі того, як температура рідкого розплаву, чи розчину знижується до температури початку кристалізації (помутніння), рух молекул все більш ускладнюється і за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії починають утворюватися міжмолекулярні кластери. Цей процес називається зародженням, а кластери – ядрами. Ці ядра стабільні тільки нижче температури плавлення парафіну, а з її підвищенням – руйнуються. Після того, як ядра сформовані і температура підтримується рівною, або нижче за температуру початку кристалізації, додаткові молекули вкладаються послідовно на поверхню ядер та стають частиною шаруватої структури, що зростає. Цей механізм називається процесом росту [25].

Якщо температура нафти вища за температуру плавлення твердих вуглеводнів, такі вуглеводні знаходяться в розчиненому стані в рідкій фазі нафтової системи, а під час охолодженні вони виділяються з нафти у вигляді кристалів, здатних до утворення просторових структур.

Зі зниженням температури в першу чергу кристалізуються найбільш високоплавкі вуглеводні, на кристалічній структурі яких послідовно кристалізуються вуглеводні з меншою температурою плавлення та меншим числом атомів Карбону в молекулі [26].

Кристали твердих вуглеводнів, що належать різним гомологічним рядам, розрізняються величиною і ступенем шаруватості. Максимальний розмір кристалів і число ромбічних площин мають н-алкани. Нафтенові і особливо ароматичні вуглеводні характеризують менші розміри кристалів і менш шарувату будову.-Спільна кристалізація твердих вуглеводнів супроводжується випадінням змішаних кристалів, що мають властивості твердої фази змінного складу зі збереженням однорідності кристалічної структури. Можливість утворення змішаних кристалів обумовлена, в основному наявністю в молекулах твердих вуглеводнів довгих парафінових ланцюгів нормальної будови. Одночасна кристалізація формує орторомбічну форму кристалів, розмір яких залежить від вмісту циклічних вуглеводнів в суміші, причому, чим більше циклічних вуглеводнів, тим менше розмір кристалів і менше число нашарувань [27].

Згідно із загальними уявленнями про будову і структуру молекул нормальних вуглеводнів останнім приписують зиґзаґоподібну меандроподібну конфігурацію (рисунок 1.2) з постійним тетраедричним кутом α =109°47' між молекулярними зв'язками С-С і відстанню між атомами вуглнцю С-С порядку 1,54 А, С-Н-1,09 А, розташованими в одній площині.

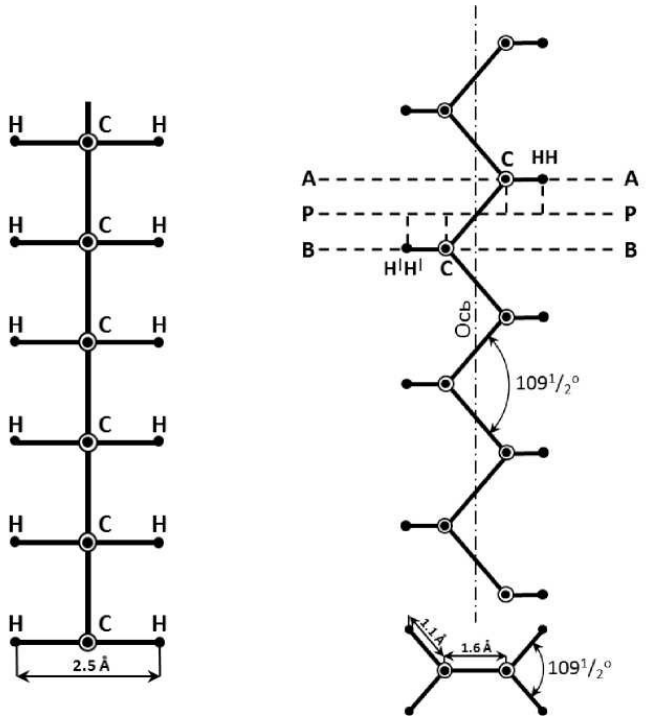


Рисунок 1.2 – Основні елементи і розміри схематизованої моделі ділянки ланцюга молекули парафіну

Розташовані у площинах, перпендикулярних до площини зиґзаґоподібного ланцюга молекули вуглеводню, атоми вуглецю надають перетину ланцюга овальний вигляд, що наближається до кола з радіусом близько 0,26 нм. Ця обставина обумовлює можливість різного роду коливань ланцюга в цілому і її обертання навіть у структурі кристала, а також переходу до різних модифікацій. Загальну довжину ланцюга такої молекули, пропорційну числу ланок n, можна визначити з виразу L = 0,127 нм [3].

Характерна меандроподібна форма молекул вуглеводнів має свої цілком об'єктивні причини. Відомо, що загальне число можливих конфігурацій, які може приймати лінійна молекула, що складається з n ланок, дорівнює 24(n-1). З цієї

точки зору вуглеводневий ланцюг, наприклад, з 16 метиленових ланок може мати 215 варіантів конфігурацій. Найбільш стійкою структурою молекули, що відповідає мінімуму її потенційної енергії, є саме меандроподібна модифікація, яка представляє собою компланарний зиґзаґоподібний ланцюг. Причому атоми водню, пов'язані з атомами вуглецю зв'язками довжиною 1,1 Å попарно чотирма паралельними рядами, якщо розглядати їх у перетині, перпендикулярному до довжини осі [3].

Асфальтени, як найбільш полярна фракція нафти, виявляють значну поверхневу активність. Прогнозування фазної поведінки асфальтенів в нафтових дисперсних системах є актуальною проблемою для нафтової промисловості особливо зараз, коли спостерігається стійка тенденція зростання об’ємів переробки важкої нафти, яка характеризується їх високим вмістом. Під час концентрування асфальтенових розчинів та зміні температури, з'являються асоціати, які структурують нафтові системи – нафта стає більш в'язкою. Також від кількості асфальтенів у нафтах залежать її реологічні властивості. Формування відкладів на робочих поверхнях викликає проблемні ситуації в нафтотехнологічних процесах.

У нафтових дисперсних системах (НДС) асфальтенові частки є структуроутворюючими елементами і основним компонентом дисперсної фази. Композиційні зміни дисперсного середовища впливають на внутрішню структуру дисперсної системи. Процес флокуляції асфальтенів означає втрату системою кінетичної стійкості [28].

Знання про вплив важких асфальтенових сполук в робочих умовах процесів транспортування та переробки нафти надають можливість з високою точністю моделювати процеси утворення асфальтенів та запобігати утворенню відкладів.

Розробка та застосування диспергаторних присадок та диспергаторів асфальтенів є перспективним засобом запобігання утворенню АСПВ. Існує серія досліджень, згідно яким – механізм дії присадок на утворення АСПВ пояснюється взаємодією молекул присадки з молекулами асфальтенів, які входять до складу АСПВ та сприяють зниженню сил когезії [29, 30, 31].

1.2 Перспективи використання природних поверхнево-активних речовин в якості присадок до нафтопродуктів

У дослідженнях щодо створення присадок для перешкоджання утворення АСПВ переважає напрямок використання синтетичних індивідуальних нафторозчинних сополімерів або поверхнево-активних речовин (ПАР): сополімерів етилену з вінілацетатом [29], цетилпіридин-хлориду [30], ді- та трикарданоксіамінів [31].

В роботах [32, 33, 34, 35] в якості речовин, які перешкоджають процесу флокуляції асфальтенів досліджено дію синтетичних ПАР неіоногенного (нонілфенол) та аніонного (додецилбензосульфокислота) походження.

Альтеративним напрямком розробки присадок для перешкоджання утворення АСПВ є використання природних ПАР, отриманих з рослинної сировини [36, 37].

Використання ПАР з рослинної сировини в якості присадок для перешкоджання утворення АСПВ для запобігання флокуляції асфальтенів, а також аналіз їх ефективності на даний момент потребує подальшого поглибленого вивчення.

У порівнянні з класичними поверхнево-активними речовинами природні ПАР мають такі сильні сторони: менша токсичність; здатність до біологічного розкладання; широка структурна різноманітність; можливість синтезу з недорогих поновлюваних матеріалів; стабільність у широкому діапазоні pH [19, 20].

Вже протягом кількох десятків років ідеям «зеленої економіки», «зеленої енергетики» і «зеленої хімії» в рамках концепції сталого розвитку приділяється все більше уваги. Основною екологічною складовою концепції сталого розвитку є забезпечення цілісності та здатності до самовідновлення екосистем, раціональне використання ресурсів навколишнього середовища. До принципів «зеленої хімії» відносяться: планування екологічних наслідків проведення хімічних процесів, використання малотоксичних реагентів і продуктів, по можливості – поновлюваної сировини, мало- і безвідходних технологій, хімічних продуктів, що здатні до біологічного розкладання [38].

Для енергетики відповідність технологій вимогам концепції сталого розвитку має найважливіше значення серед інших галузей економіки з огляду на, по-перше, виснаження викопних палив і, по-друге, у зв'язку з усвідомленням необхідності зниження або рекуперації викидів CO_2. Зокрема, отримують розвиток процеси виробництва біопалив шляхом гідрокаталітичної переробки рослинних олій [39], дані технології вже використовуються в промислових масштабах для вироблення дизельного та авіаційного палива. У нафтопереробній промисловості ідеї «зеленої хімії» також спрямовані на використання нетоксичних твердих каталізаторів замість рідких кислот, безвідходну переробку нафти, створення реагентів, які відповідають вимогам «зеленої хімії», натомість використовуваних у транспорті та переробці нафти і газу [40]. Ведуться пошуки нетоксичних вироблених з рослинної сировини інгібіторів гідратоутворення, корозії, реагентів для очищення газів. Очевидно, «зелені» реагенти повинні бути нетоксичними, вироблятися з відновлюваної сировини, не вимагати великих витрат енергії, води та допоміжних реагентів в процесі синтезу, який не повинен супроводжуватися утворенням відходів, що важко утилізуються [40].

Наразі актуальною задачею є розробка принципово нових присадок для попередження утворення асфальтенових флокулянтів та регулювання в’язкості. Такі речовини повинні мати низьку собівартість, бути біорозкладними, нетоксичними, виробництво яких надає мінімальний вплив на навколишнє середовище. Даній області присвячено невелика кількість досліджень [41, 42, 43, 44, 45, 46], разом з тим, синтезу хімічних реагентів для стабілізації нафти і покращення її реологічних характеристик присвячено велике число досліджень. Потенційним джерелом сировини для синтезу таких присадок можуть слугувати рослинні олії – про це свідчить наявність кисневмісних груп у молекулах тригліцеридів жирних кислот.

1.3 Використання поверхнево-активних речовин для зменшення кількості відкладів та регулювання низькотемпературних властивостей нафтопродуктів

Поверхнево-активні речовини, здатні змінювати форму процесу кристалізації парафіну, містяться в тих чи інших кількостях в більшості сирих нафт. Ці речовини є природними депресорами, відносяться до категорії високомолекулярних висококиплячих сполук і під час ректифікації нафти не переганяються з фракцій дистилятів, а концентруються в залишку від перегонки. З літературних джерел відомо, що такими природними депресорами вважаються високомолекулярні поліциклічні вуглеводні, можливо, з конденсованими кільцями, як ароматичними, так і нафтеновими, що мають довгі алкільні ланцюги, та кисень. Наявність у цих речовин алкільного ланцюга обумовлює їх адсорбцію на поверхні парафіну, що кристалізується, а наявні у них полярні або циклічні групи утворюють захисний шар, який перешкоджає виділенню твердої кристалічної фази (парафіну) на поверхні раніше викристалізованого парафіну [47].

Ефективність дії депресора обумовлюється полярністю його молекул – із зростанням полярності зростає сила електростатичного відштовхування між кристалами парафіну, на поверхні яких адсорбувалася присадка [29].

Для ефективного перешкоджання процесу кристалізації молекули депресорної присадки мають взаємодіяти з розчиненим парафіном у нафтовому дисперсійному середовищі. Наявність в молекулах присадки функціональних груп разом із бічними ланцюгами потенційно перешкоджає процесу кристалізації парафіну та знижує температуру застигання [48]. Ці бічні ланцюги разом кристалізуються в парафін довголанцюгового типу, який залишає полярний хвіст і створює стеричні бар’єри, що перешкоджають приєднанню нових вхідних молекул парафіну [15]. В останні роки посилюється тенденція використання в якості депресорних присадок речовин природного (мінерального, рослинного) походження. Так, в роботі [16] представлено результати, за якими використанням газових конденсатів та скипидару дозволило значно знизили рівень температури застигання важкої сирої нафти з високим вмістом асфальтену.

Використання поверхнево-активних речовин може зменшити ріст кристалів парафіну в дизельних оливах, але їх можливості у парафінистих та важких сирих нафтах вивчені лише нещодавно [17, 18, 48]. В роботі [18] стверджується, що довжина алкільного ланцюга відіграє вирішальний фактор, що впливає на депресію температури застигання.

1.4 Використання поверхнево-активних речовин для перешкоджання флокуляції асфальтенів

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених підбору диспергаторів асфальтенів або присадок для зниження в'язкості асфальтенових нафт, недостатньо уваги приділяється питанням ефективності диспергаторів в системах, що розрізняються складом і властивостями асфальтенів. Майже відсутні роботи, в яких аналізується взаємодія диспергаторів з асфальтенами з різною ароматичністю, вмістом функціональних груп і алкільних ланцюгів. В роботі [49] показано, що, наприклад, гексіланілін і жирні аміни більшою мірою адсорбуються на поверхні молекул асфальтенів з високим вмістом карбоксильних груп, а кислоти (алкілбензойні, нафтенові) добре диспергують асфальтени з високим вмістом основних функціональних груп і високою ароматичністю. Це узгоджується з механізмом взаємодії молекул диспергатора і асфальтенів, який передбачає утворення водневих зв'язків, кислотно-основні та Н-π-взаємодії. Очевидно, ефективний диспергатор повинен перш за все запобігати агрегації найменш стійких фракцій асфальтенів. У зв'язку з цим, актуально вивчення ефективності диспергаторів різної природи відносно фракцій асфальтенів, що розрізняються ароматичністю, полярністю, вмістом гетероатомів, що в подальшому дозволить цілеспрямовано здійснювати підбір реагентів для оптимізації транспортування асфальтенових нафт, виходячи з результатів дослідження складу і властивостей асфальтенів.

В роботі [30] показано, що іоногені ПАР катіонної природи здатні адсорбуватися на негативно заряджених колоїдних частинках асфальтенів та перешкоджати їх подальшій агрегації. Також наведено результати, які свідчать про

зростання ефективності ПАР із зменшенням алкільного радикалу.

В роботі [41] досліджено ефективність жирних кислот і рослинних олій з точки зору перешкоджання флокуляції асфальтенів нафти в процесі титрування її парафінів, а також здатність даних речовин пептизувати асфальтени в парафінах. Виявлено, що пальмітинова, лінолева і каприлова кислоти здатні затримувати початок флокуляції асфальтенів завдяки адсорбції карбоксильних груп на активних центрах асфальтенів приблизно на 25% [50]. Важливо відзначити можливість отримання зазначених кислот з рослинної сировини. Поряд з жирними кислотами, деякі рослинні олії, досліджені в [41], також можуть запобігати агрегації асфальтенів – збільшення точки початку флокуляції може досягати 32%.

Дані [31], які свідчать про здатність дизаміщеного карданоксі-аміну до диспергації асфальтенів підтверджуються в публікаціях [42, 43, 44]. Виявлено, що найбільшу ефективність проявляють олії, які містять фенольні сполуки (карданол в горіхових оліях), вільні жирні кислоти. Це пояснюється взаємодіями між протоном груп -OH та -COOH і атомом кисню або азоту в молекулах асфальтенів, а також утворенням водневих зв'язків [50]. Метилування карбоксильної групи під час отримання біодизельного палива, або відсутність такої групи в тригліцеридах, призводить до зниження ефективності добавки через меншу здатність до утворення міжмолекулярних зв'язків з асфальтенами [51]. Не можна також виключати можливість взаємодії атома водню карбоксильної або гідроксильної групи з ароматичними пластинами асфальтенів. Поряд з тригліцеридами, для підвищення стабільності нафт запропоновані моноестери на основі жирних кислот та сорбіту, гліцерину, полігліцерину [52], додавання яких в кількості 400 ppm знижують кількість осаду, який виділився під час центрифугування нафти з осадником (гептан) на 26%.

В якості присадок, крім тригліцеридів жирних кислот та їх похідних, інтерес може представляти талова олія – відхід лісотехнічної промисловості, яка являє собою суміш смоляних та жирних кислот. Талова олія може розглядатися не тільки в якості готового диспергатора асфальтенів, але і в якості сировини для синтезу похідних жирних кислот, яка не потребує стадії гідролізу тригліцеридів [51].

1.5 Регулювання реологічних та трибологічних властивостей нафтопродуктів поверхнево-активними речовинами

Поширеними проблемами транспортування та використання нафтопродуктів, які розв'язуються в основному за допомогою присадок, є низька стабільність важких нафтопродуктів до утворення осадів асфальтенів, а також їх висока в'язкість. Слід відзначити, що дві зазначені проблеми взаємопов'язані: для зниження в'язкості нафти та важких нафтопродуктів часто використовуються розчинники: газові конденсати, легкі нафти, бензинові та гасові фракції [53, 54]. Можливі прояви «несумісності» компонентів суміші, що виражається у втраті стійкості і утворенню осадів асфальтенів внаслідок зниження розчинюючої здатності дисперсійного середовища, зменшення густини і в'язкості (гідродинамічний фактор стійкості дисперсної системи), а також потрапляння в область концентраційних фазових переходів колоїдів асфальтенів [54]:

наноколоїди → флокульовані наноколоіди → флокульовані частки асфальтенів

Поблизу фазних кордонів може спостерігатися втрата седиментаційною стійкості системи.

У малопарафінистих нафтах асфальтени є вагомою причиною високої в'язкості нафти, причому концентраційні фазові переходи ведуть до збільшення ступеня агрегації частинок асфальтенів і стрибкоподібного підвищення в'язкості [54, 55]. Причиною збільшення в'язкості можуть бути і температурні фазові переходи наноколоїдів асфальтенів [54] за температури 25 – 40°С від структури ароматичних пластин «край до площини» до структури «площина до площини». Перша структура є рихлою і обумовлює велику в'язкість асфальтеновмісних систем. Іншою причиною високої в'язкості асфальтенових нафт є смоли. До певного значення відношення смоли/асфальтени смоли діють як диспергатори асфальтенів і перешкоджають їх агрегуванню [53, 56]. Подальше збільшення вмісту смол веде до збільшення в'язкості системи внаслідок високої в'язкості самих смол.

Для поліпшення реологічних характеристик нафти і підвищення її

стабільності проти розшарування використовують синтетичні ПАР: поліізобутіленсукціініміди [50], алкілфеноли, етоксильовані нонілфеноли, алкилбензолсульфокислота, жирні кислоти і аміни та ін. [57]. Полярні групи молекул ПАР взаємодіють з полярними групами молекул асфальтенів за механізмом кислотно-основної взаємодії, утворення водневих зв'язків, а неполярна частина молекули ПАР створює оболонку навколо асфальтенового агрегату. Одночасно відбувається розпорошення і запобігання утворенню агрегатів. Крім пригнічення осадоутворення забезпечується зниження в'язкості нафти [57].

Значний інтерес представляє використання метилових естерів жирних кислот для модифікування водомазутних емульсій з метою зниження їх в'язкості [58] і, можливо, підвищення стійкості до розшарування. Механізм зниження в'язкості полягає в проникненні молекул добавки в міжфазовий шар, диспергування крапель води, зниження в'язкості вуглеводневої компоненти внаслідок меншої в'язкості метилових естерів жирних кислот в порівнянні з мазутом (більш ніж у 2000 разів за температури 20°С). Введення 1 – 2% метилових естерів жирних кислот в обводнені мазути або нестійкі водомазутні емульсії забезпечує зниження їх в'язкості на 30 – 64%. Відзначимо, що з точки зору «зеленої хімії» застосування метилових естерів жирних кислот не є ідеальною альтернативою традиційним присадкам за причиною – використання в синтезі токсичного метанолу. З цієї точки зору актуально застосування в якості добавок до нафтопродуктів безпосередньо рослинних олій [41, 44, 59].

В патентах [60, 61, 62, 63, 64] в якості розріджувачів залишкових нафтових палив запропоновано використання біодизельного палива (метилових естерів жирних кислот). Через свою високу розчинність, біодизель може додаватися до нафти і нафтопродуктів у великій кількості – до 17% [63], тобто по суті є не стільки ПАР, скільки розчинником; завдяки його додаванню може бути досягнуто зниження в'язкості до 95%. Крім біодизельного палива, композиція для зниження в'язкості палива може містити моно-, ді-, тригліцериди, окислені тригліцериди жирних кислот, а також ароматичний розчинник [62, 64], карбонові кислоти і жирні спирти, інші ПАР. Очевидно, не можна заперечувати внесок добавок

рослинного походження в зменшення викидів CO_2 [46] під час культивації рослин і також за рахунок зниження енерговитрат на перекачування нафти. Поряд з цим, під час використання зазначених добавок у великій концентрації (більше 5%) відбувається значне зменшення частки вуглеводневої сировини в сировинному балансі. Ефект від додавання добавок рослинного походження, крім зниження в'язкості, полягає у поліпшенні стабільності сумішей надважкої нафти з газовим конденсатом до утворення АСПВ під час зберігання [45].

Не менш важливим напрямком використання синтетичних та природних ПАР є поліпшення трибологічних характеристик моторних та трансмісійних олив. Так, органічні естери ортофосфорної, дітіофосфорної кислот, а також їх цинкові солі знайшли широке поширення в якості присадок до трансмісійних олив через їх здатність утворювати термічні та трибологічні плівки на металевих поверхнях. Механізми плівкоутворення відрізняються для різних представників цього ряду, але усі вони призводять до утворення стійкої трибоплівки, яка має змащувальну здатність [65].

ПАР більш простого складу також можуть бути використані для поліпшення трибологічних характеристик олив – так, в роботі [66] доведено доцільність використання в якості протизадирної присадки трибутилфосфату.

В якості природної сировини для синтезу протизадирних присадок використовується рицинолева кислота (основний продукт гідролізу рицинової олії). Авторами [67] виготовлено дві екологічно безпечні присадки на основі фосфоровмісної рицинолевої кислоти та сірковмісної рицинолевої кислоти. Змащувальні властивості присадок у мастилі перевіряли за допомогою чотирьохкулькової машини. Додавання присадок дозволило зменшити значення коефіцієнта тертя, діаметр плями зносу, а також покращили значення критичного навантаження.

1.6 Прогнозування реологічних характеристик нафтових дисперсних систем сумішевого походження

Важливим фактором, який впливає на реологічні характеристики нафтових дисперсних систем, крім додавання компонентів, які зменшують в’язкість (для пічних та судових палив [60, 61, 62, 63, 64]), або навпаки, підвищують її (для олив [68, 69, 70]), є склад вихідної нафтової дисперсної системи.

Уявлення про взаємний вплив вихідних компонентів на густину і в’язкість нафтових сумішей базувались на дослідженнях простих ідеальних розчинів, і як наслідок – виникали помилки у розрахунках технологічних режимів [71, 72, 73, 74, 75].

Існує проблема прогнозування в'язкості утворених вуглеводневих сумішей. Лінійний закон змішування по відношенню до в'язкості не діє. Чим більша різниця у показниках в'язкості вихідних складових, тим більша похибка результуючого показника [76]. Математичні моделі, які описують в'язкість сумішей нафтопродуктів, враховують ступінь розведення, відповідні показники в'язкості і густини базового продукту та розріджувачів [77].

Вперше формула для розрахунку в’язкості сумішей була запропонована Арреніусом [76] в 1887 р, і стала відправною точкою для наступних дослідників [78].

Рівняння експоненти [79], яке базується на значеннях мольних часток складових суміші, достатньо близько узгоджується із результатами спостережень. Розроблені пізніше більш складні рівняння включають параметри, які визначені на основі експериментальних вимірювань. Внесені поправки поліпшили збіжність між прогнозованими і експериментальними значеннями в'язкості [80, 81].

Наступні залежності прогнозування в'язкості важких нафт і сумішей нафтових фракцій [82 , 83 , 84], виявили більш високу кореляцію між прогнозованими і експериментальними значеннями, але у вузькому температурному інтервалі. Автори [85] виявили, що логарифмічний лінійний закон Вальтера не забезпечує достатню гнучкість для визначення в'язкості нафти.

Нелінійність зміни властивостей складно описати математично, однак, саме

розрахунок відхилень дозволяє прогнозувати поведінку систем і зменшити помилку в технологічних розрахунках.

Універсальної формули для визначення в'язкості вуглеводневої суміші взагалі не існує, за причиною, що в'язкість суміші суттєво залежить від фізичних та хімічних властивостей вихідних компонентів, що змішуються. Математичні залежності, які достатньо адекватно описують фізичну сутність процесу змішування, так чи інакше, містять емпіричні коефіцієнти, що визначаються експериментально. Крім того, існуючі формули не враховують можливе проявлення неньютонівського характеру компонентів, що змішуються. Реологічні характеристики суміші сильно змінюються залежно від концентрації компонентів та їх групового складу і розрахункове визначення в'язкості для сумішей буде не зовсім коректним. Існуючі залежності орієнтовані тільки на бінарні суміші, і пряме їх використання для багатокомпонентних сумішей звичайним додаванням нових компонентів призводить до значних похибок.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1 Методика моделювання процесу кристалізації парафіну в нафтових дисперсних системах

Для прогнозування закономірностей фазних переходів парафінових вуглеводнів у нафтових дисперсних системах в процесі зниження температури та їх зміни після додавання присадки розроблено математичну модель термодинамічних розрахунків властивостей НДС на основі значень констант рівноваги компонентів вуглеводневої суміші. Константи визначалися відношенням мольної частки і-го компонента у твердій фазі до мольної частки цього компонента у рідкій фазі [86] та характеризували розподіл і-го компонента суміші між твердою та рідкою фазою:

$$K_i = \frac{\theta_i}{\chi_i}, \tag{2.1}$$

де θ_i – мольна частка і-го компоненту у твердій фазі;

χ_i – мольна частка і-го компоненту у рідкій фазі.

Система знаходиться у стані рівноваги за даною температурою Т за виконання умови, коли хімічний потенціал компоненту у твердій фазі дорівнює потенціалу цього компоненту у рідкій фазі:

$$K_i = e^{\frac{\mu_i^{(S)} - \mu_i^{(L)}}{RT}}, \tag{2.2}$$

де $\mu^{(S)}, \mu^{(L)}$ – хімічний потенціал компоненту у твердій і рідкій фазах, відповідно.

R – універсальна газова константа 8,314 Дж/(моль·К);

Т – температура середовища, К.

Зв'язок хімічних потенціалів і фугитивностей чистої речовини у твердій $f_i^{(S)}$ та у рідкій фазах $f_i^{(L)}$ описували рівнянням виду:

$$\mu_i^{(S)} - \mu_i^{(L)} = RT\ln(\frac{f_i^{(S)}}{f_i^{(L)}}) \quad . \tag{2.3}$$

Комбінуючи рівняння (2.2) та (2.3), отримали:

$$K_i = \frac{f_i^{(S)}}{f_i^{(L)}}. \tag{2.4}$$

Для корегування відхилення активностей компонентів системи в реальних умовах в стані рівноваги до рівняння (2.4) вводили додаткові множники:

$$K_i = \frac{f_i^{(S)}}{f_i^{(L)}} \cdot \frac{\gamma_i^{(S)}}{\gamma_i^{(L)}} \quad , \tag{2.5}$$

де $\gamma_i^{(S)}$ та $\gamma_i^{(L)}$ – коефіцієнти активності *i*-го компоненту у твердій та рідкій фазах в реальних умовах, відповідно.

Відношення фугитивностей визначали із загальних уявлень молекулярної термодинаміки (рівняння Клапейрона-Клаузиса) [87].

$$\ln(\frac{f_i^{(S)}}{f_i^{(L)}}) = \left\{ \frac{\Delta h_i^f}{RT}\left[1 - \frac{T}{T_i^f}\right] + \frac{\Delta c_{pi}}{R}\left[1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln(\frac{T_i^f}{T})\right] \right\} \cdot \frac{M_i}{1000}, \tag{2.6}$$

де Δh_i^f – питома ентальпія фазного переходу *i*-го компонента з рідкої фази до твердої, Дж/кг;

T_i^f – температура фазного переходу *i*-го компонента, К;

Δc_{pi} – зміна теплоємності *i*-го компоненту під час фазного переходу, Дж/(кг·К);

M_i – молярна маса *i*-го компоненту, кг/кмоль.

З урахуванням існування двох алотропних форм кристалів парафіну (волокнистої та пластинчастої), рівняння (2.6) прийняло вид:

$$\ln(\frac{f_i^{(S)}}{f_i^{(L)}}) = \left\{ \frac{\Delta h_i^f}{RT}\left[1 - \frac{T}{T_i^f}\right] + \frac{\Delta h_i^t}{RT}\left[1 - \frac{T}{T_i^t}\right] - \frac{1}{RT}\int_T^{T_i^f} \Delta c_{pi} dT + \frac{1}{R}\int_T^{T_i^f} \frac{\Delta c_{pi}}{T} dT \right\} \cdot \frac{M_i}{1000}, \tag{2.7}$$

де Δh_i^t – питома ентальпія алотропного перетворення *i*-го компонента з волокнистої форми у пластинчасту, Дж/кг;

T_i^t – температура алотропного перетворення *i*-го компонента, К;

Для отримання констант, які входять до рівняння (2.7) використали кореляційні залежності для кожної компоненти суміші. Для оцінки T_i^f

використали кореляцію Вона [88]:

$$T_i^f = 374{,}5 + 0{,}02617\,M_i - \frac{20172}{M_i} \text{ для } M_i \le 450\,\frac{кг}{кмоль}, \tag{2.8}$$

$$T_i^f = 411{,}4 - \frac{32326}{M_i} \text{ для } M_i > 450\,\frac{кг}{кмоль}. \tag{2.9}$$

Питома ентальпія фазного переходу вуглеводнів [89]:

$$\Delta h_i^f = -209{,}3 - 163{,}3 M_i. \tag{2.10}$$

Для оцінювання температури та ентальпії алотропного перетворення пластинчастої форми *i*-го компоненту у волокнисту використали наступні рівняння [8]:

Для непарних вуглеводнів з кількістю атомів карбону від 7 до 49:

$$T_i^t = 0{,}0039\,nC_i^3 - 0{,}425\,nC_i^2 + 17{,}28\,nC_i + 93{,}1, \tag{2.11}$$

$$\Delta h_i^t = 39805 - 6180{,}1\,nC_i + 347{,}9\,nC_i^2 - 4{,}96\,nC_i^3. \tag{2.12}$$

Для парних вуглеводнів з кількістю атомів карбону від 6 до 50:

$$T_i^t = 0{,}0032\,nC_i^3 - 0{,}325\,nC_i^2 + 12{,}78\,nC_i + 157{,}2, \tag{2.13}$$

$$\Delta h_i^t = 44019{,}6 - 6181{,}7\,nC_i + 348{,}7\,nC_i^2 - 4{,}96\,nC_i^3, \tag{2.14}$$

де nC_i – кількість атомів карбону в *i*-му компоненті.

Для оцінювання зміни теплоємності в момент плавлення *i*-го компоненту обрали кореляцію Педерсена [10, 90]:

$$\Delta c_{pi} = 0{,}3033\,M_i - 4{,}635 \cdot 10^{-4}\,M_i T. \tag{2.15}$$

Відношення коефіцієнтів активності рідкої та твердої фаз розраховували за кореляцією, запропонованою в роботі Вона [89]:

$$\frac{\gamma_i^{(S)}}{\gamma_i^{(L)}} = e^{\left[\frac{V_i^{(S)}}{RT}\cdot(\delta_m-\delta_i)_S^2 - \frac{V_i^{(L)}}{RT}\cdot(\delta_m-\delta_i)_L^2\right]}, \tag{2.16}$$

де $V_i^{(S)}$ та $V_i^{(S)}$ – молярні об’єми *i*-го компоненту у твердій та рідкій фазах, відповідно;

δ_i – параметр розчинності *i*-го компоненту, $(кДж/м^3)^{0,5}$;

δ_m – середній параметр розчинності фази, $(кДж/м^3)^{0,5}$;

Молярний об’єм *i*-го компоненту у рідкій фазі розрахували за кореляцією Чанга [91]:

$$V_i^{(L)} = 3{,}8 \cdot M_i^{0{,}786}. \tag{2.17}$$

Молярний об’єм *i*-го компоненту у твердій фазі виразили як [89]:

$$V_i^{(S)} = V_i^{(L)} - 0{,}17 \cdot M_i. \tag{2.18}$$

Параметри розчинності характеризують міжмолекулярну взаємодію в рідині і в твердому тілі.

Параметри розчинності *i*-го компоненту у твердій та рідкій фазах розрахували за кореляцією [10, 90]

$$\delta_i^S = 17{,}399 + 11{,}797 \cdot \left(\ln nC_i - \ln 7\right), \tag{2.19}$$

$$\delta_i^L = 15{,}168 + 1{,}211 \cdot \left(\ln nC_i - \ln 7\right). \tag{2.20}$$

Середній параметр розчинності для кожної фази знаходили за правилом адитивності:

$$\delta_m = \Sigma \delta_i \varphi_i, \tag{2.21}$$

де φ_i – об’ємна частка *i*-го компоненту у даній фазі.

$$\varphi_i = \frac{V_i \chi_i}{\Sigma V_i \chi_i}. \tag{2.22}$$

Таким чином, спільне рішення рівняння (2.5), яке описує вплив фугитивностей компонентів та кореляції (2.7), яка описує вплив активностей компонентів на стан системи, результуюче рівняння набуло вигляду:

$$K_i = \exp\left(\begin{array}{l} \left\{\begin{array}{l} \frac{\Delta h_i^f}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) - \frac{\Delta h_i^t}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^t}\right) - \frac{0{,}3033 M_i}{R}\left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln\frac{T_i^f}{T}\right) - \\ - \frac{4{,}635 \cdot 10^{-4} M_i}{2R} \cdot \left[\frac{\left(T_i^f\right)^2}{T} - 1 - 2T_i^f\right] \end{array}\right\} + \\ + \frac{V_i^{(S)}}{RT} \cdot \left(\delta_m - \delta_i\right)_S^2 - \frac{V_i^{(L)}}{RT} \cdot \left(\delta_m - \delta_i\right)_L^2 \end{array}\right). \tag{2.23}$$

Після розрахунку за наведеною моделлю констант фазної рівноваги, компонентний склад твердої фази визначали за наступними рівнянням:

$$\Sigma \chi_i = \Sigma \frac{z_i}{1 + \bar{n}_S\left(K_i - 1\right)} = 1, \tag{2.24}$$

де z_i – молярна частка *i*-го компоненту в системі;

$\overline{n}_S$ – сумарна молярна частка твердої фази.

Матеріальний баланс для *i*-го компонента визначали за рівнянням:

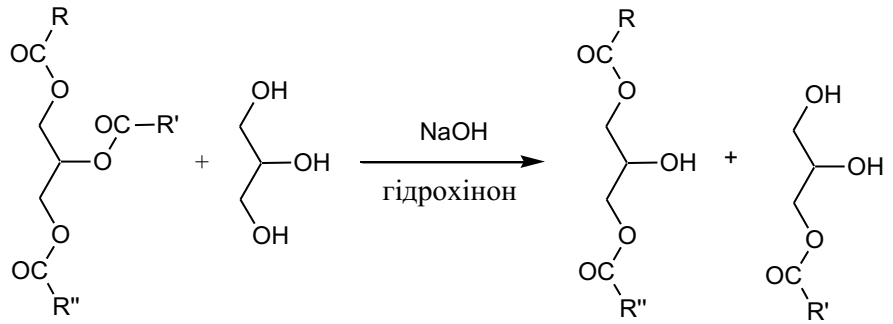
$$\sum \theta_i = \sum z_i \cdot K_i = 1 \qquad (2.25)$$

Рівняння (2.24) вирішували відносно $\overline{n}_S$ ітераційним методом. Значення $\overline{n}_s$ підбирали за умови виконання рівняння (2.25) та визначали кількість твердої фази.

2.2 Методика синтезу присадок рослинного походження

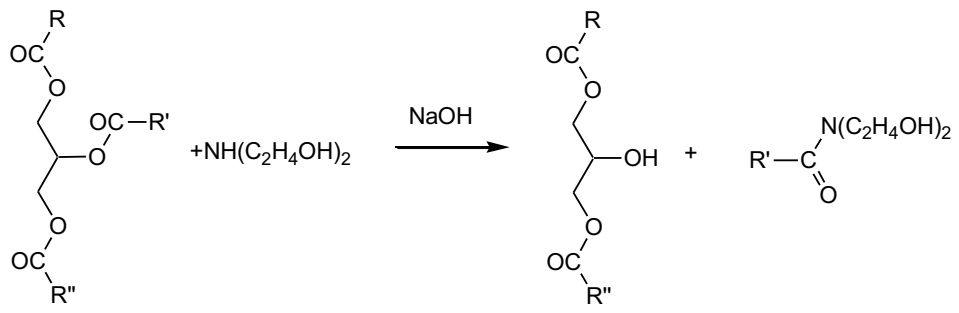
В якості сировини для їх синтезу використано відновлювані, екологічно безпечна, така, що легко біорозкладається і асимілюється природною біосистемою ріпакова олія та відходи її виробництва.

Для отримання присадки №1 змішували 200 г суміші ріпакової та рицинової олій у співвідношенні 4:1 [92], 45 г гліцерину, 2 г натрію гідроксид та 1 г гідрохінону. Суміш реагентів перемішували, витримували за температури 190°С протягом двох годин. Хімічні реакції синтезу проходили наступним чином:

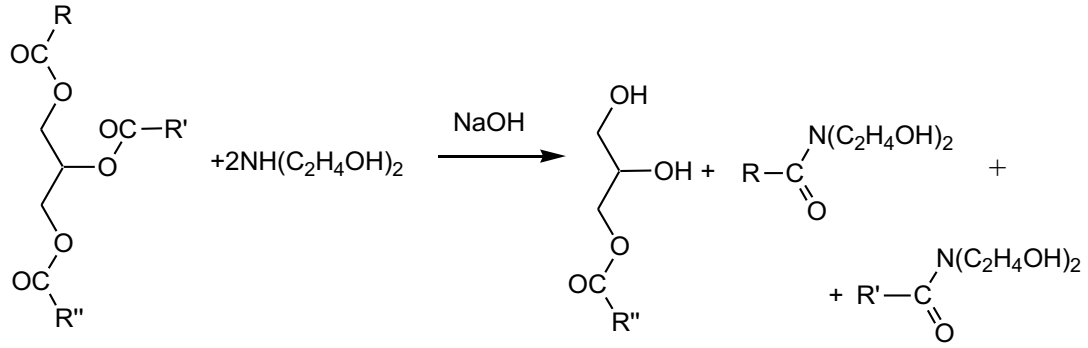


Для перевірки повноти протікання реакцій синтезу відібрані проби продуктів охолоджували та змішували з ізопропанолом у співвідношенні 1:1. Вихідні речовини під час змішуванні з ізопропанолом утворюють колоїдний розчин (емульсію), в той час, як продукти реакції добре розчиняються в ізопропанолі. Відсутність помутніння проби свідчило про повноту хімічних перетворень.

Для отримання присадки №2 – композиції дигліцеридів жирних кислот з діетаноламіном (ДЕА) змішували 200 г ріпакової олії, 26 г ДЕА та 2 г натрію гідроксид [93]. Реакційну суміш перемішували і витримували одну годину на піщаній бані за температури 145°С. Перебіг хімічних перетворень наступний:



Методика отримання композиції моногліцеридів жирних кислот з діетаноламіном (присадка №3) відрізняється масою ДЕА – 52г, решта умов синтезу незмінні. За рахунок надлишку ДЕА хімізм процесу описується наступним чином:



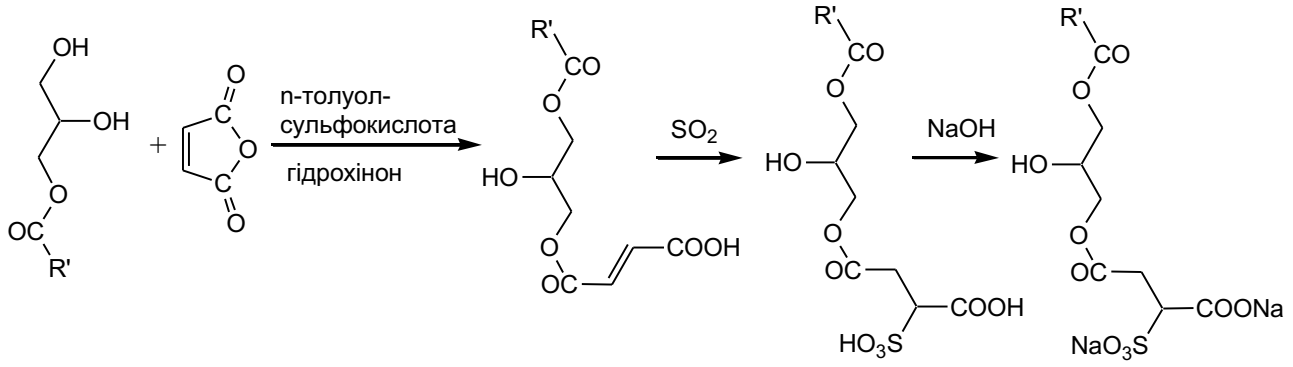
Отримання натрію сульфосукцинат на основі моно-та дигліцеридів жирних кислот (присадка №4) відбувалося двостадійно.

Стадія 1. Змішували 240 г моно- та дигліцеридів жирних кислот, 40 г малеїнового ангідриду, 5 г н-толуолсульфокислоти та 1 г гідрохінону. Реакційну суміш перемішували та витримували чотири години за температури 150°С.

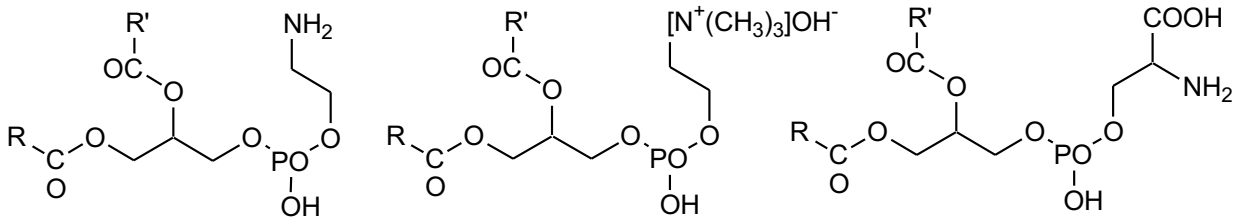
Продукт першої стадії – тверда маса темно-коричневого кольору з температурою плавлення 60°С.

Стадія 2. Продукт першої стадії синтезу (270 г) нагрівали і перемішували в автоклаві до 120°С. Процес проходив у потоці SO_2 до моменту досягнення тиску у 0,2 МПа. Після витримки протягом однієї години знову піднімали тиск до 0,2 МПа і процес сульфування повторювали. Синтез зупиняли після припинення поглинання SO_2, про що свідчила стабілізація тиску в автоклаві [93, 94].

Масу за температури 60°С перемішували і нейтралізували водно-спиртовим розчином натрію гідроксид до pH 7,5-8,0. Хімічні перетворення процесу наступні:



Присадка №5 – фосфатидний концентрат, який є побічним продуктом гідратації нерафінованих рослинних олій і складається з фосфоліпідів та тригліцеридів жирних кислот [95].



Структурно-груповий склад отриманих присадок підтверджували інфрачервоною (ІЧ) спектроскопією на апараті NICOLET Thermo AVATAR 370 FT-IR (діапазон вимірювання 4000-400 $см^{-1}$, розділювальна здатність 4 $см^{-1}$).

Для розрахунку параметрів розчинності використана методика Ван Кревелена [96].

2.3 Методики аналізу присадок рослинного походження

Компонентний склад синтезованої присадки визначали на газовому хроматографі HP 6890 з полум'яно-іонізаційним детектором виробництва Hewlett Packard.

Оскільки хроматограф даної моделі не призначений для роботи важкими сполуками, якими є гліцериди жирних кислот, для випробування зразок присадки було піддано переестерифікації метанолом згідно стандартної методики [97]. Присадку у кількості 2 – 3 краплі розводили в 1,9 мл гексану, додавали 0,1 мл 2М розчину натрію метилату в метанолі, перемішували протягом 2 хв, після чого відстоювали та фільтрували за допомогою паперового фільтра.

Визначення температури застигання присадки, її густини, умовної в’язкості,

та температури спалаху у відкритому тиглі проводили у відповідності до вимог стандартів [98, 99, 100, 101]. Середню молекулярну масу присадки визначали кріоскопічним методом.

2.4 Методики дослідження ефективності депресорної дії присадок

Депресорну дію присадки на температуру застигання мазуту визначали у відповідності до вимог стандарту [98]. Також для визначення впливу присадки на експлуатаційні характеристики мазуту проведене визначення зміни його густини, умовної в'язкості та температури спалаху після додавання присадки [99, 100, 101]

Депресорну дію рослинної присадки на швидкість утворення кристалів парафіну оцінювали по їх росту у реальному часі методом поляризаційної мікроскопії [102]. Дослідні зразки охолоджували до температури на 5°С нижче температури застигання і фіксували зображення процесу формування кристалів парафіну з інтервалом 12 с. Дослідження проводили за допомогою оптичного мікроскопу Ulab XSP-137T LED, оснащеного двома лінійно-поляризованими лінзами (лінза-поляризатор розташована у гнізді для світлофільтра, лінза-аналізатор – під об'єктивом камери).

Частку площі зображення, яку займають кристали парафіну розраховували з використанням програми ImageJ. Оскільки товщина зразків між предметним та покривним склом у дослідженнях, значно менша площі, зайнятої кристалами парафіну, то їх поверхневу частку на зображеннях прирівнювали до їх об'ємного вмісту. Використана методика дозволила ідентифікувати кристали парафіну, спостерігати зміну їх розміру в режимі реального часу, а також оцінити вплив температури.

2.5 Методики дослідження ефективності стабілізуючої дії присадок

Порушення фазної рівноваги в системі, яка містить парафінові компоненти, оцінювали за фактором стійкості зразків чистого мазуту та з додаванням присадки колориметричним методом.

Оскільки застосування колориметричного методу неможливе для чистого мазуту через його високу в’язкість та оптичну густину, до пробірок, які містили 4 мл чистого мазуту та мазуту з присадкою (0,1, 0,3 та 0,5% мас.) додавали 6 мл суміші, що складалася з толуолу, який використовувався в якості розчинника і н-гексану, в якості осаджувача асфальтенів, в співвідношенні 7:3 і ретельно перемішували. Центрифугування проводили на лабораторній центрифузі Mechanika Precyzyjna з частотою обертання ротора 6000 об/хв, протягом 30 і 60 хв. Після зупинки з пробірок відбирали верхній та нижній шари (1 мл) центрифугату та визначали оптичну густину кожного на фотоелектричному спектрофотометрі ULAB 102.

Фактор стійкості розраховували за формулою [103]:

$$F = \frac{D_1}{D_2}, \tag{2.26}$$

де D_1 – оптична густина верхнього шару;

D_2 – оптична густина нижнього шару.

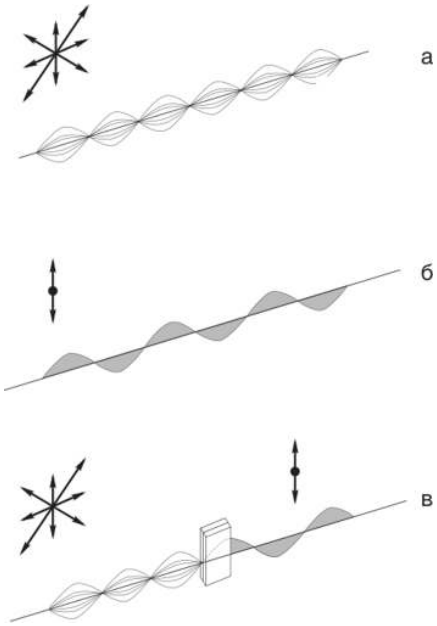
Рослинну присадку вводили в підігрітий до температури 50°С мазут з інтенсивним перемішуванням у кількості 0,1; 0,3 та 0,5% мас.

Депресорну дію рослинної присадки на швидкість утворення кристалів парафіну оцінювали за їх ростом у реальному часі методом поляризаційної мікроскопії [102].

Метод дослідження в поляризованих променях застосовується для так званих оптично анізотропних об'єктів, що володіють подвійним променезаломленням або відображенням. Такими об'єктами є, зокрема, кристали парафінів [102]. Оптичні властивості анізотропних мікрооб'єктів виявляються по-різному в залежності від орієнтації цих об'єктів відносно напряму спостереження і площини поляризації світла, що падає на них.

В мікроскопії з метою отримання поляризованого світла використовують поляризаційні фільтри, що складаються з анізотропних кристалічних речовин або плоскопаралельних скляних пластинок. Світло, пройшовши через них, розпадається на два промені з перпендикулярними площинами коливань, тобто

поляризується. У поперечній механічній хвилі коливання частинок речовини можуть відбуватися в будь-яких напрямках, що лежать в площині, перпендикулярній до напрямку поширення хвилі. Якщо за цим напрямком коливання частинок безладно змінюються, але амплітуди їх у всіх напрямках однакові, хвиля називається природною, або неполяризованою (рисунок 2.1 а). Якщо коливання відбуваються тільки в постійному напрямку, хвиля називається плоскополяризованою (рисунок 2.1 б), якщо в різних напрямках, але в деяких напрямках амплітуди більше, ніж в інших, хвиля називається частково поляризованою (рисунок 2.1 в).



а – природна, або неполяризована; б – плоскополяризована;
в – частково поляризована

Рисунок 2.1 – Види поляризації хвиль світла

Світло, яке виходить з поляризатора, має строго певний напрям коливання хвиль, зване площиною поляризації. Якщо на шляху такого світла помістити другий поляризатор (в поляризаційному мікроскопі він називається аналізатором), площина поляризації якого буде перпендикулярна до площини першого, то світло буде поглинуте.

Під час дослідження анізотропних препаратів до звичайною схемою мікроскопа перед освітлювальної системою додають поляризатор, а після об'єктива – аналізатор, що знаходяться в схрещеному або паралельному положенні

відносно один одного. Світло, що випромінюється освітлювачем, пропускають через поляризатор. Передана йому поляризація змінюється під час подальшого проходження світла через матеріал (або відбиття від нього). Ці зміни вивчаються за допомогою аналізатора і різних оптичних компенсаторів. У стані схрещених поляризатора і аналізатора в темному полі зору мікроскопа видно світлі, або забарвлені анізотропні елементи об'єкта.

Дослідні зразки охолоджували до температури на 5°С нижче температури застигання і фіксували зображення процесу формування кристалів парафіну з інтервалом 12 с. Дослідження проводили за допомогою оптичного мікроскопу Ulab XSP-137T LED (рисунок 2.2), оснащеного двома лінійно-поляризованими лінзами (лінза-поляризатор розташована у гнізді для світлофільтра, лінза-аналізатор – під об’єктивом камери).

Рисунок 2.2 – Вигляд мікроскопу Ulab XSP-137T LED

Частку площі зображення, яку займають кристали парафіну розраховували з використанням програми ImageJ. Оскільки товщина зразків між предметним та покривним склом в дослідженнях, значно менша площі, зайнятої кристалами парафіну, то їх поверхневу частку на зображеннях прирівнювали до їх об’ємного вмісту. Використана методика дозволила ідентифікувати кристали парафіну, спостерігати зміну їх розміру в режимі реального часу, а також оцінити вплив температури.

2.6 Методика дослідження впливу присадок на флокуляцію асфальтенів

Асфальтени виділялися методом осадження н-алканами [104], дотримуючись рекомендацій чинного стандарту ASTM D 6560-00 / IP 143 «Стандартний метод виділення асфальтенів (фракції, нерозчинної в гептані) з нафти і нафтопродуктів».

Точку онсет визначали як мінімальну кількість компонента-осадника, яка необхідна для початку осадження асфальтенів в розчині.

Модельні розчини асфальтенів готували в толуолі. Зразки асфальтенів зважували на аналітичних вагах. Наважку (0,02; 0,03; 0,06 та 0,15г) розчиняли у 10 мл толуолу в умовах кімнатної температури та перемішували. Приготовлені розчини витримували протягом 12 год до повного розчинення наважки в щільно закритій ємності для попередження-випаровування толуолу.

В процесі дослідження фіксували кількість осадника, необхідного для ініціації випадіння асфальтенів. До зразків розчину асфальтенів у толуолі додавали порції осаджувача зі швидкістю 0,2 мл/хв з постійним перемішуванням. Швидкість етапів експерименту підбирали на підставі рекомендацій ASTM D6703-01 відносно процедури визначення початкової точки флокуляції асфальтенів в розчині [105].

Визначення точки онсет проводили відстеженням зміни оптичної густини розчину на фіксованій довжині хвилі, залежно від збільшення кількості осаджувача в системі. Експеримент у видимій області спектра з використанням фотоелектричного спектрофотометра Ulab 102.

В процесі додавання осаджувача оптична густина вихідного зразка спочатку знижувалась внаслідок «розведення» до досягнення моменту початку флокуляції асфальтенів – точки онсет. Оптична густина зростала завдяки генерації часток асфальтенів. Додавання осаджувача, однак, не було істинним розведенням, оскільки кожна його нова порція рухала систему в бік формування частинок асфальтенів і склад бінарного розчину постійно змінювався, що впливало на інтенсивність аналітичного сигналу.

Точку онсет представляли як молярну частку толуолу γ в суміші:

$$\gamma = \frac{X_T}{X_T + X_P} = \frac{1 - X_P}{X_T + X_P}, \quad (2.37)$$

де $X_т$ і $X_р$ – кількість молей толуолу і осадника (гексана або гептана) в об'ємі.

Довжина кювети становила 1,0 мм. Всі експерименти проведені за температури 20°С.

Для затримки флокуляції у важких нафтових системах застосували органічно-розчинні поверхнево-активні речовини – натрію сульфосукцинат на основі моно- та дигліцеридів жирних кислот, синтезований з екологічно безпечних відходів виробництва ріпакової олії і фосфатидний концентрат, які здатні до біорозкладання та асимілюються природною біосистемою [36].

Для визначення точки онсет модельних сумішей, які містять ПАР, за вище наведеною методикою були приготовані зразки, в яких роль розчинника виконувала суміш 95% мас. толуолу та 5% мас. кожної з ПАР.

Фосфатидний концентрат попередньо подрібнювали.

Ефективність ПАР оцінювали за формулою:

$$\eta = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} \cdot 100\%, \quad (2.38)$$

де γ_0 і γ – точки онсет у випадку використання в якості розчинника толуолу та толуолу з ПАР.

2.7 Методики дослідження ефективності дії присадок як розчинників відкладів

Розчинники нафтових відкладів були підібрані насамперед з точки зору підвищення розчинності компонентів осаду. АСПВ являють собою складну за складом і структурою дисперсну систему тугоплавких речовин із наявністю внутрішньомолекулярних зв'язків. Таким чином, максимальна ступінь розчинення досягається, коли розчинник містить компоненти, близькі за складом і структурою до відкладів.

Підвищення ефективності розчинників досягалося шляхом введення присадок-диспергаторів парафінових відкладів [106].

Ефективність розчинників визначали в лабораторних умовах за методиками [107].

Дослідження проводили за методом «кошиків» з використанням патронів з фільтрувального паперу. Режими проведення досліджень – статичний та динамічний.

Методика експерименту в статичному режимі наступна: об'єм розчинника, його склад, температура та тривалість експерименту не змінювали. Патрон зі зразком відкладу занурювали у склянку з розчинником (об'єм склянки 40 мл, температура розчиннику незмінна). Через необхідність розробки технології утилізації нафтових відкладів [108, 109], а отже, досягнення максимального ступеня вилучення АСПВ, тривалість експерименту становила 2 год. Наступний етап експерименту – висушування патрону на відкритому повітрі із наступним зважуванням.

Ефективність розчинника оцінювали за ступенем розчинення:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{m_1}, \tag{2.39}$$

де α – ступінь розчинення, частка одиниці;

m_1 –маса зразка АСПВ до розчинення, г;

m_2 – маса зразка АСПВ після розчинення, г.

Проведено три серії дослідів за різних значень температури – 10, 25 та 35 ºС. Для підтримання температури на заданому рівні використано термостат.

Методика експерименту в динамічному режимі відрізнялася оцінюванням ефективності дії прямогонних фракцій в залежності від часу витримки зразка в розчиннику.

Кожен розчинник був залитий в 6 склянок, в які занурювали патрони зі зразками АСПВ масою 1 г. Через певний проміжок часу (20-30 хв) виймали та просушували по одному патрону з наступним зважуванням для визначення ступеня розчинення.

Процес розчинення АСПВ, який з позиції формальної кінетики, відповідає

першому порядку реакції, описується рівнянням [110]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau}, \tag{2.40}$$

де k – постійна, яка визначає константу швидкості процесу розчинення;

τ – тривалість процесу, хв.

Реакції першого порядку характеризуються, крім константи швидкості, періодом напівперетворення, розрахований за наступною формулою [111]

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \tag{2.41}$$

Формула дає можливість визначити час, за який розчиняється половина вихідної кількості АСПВ.

Для збільшення ефективності розчинення АСПВ до розчинників додавали присадки у кількості 5% мас. Присадки вводили в умовах підігрівання розчинника до 50°С.

2.8 Методики приготування базових оливних фракцій та визначення їх трибологічних характеристик

Для приготування базових олив із фракції >500°С останню піддавали депарафінізації за методикою [104]:

Наважку фракції масою 30 г нагрівали у металевому стакані на водяній бані до 60°С та додавали 60 г розчинника – суміші толуолу з метилетикетоном, нагрітого до такої самої температури. Після перемішування пробу охолоджували до температури мінус 27°С (швидкість охолодження 1 – 2°С/хв), після чого додавали ще 60 г розчинника, охолодженого до мінус 27°С. Суміш важкої фракції з розчинником витримували за температури мінус 27°С 10хв, після чого фільтували під вакуумом на фільтрі, охолодженому до мінус 33°С. Процес зупиняли після зникнення рідини на поверхні осаду. Осад промивали охолодженим розчинником, після чого з депарафінованої оливної фракції видаляли розчинник. Відгонка здійснювалася під вакуумом в потоці CO_2.

Визначення температури застигання олив, їх густини, температури спалаху та кінематичної в’язкості проводили у відповідності до вимог стандартів [98, 99,

101, 112].

Коефіцієнт тертя та інтенсивність лінійного зношування визначали на машині 2070 СМТ-1 тертям сталевих зразків (сталь 45) з шорсткістю Ra = 0,32 мкм і твердістю 45 – 50 HRC. Температуру на поверхні тертя визначали за допомогою хромель-алюмелевої термопари, з'єднаної з вимірювальним приладом MASTECH MS6514. Змащування відбувалося за рахунок занурення сталевого зразка у середовище, в якому проводилось дослідження і в процесі обертання якого відбувалося потрапляння оливи в зону тертя [113].

2.9 Методика моделювання густини та в'язкості нафтових дисперсних систем сумішевого походження

Груповий склад кожного з компонентів визначали за методом n-d-M [114]. Густину і показник заломлення компонентів визначали згідно EN ISO 3675:2012, ASTM D1218-02(2007). Середню молекулярну масу компонентів визначали кріоскопічним методом.

Сутність методу полягає у визначенні зниження температури кристалоутворення (депресії) розчину аналізованої речовини у порівнянні з чистим розчинником та обчисленні молекулярної маси цієї речовини розрахунковим шляхом.

В якості розчинника застосовували бензол, як найбільш доступний реагент, який добре розчиняє нафтопродукти.

Визначали температуру кристалоутворення чистого бензолу, розчинів досліджуваних зразків нафтопродукту в бензолі.

Розрахунок молекулярної маси вели за формулою:

$$M = \left(\frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta t} \right), \tag{2.42}$$

де К – кріоскопічна константа (для бензолу дорівнює 5,49 °С*кг/моль;

g – маса розчиненої досліджуваної речовини, г;

G – маса розчинника, г;

Δt – зниження температури кристалоутворення, °С.

Для математичного моделювання фізико-хімічних властивостей нафтових фракцій запропоновано та випробувано підхід з попереднім розділенням сукупності індивідуальних вуглеводнів однотипної будови на окремі вуглеводневі групи: алкани, циклоалкани і арени [114, 115].

Для опису властивостей двокомпонентних і багато компонентних сумішей, використали модель, «квазіадитивності» [116].

У відповідності до запропонованої моделі властивості суміші представили у вигляді:

$$X_{\Sigma} = \sum_{1}^{n} \psi_j^* \cdot X_j \,, \tag{2.43}$$

де X_{Σ} – властивість суміші;

X_j – властивість *j*-го компонента;

ψ_j^* – «неадитивна» частка *j*-го компонента:

$$\psi_j^* = \psi_j \cdot \frac{\beta_j}{\sum_{1}^{n} \psi_j \cdot \beta_j}, \tag{2.44}$$

де ψ_j – частка компонента в суміші;

β_j – коефіцієнт «квазіадитивності», розрахований за формулою:

$$\beta_j = \beta_j^a \cdot \psi_j^a + \beta_j^n \cdot \psi_j^n + \beta_j^{ar} \cdot \psi_j^{ar} \;, \tag{2.45}$$

де β_j^a – коефіцієнт «квазіадитивності» алканів *j*-го компоненту;

ψ_j^a – частка алканів у *j*-ому компоненті;

β_j^n – коефіцієнт «квазіадитивності» циклоалканів *j*-го компоненту;

ψ_j^n – частка циклоалканів у *j*-ому компоненті;

β_j^{ar} – коефіцієнт «квазіадитивності» аренів *j*-го компоненту;

ψ_j^{ar} – частка аренів у *j*-ому компоненті;

для густини коефіцієнти «квазіадитивності» розраховані за рівняннями:

$$\beta_j^a = 1{,}3476 \cdot \ln(M_j) - 4{,}9815, \tag{2.46}$$

$$\beta_j^n = 0{,}9854 \cdot \ln(M_j) - 3{,}512, \tag{2.47}$$

$$\beta_j^{ar} = -7{,}755 \cdot 10^{-5} \cdot M_j^2 + 0{,}0198 \cdot M_j - 0{,}525, \tag{2.48}$$

де M_j – середня молекулярна маса *j*-го компоненту;

для в'язкості коефіцієнти «квазіадитивності» розраховані за рівняннями:

$$\beta_j^a = 12{,}592 \cdot M_j^{-0{,}578} \tag{2.49}$$

$$\beta_j^n = -0{,}375 \cdot \ln(M_j) + 1{,}8961 \tag{2.50}$$

$$\beta_j^{ar} = -0{,}62 \cdot \ln(M_j) + 3{,}1855. \tag{2.51}$$

Рівняння (2.46) – (2.51) є апроксимацією результатів експериментів, наведених в [116].

Для реалізації поставленої задачі враховували температури компонентів, що змішувались.

Густину суміші для визначених масових часток компонентів визначали за формулою:

$$\frac{1}{\rho_\Sigma(t_\Sigma)} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\psi_j^*}{\rho_j(t_j)}, \tag{2.52}$$

де ρ_Σ – густина суміші, кг/м^3;

t_Σ – температура суміші, °С;

ρ_j – густина j-го компоненту суміші, кг/м^3;

t_j – температура *j*-го компоненту суміші, °С.

Для визначення температури суміші t_Σ та її густини ρ_Σ у рівнянні (2.52) враховували питому теплоємність кожного компоненту до його змішування.

Дійсну теплоємність нафтопродукту за заданої температури, в першому наближенні, розраховували за формулою:

$$c_j^p = 1674{,}7 \cdot (2{,}025 - \hat{\rho}_j^t), \tag{2.53}$$

де c_j^p – питома ізобарна теплоємність *j*-го компоненту, Дж/(кг·К);

$\hat{\rho}_j^t$ – відносна густина *j*-го компоненту за температури *t*;

Теплоємність суміші нафтопродуктів дорівнює адитивній сумі теплоємностей компонентів, які її утворюють:

$$c_{\Sigma}^{p} \cdot t_{\Sigma} = \sum_{1}^{n} c_{j}^{p} \cdot \psi_{j}^{*} \cdot t_{j}, \tag{2.54}$$

де c_{Σ}^{p} – питома теплоємність суміші за температури t_{Σ}.

З рівняння (2.52) температуру суміші визначали за формулою:

$$t_{\Sigma} = \frac{1}{c_{\Sigma}^{p}} \sum_{1}^{n} (c_{j}^{p} \cdot \psi_{j}^{*} \cdot t_{j}). \tag{2.55}$$

Для обчислення c_{Σ}^{p} використали формулу (2.53):

$$c_{\Sigma}^{p} = 1674{,}7 \cdot (2{,}025 - \rho_{\Sigma}(t_{\Sigma})). \tag{2.56}$$

Оскільки у загальному випадку температура суміші відрізняється від температури компонентів, які змішуються, то формула (2.52) прийняла вигляд:

$$\frac{1}{\rho_{\Sigma}(t_{\Sigma})} = \sum_{1}^{n} \frac{\psi_{j}^{*}}{\rho_{j}(t_{\Sigma})}, \tag{2.57}$$

де $\rho_{j}(t_{\Sigma})$ – густина *j*-го компоненту суміші за температури суміші t_{Σ}, яку розраховували за формулою:

$$\rho_{\Sigma}(t_{\Sigma}) = \frac{\rho_{j}}{1 + \alpha_{j} \cdot (t_{\Sigma} - t_{j})}. \tag{2.58}$$

Коефіцієнт температурного розширення *j*-го компоненту α_{j} визначали за кореляційною залежністю [116]:

$$\alpha_{j} = 10^{-3} \left(\frac{(\hat{\rho}_{j})^{2}}{0{,}58 + \hat{\rho}_{j} \cdot (t_{j} \cdot 10^{-3} - 1{,}2 \cdot (\hat{\rho}_{j} - 0{,}68))} - \frac{t_{j} - 20}{1000} \right)^{-1}. \tag{2.59}$$

З урахуванням (2.55) розрахункова формула (2.56) прийняла вигляд:

$$c_{\Sigma}^{p} = 1674{,}7 \cdot \left(2{,}025 - \frac{1}{\sum_{1}^{n} \frac{\psi_{j}^{*}}{\rho_{\Sigma}(t_{\Sigma})}} \right). \tag{2.60}$$

Для визначення густини суміші нафтопродуктів $\rho_{\Sigma}(t_{\Sigma})$ та її температури t_{Σ} запропоновано математичну модель:

$$\rho_{\Sigma}(t_{\Sigma}) = \frac{1}{\sum_{1}^{n}\left(\frac{\psi_j^*}{\rho_j}\cdot(1+\alpha_j\cdot(t_{\Sigma}-t_j))\right)}, \tag{2.61}$$

$$t_{\Sigma} = \frac{1}{1674{,}7}\frac{\sum_{1}^{n} c_j^p\cdot\psi_j^*\cdot t_j}{\left(2{,}025-\left(\sum_{1}^{n}\psi_j^*\cdot\frac{1+\alpha_j(t_{\Sigma}-t_j)}{\rho_j}\right)^{-1}\right)}. \tag{2.62}$$

Методом послідовних ітерацій знаходили температуру суміші (2.62) та її густину (2.61).

Кінематичну в’язкість кожного компоненту суміші за температури суміші t_{Σ} визначали за формулою:

$$\nu_j^{t_{\Sigma}} = \frac{1000}{Z\cdot\rho_j^{t_{\Sigma}}}\cdot\left(\frac{Z\cdot\nu_j^n\cdot\rho_j^n}{1000}\right)^{\chi}, \tag{2.63}$$

де $\nu_j^{t_{\Sigma}}$ – кінематична в’язкість *j*-го компоненту за температури t_{Σ}, мм^2/с;

$\rho_j^{t_{\Sigma}}$ – густина *j*-го компоненту за температури t_{Σ}, кг/м^3;

ν_j^n – кінематична в’язкість *j*-го компоненту за початкової температури, мм^2/с;

ρ_j^n – густина *j*-го компоненту за початкової температури, кг/м^3.

Параметр χ розрахували за формулою:

$$\chi = \frac{1}{1+\alpha(t_{\Sigma}-t_0)\cdot\lg(Z\cdot\nu_j^n\cdot\rho_j^n)}, \tag{2.64}$$

де *α, Z* – коефіцієнти, значення яких приймали наступними:

$$Z=10,\ \alpha=0{,}00252 \text{ для } \nu_j^n\cdot\rho_j^n \geq 1000, \tag{2.65}$$

$$Z=100,\ \alpha=0{,}00144 \text{ для } 10 \leq \nu_j^n\cdot\rho_j^n < 1000, \tag{2.66}$$

$$Z=1000,\ \alpha=0{,}00076 \text{ для } \nu_j^n\cdot\rho_j^n < 10. \tag{2.67}$$

Алгоритм розрахунку кінематичної в’язкості за температури t_{Σ} наступний:

а. Розраховується значення в’язкості за формулою (2.63) з коефіцієнтами, які відповідають значенню відомої в'язкості нафти за початкової температури. Якщо розраховане значення відносної в'язкості за температури t_{Σ} не

вийшло з діапазону зміни в'язкості, відповідного обраним коефіцієнтам α і Z, розрахунок закінчується [115].

b. Якщо значення $\nu_j^n \cdot \rho_j^n \geq 1000$, а $10 \leq \nu_j^{t_\Sigma} \cdot \rho_j^{t_\Sigma} < 1000$, в'язкість компоненту розраховується за формулою:

$$\nu_j^{t_\Sigma} = \frac{\exp\left(\dfrac{5}{1+7{,}2\cdot\dfrac{t-t_{1000}}{1000}}-2\right)}{\rho_j^{t_\Sigma}}, \tag{2.68}$$

де t_{1000} – гранична температура, за якої $\nu_j \cdot \rho_j = 1000$

$$t_{1000} = t_j^0 + 99{,}2\cdot\left(1-\frac{4}{1+\lg(\nu_j^{t_0}\cdot\rho_j^{t_0})}\right). \tag{2.69}$$

c. Якщо значення $\nu_j^n \cdot \rho_j^n \geq 1000$, а $\nu_j^{t_\Sigma} \cdot \rho_j^{t_\Sigma} < 10$, в'язкість компоненту розраховується за формулою:

$$\nu_j^{t_\Sigma} = \frac{\exp\left(\dfrac{5}{1+3{,}04\cdot\dfrac{t-t_x}{1000}}-3\right)}{\rho_j^{t_\Sigma}}, \tag{2.70}$$

де t_x – допоміжний параметр:

$$t_x = 92{,}4 + t_{1000} \tag{2.71}$$

d. Якщо значення $10 \leq \nu_j^n \cdot \rho_j^n$, а $\nu_j^{t_\Sigma} \cdot \rho_j^{t_\Sigma} < 10$, в'язкість компоненту розраховується за формулою:

$$\nu_j^{t_\Sigma} = \frac{\exp\left(\dfrac{5}{1+3{,}04\cdot\dfrac{t-t_{10}}{1000}}-3\right)}{\rho_j^{t_\Sigma}}, \tag{2.72}$$

де t_{10} – гранична температура, за якої $\nu_j \cdot \rho_j = 10$

$$t_{10} = t_j^0 + 231\cdot\left(1-\frac{3}{2+\lg(\nu_j^n\cdot\rho_j^n)}\right). \tag{2.73}$$

Після розрахунку в’язкості кожного компоненту за температури суміші проводили розрахунок в’язкості суміші за формулою (2.43) [115].

РОЗДІЛ 3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОМСТІ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ НАФТОВИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Внаслідок зміни термобаричних умов у нафтопродуктах відбуваються фазні переходи парафінових вуглеводнів, що супроводжуються утворенням складних просторових структур, які під час охолодження формують відклади твердих структур. Це призводить до втрат вуглеводневої сировини, погіршує експлуатаційні характеристики обладнання та екологічний стан навколишнього середовища. Знання закономірностей фазних перетворень і вміння їх прогнозувати дозволяють підвищувати ефективність нафтопереробки, проєктувати оптимізовані технологічні схеми, забезпечувати безпроблемне транспортування, зберігання та експлуатацію нафтопродуктів.

Присадки, спрямовані на запобігання утворення кристалів парафіну, мають бути універсальними, проте, на даному етапі розвитку нафтової промисловості, розробка таких реагентів є переважно емпіричною та ведеться шляхом дослідження вузького кола об’єктів без урахування фізико-хімічних процесів, що відбуваються в системі нафтопродукт-присадка. Нерівноважність і гетерофазність цих процесів ускладнює вирішення проблеми. Крім того, більшість розроблених присадок мають такі недоліки, як висока вартість, наявність токсичних компонентів у складі, нестабільний вплив на різні нафтопродукти.

Значний ресурс для регулювання структурно-механічних характеристик високиплячих нафтопродуктів представляють реагенти рослинного походження, доцільність застосування яких обумовлена наступними перевагами: низькою собівартістю, екологічною безпекою, відновлюваністю сировинної бази, а також можливістю додавання до складу нафтової системи і можливістю спільного їх використання без істотного зниження експлуатаційних характеристик палив [38, 58, 59].

Синтезована присадка є в’язкою рідиною жовтого кольору. Фізико-хімічна характеристика присадки наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Фізико-хімічна характеристика присадки [104]

Назва показника	Значення
Густина за температури 20°С, кг/м^3	933,3
В’язкість умовна за температури 40°С	8,89
В’язкість умовна за температури 100°С	1,96
Індекс в’язкості	167
Середня молекулярна маса, кг/кмоль	625,7
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	105
Температура застигання, °С	мінус 6

Результати хроматографічного аналізу кількісного складу кислотних залишків присадки представлено на рисунку 3.1.

За результатами хроматографічного аналізу синтезованої присадки встановлено вміст дигліцеридів: пальмітинової – 9,42%, стеаринової – 4,236%, олеїнової – 28,23%, лінолевої – 50,84%, ліноленової 5,283%, решта – 1,941% рицинолевої кислот та домішки дигліцеридів міристинової кислоти (0,051%).

Як видно з рівняння (2.23), зміщення міжфазної рівноваги «тверде тіло-рідина» в НДС в бік рідкої фази вимагає зменшення співвідношення активностей тверде тіло/рідина. Для досягнення такого ефекту в систему мають бути введені речовини, які мають значення параметра розчинності значно менше, ніж у вуглеводнів. В якості таких речовин застосовано дигліцериди жирних кислот [106].

Порівняння їх параметрів розчинності із параметрами розчинності вуглеводнів, розрахованих за рівняннями (2.19-2.20) наведено в таблиці 3.2.

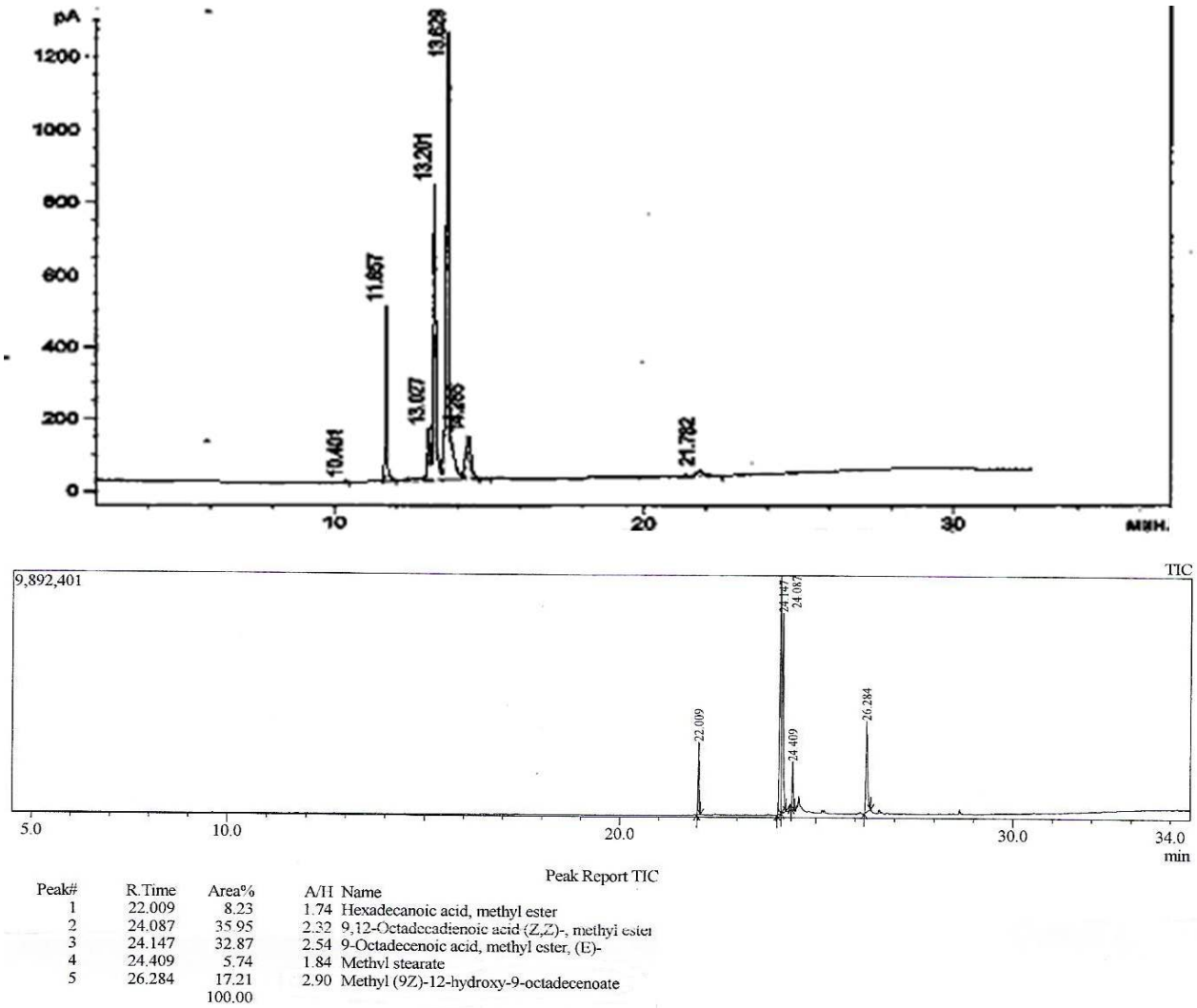


Рисунок 3.1 – Хроматограма присадки

Для реалізації розрахунків фазної рівноваги нафтових дисперсних систем створено програмний продукт, алгоритм якого включав наступні етапи (рисунок 3.2):

– введення вихідних даних;

– апроксимація фракційного складу НДС гіпотетичною парафіновою сумішшю;

– розрахунок пробних значень констант фазної рівноваги без урахування коефіцієнтів активності компонентів для заданого інтервалу температур;

– ітераційне знаходження більш точних значень констант фазної рівноваги;

– визначення кількості твердої фази;
– перерахунок складу гіпотетичної суміші після додавання присадки;
– повторення ітераційної частини розрахунку [72].

Таблиця 3.2 – Порівняння параметрів розчинності н-алканів та дигліцеридів жирних кислот [93]

Компонент (суміш)	Параметр розчинності компоненту, δ (кДж/м^3)^{0,5}	
	у рідкій фазі	у твердій фазі
н-$C_{18}H_{38}$	16,31	28,54
н-$C_{22}H_{46}$	16,55	30,91
н-$C_{30}H_{62}$	16,93	34,57
н-$C_{40}H_{82}$	17,28	37,96
Назва радикалу дигліцериду		
Залишок від олеїнової кислоти	11,6	17,4
Залишок від линолевої кислоти	11,9	17,85
Залишок від линоленової кислоти	10,81	16,22
Залишок від рицинолевої кислоти	10,82	16,23

За алгоритмом створеної математичної моделі розрахували температури застигання мазуту в чистому вигляді та його суміші з додаванням присадки визначеного складу в кількості 0,1% мас., 0,3% мас. та 0,5% мас. Всі необхідні обчислення проводили за допомогою розробленого алгоритму комп’ютерної програми в пакеті Delphi. Інтерфейс програми наведений на рисунку 3.3 [117].

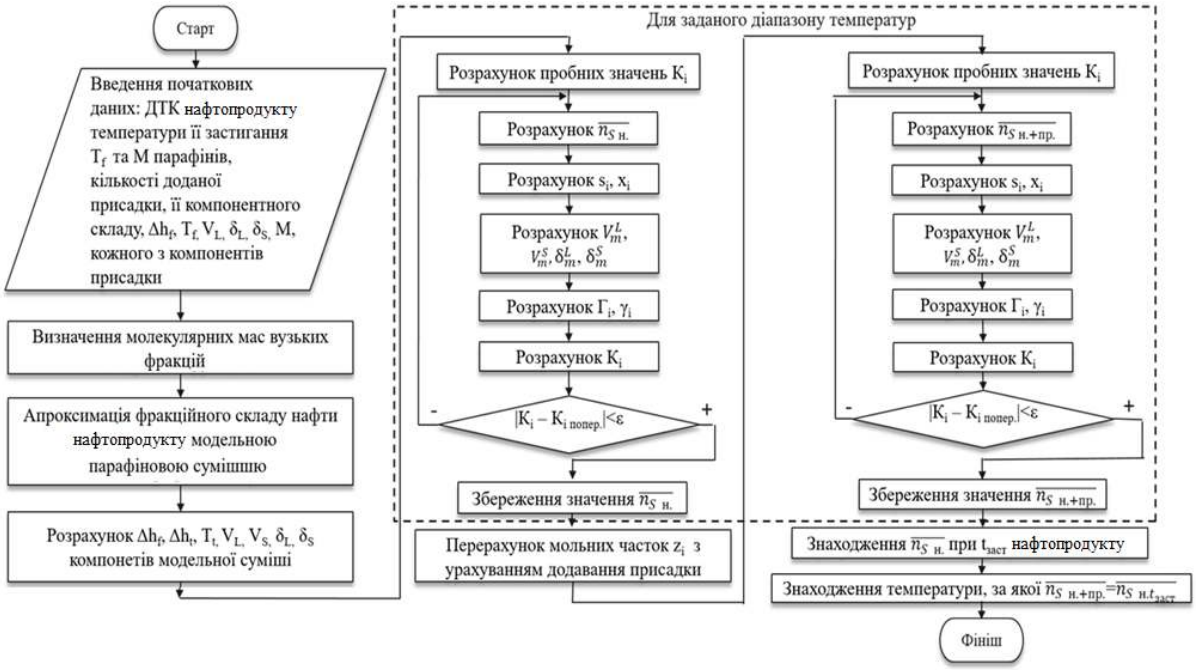
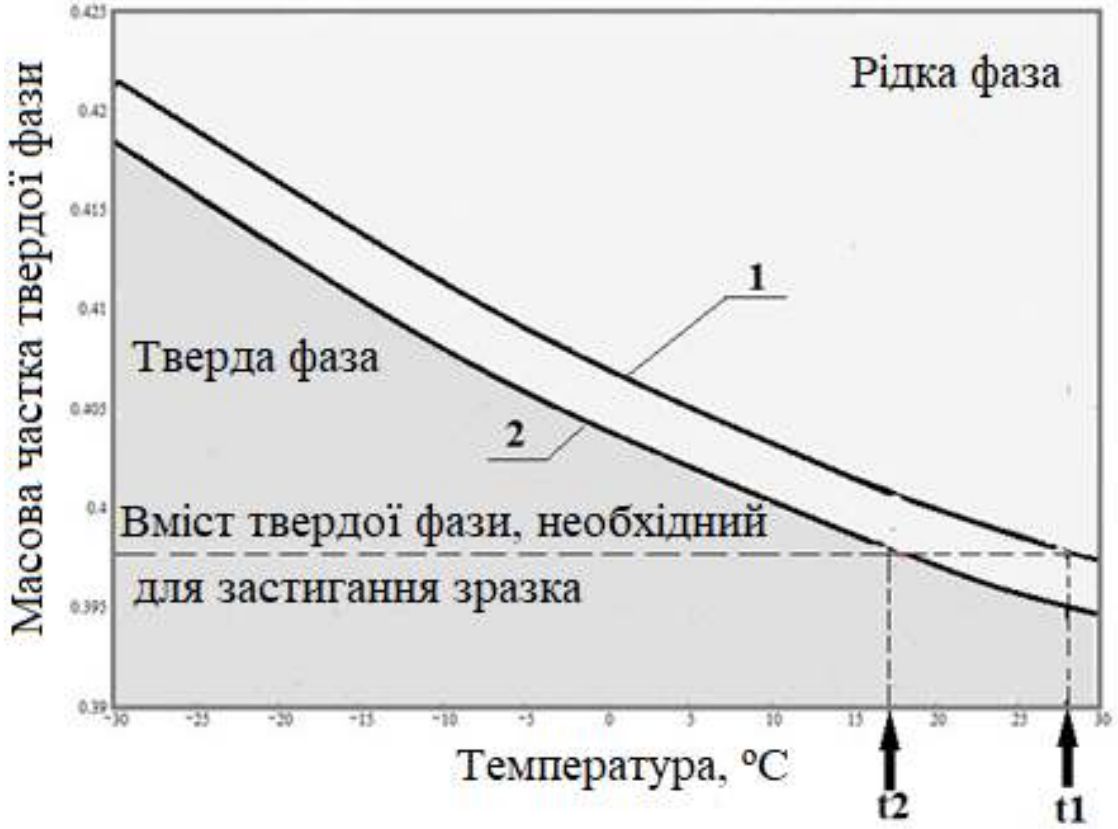


Рисунок 3.2 – Блок-схема розрахунку фазної рівноваги системи рідкий нафтопродукт-парафін та рідкий нафтопродукт+присадка – парафін

Рисунок 3.3 – Інтерфейс програмного розрахунку впливу депресорної присадки на температуру застигання мазуту

Приклад розрахункової діаграми формування твердої фази у зразках мазуту до та після додаванням 0,3% мас. присадки залежно від температури наведений на рисунку 3.4.

Припускаємо, що для застигання зразка НДС необхідне накопичення певної критичної кількості твердої фази. Застигання чистого мазуту спостерігається за температури 28°С, що відповідає кількості твердої фази 39,8% мас. (рисунок 3.4). В результаті додавання синтезованої присадки аналогічна кількість твердої фази утворюється за температури 17°С, що свідчить про зниження температури застигання мазуту на 11°С.



t1, t2 – температура застигання мазуту та його суміші з присадкою відповідно

Рисунок 3.4 – Діаграма формування твердої фази у зразках мазуту (1) та мазуту з 0,3% мас. присадки (2) залежно від температури

Для перевірки результатів роботи моделі проведено експериментальне визначення температури застигання мазуту після додавання присадки. Порівняння результатів експерименту і розрахунку та відповідність основних фізико-хімічних показників нормам стандарту наведені в таблиці 3.3.

Як видно з таблиці 3.3, додавання 0,3 % мас. рослинної присадки дозволило знизити температуру застигання мазуту на 12 ºС (відхилення від розрахункового

значення склало 1°С). Значення показників густини, умовної в'язкості та температури спалаху у відкритому тиглі всіх дослідних зразків відповідають нормативним вимогам.

Таблиця 3.3 – Фізико-хімічна характеристика дослідних зразків мазуту з присадкою [118]]

Зразок	Температура застигання, °С		Густина за температури 20°С, кг/м^3	В'язкість умовна за температури 80°С	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С
	Модель	Експе-римент			
Мазут +0,1% мас. присадки	21	19	886,2	1,9	137
Мазут +0,3% мас. присадки	17	16	886,3	1,86	136
Мазут +0,5% мас. присадки	19	18	886,5	1,81	124
Мазут (контрольний зразок)	-	28	886,2	2,21	155
Мазут М100 [119]	25, не вище		900-1100 (рекомен-довано)	16,0, не більше	110, не нижче

Ефективність дії присадки на фазну рівновагу та стабільність мазуту і його суміші з 0,3 % мас. присадки за результатами фотоколориметричних досліджень представлено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Результати фотоколориметричних досліджень

Зразок	Час центрифугування, хв	Оптична густина центрифугату, (λ=700 нм)		Фактор стабільності
		Верхнього шару	Нижнього шару	
Мазут	30	2,018	2,078	0,971
Мазут + 0,3% присадки		2,333	2,331	1,000
Мазут	60	1,804	1,895	0,953
Мазут + 0,3% присадки		2,106	2,124	0,991

Як видно з табл.ці 3.4, значення фактору стабільності зразка мазуту із додаванням присадки наближається до одиниці, що підтверджує ефективність дії присадки як диспергатора.

Візуальний аналіз динаміки утворення кристалів парафінів в зразках чистого мазуту та його суміші з присадкою зафіксованих мікроскопом через 12, 60 та 456 с наведені на рисунку 3.5. Світлі точки на фото відповідають кристалам парафінів.

Аналіз росту об’єму кристалів парафінів в зразках чистого мазуту (рисунок 3.5 а) показав, що з часом спостерігається збільшення кількості центрів кристалізації та їх незначне укрупнення. Дія присадки гальмує утворення центрів кристалізації та уповільнює їх зростання (рисунок 3.5 б). За рахунок адсорбції карбоксильних груп пальмітинової, стеаринової, олеїнової, лінолевої, ліноленової та рицинолевої кислот, що входять до складу присадки, на активних центрах молекул парафінів відбувається зміна їх будови, про що свідчить мікрофотографія (рисунок 3.5 в). Утворені з парафінами змішані кристали порушують природний процес кристалізації і його гальмують.

Диспергуюча дія присадки справедлива за концентрації до 0,3 % мас. При збільшенні вмісту присадки до 0,5 % мас. проявляється ефект розчинення дрібних кристалічних утворень і переміщення парафінистого матеріалу до більш крупних. Тому в остаточному підсумку кристалічні частинки виявилися більшими, а об’ємна концентрація твердого парафіну стала вищою.

Отримані результати для кожного зразка апроксимували кінетичним рівнянням наступного виду [120]:

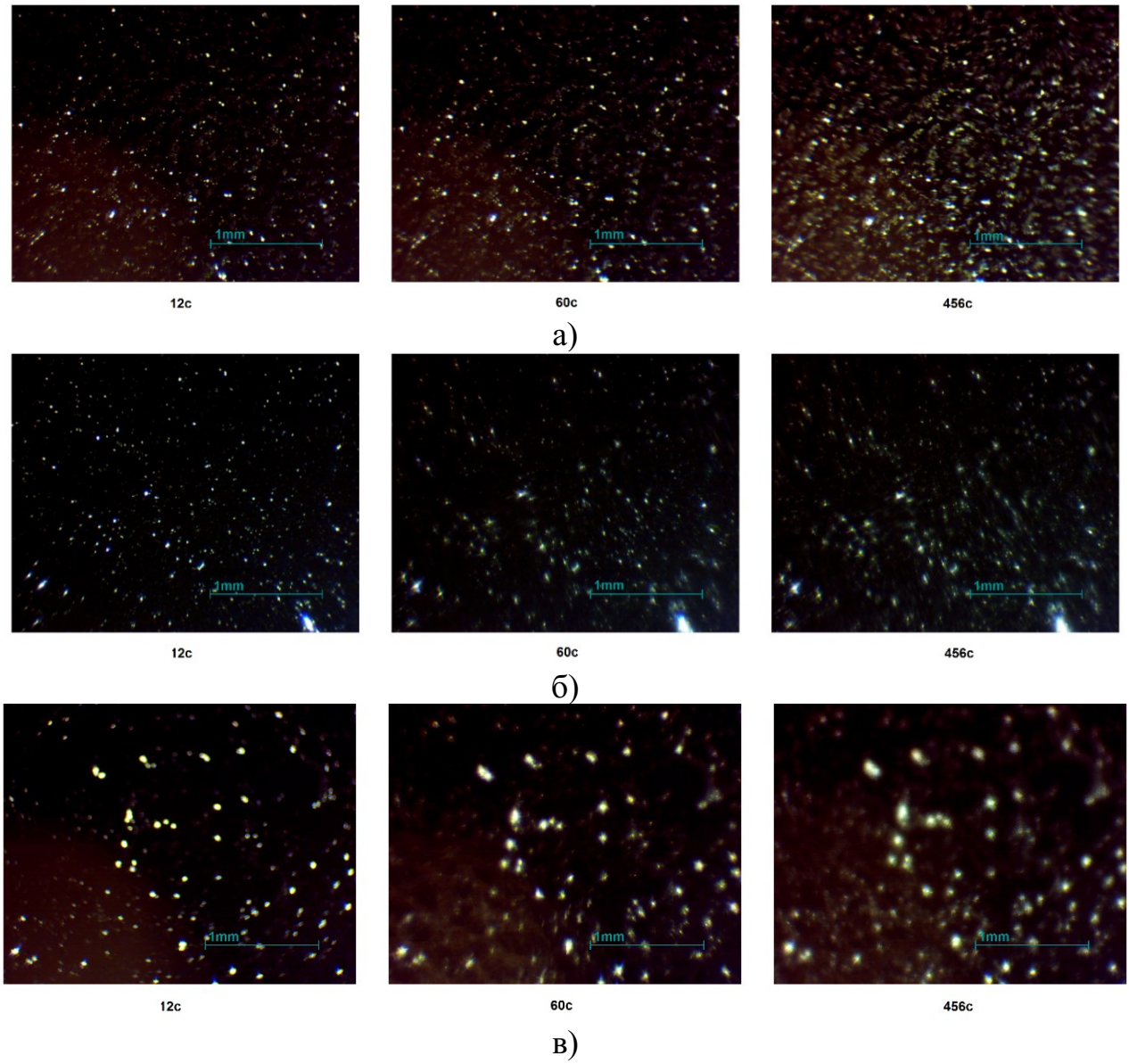
$$\varphi = \frac{A \cdot \tau}{B + \tau} \cdot \exp\left(\frac{-C}{\Delta T^2}\right), \tag{3.1}$$

де φ – вміст кристалів парафіну, % об.;

τ – час, с;

ΔT – температура переохолодження зразка, °C;

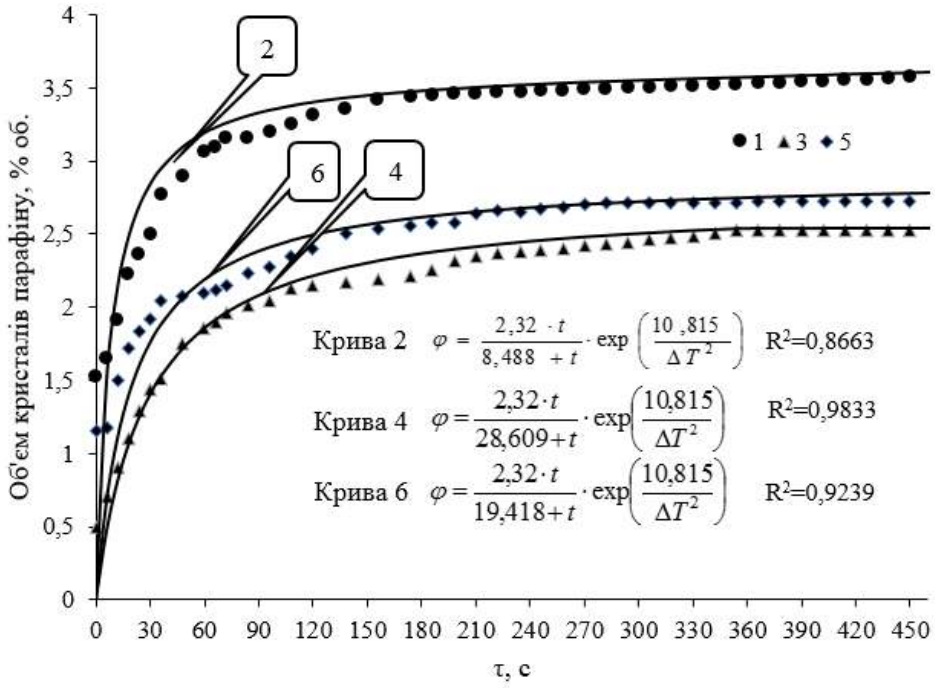
A, B, C – коефіцієнти, які підібрали методом ітерації за умови кращого узгодження з експериментальними даними [120].



а) в чистому мазуті; б) з додаванням 0,3% мас. присадки; в) з додаванням 0,5% мас. присадки

Рисунок 3.5 – Динаміка росту кристалів парафіну

Результати математичної обробки мікрофотографій з визначенням зміни об’ємного вмісту твердої фази залежно від часу в умовах експериментів порівняли з даними апроксимації кінетичного рівняння (3.1) і узагальнили на рисунку 3.6.



Кінетичні криві (експериментальні): 1 – чистий мазут; 3 – мазут +0,3% мас. присадки; 5 – мазут +0,5% мас. присадки; (апроксимаційні): 2 – чистий мазут; 4 – мазут +0,5% мас. присадки; 6 – мазут +0,3% мас. присадки

Рисунок 3.6 – Кінетичні криві процесу зміни об’ємного вмісту кристалів парафіну під час переохолодження мазуту

Як видно з рисунку 3.6, швидкість процесу утворення кристалів парафіну є найбільшою в початковий період часу (до 2 хв), після чого процес істотно сповільнюється. Додавання 0,3 % мас. присадки зменшує об’ємну концентрацію кристалів парафіну найкраще на ~ 20 %. Підвищення вмісту присадки до 0,5 % мас. за той же період спостереження супроводжується депресорним ефектом, але концентрація кристалів парафіну знизилася лише на ~ 11 %.

Теоретичні розрахунки кінетики зміни об’ємного вмісту кристалів парафіну під час переохолодження мазуту на основі математичної моделі узгоджуються з результатами експериментів (коефіцієнти кореляції в межах 0,86-0,98).

РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ ПРИСАДОК, СИНТЕЗОВАНИХ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Проблема стійкості нафтових дисперсних систем залишається важливою проблемою під час їх зберігання і транспортування. Серед відомих фізичних і хімічних методів впливу на стабільність вуглеводневої сировини набуває значення використання присадок парафіноутворення як природного, так і синтетичного походження. Підбір ефективних депресорів, здатних перешкоджати процесу утворення твердої фази в нафтових дисперсних системах, сповільнювати формування відкладів за низьких температур, бути ефективними в умовах невисоких їх концентрацій (до 1% об.), нетоксичними і мати невелику вартість є до кінця невирішеним. Лише невелика кількість речовин задовольняє перерахованим вимогам.

Недоліком наявної ситуації є емпіричний підхід до підбору результативних присадок без урахування залежності «склад – будова – функціональні властивості» та використання композицій декількох речовин, функції яких слабко скореговані і оптимізовані [48, 93, 94].

4.1 Аналіз групового складу присадок та їх депресорної дії

Як було доведено раніше [72], ефективність депресорної присадки залежить від її концентрації в нафтопродукті, а також від характеристик диспергованих часток твердої фази. Найбільш ефективними депресорами є поверхнево-активні речовини (ПАР) або їх суміші. В [72] підтверджено депресорну дію моно- та дигліцеридів жирних кислот, які є біосинтетичними ПАР. Критерієм ефективності ПАР може слугувати значно менший, ніж у вуглеводнів НДС параметр розчинності.

Спираючись на цей факт, можна припустити, що ефективними присадками також можуть бути їх діетаноламіди, сульфосукцинати, а також фосфоліпіди.

З метою визначення наявності відповідних функціональних груп у присадках, синтезованих за методикою, наведеною в розділі 2.2, проведений їх аналіз методом інфрачервоної спектроскопії.

ІЧ спектри присадок №1-5 представлені на рисунках 4.1-4.5 [121].

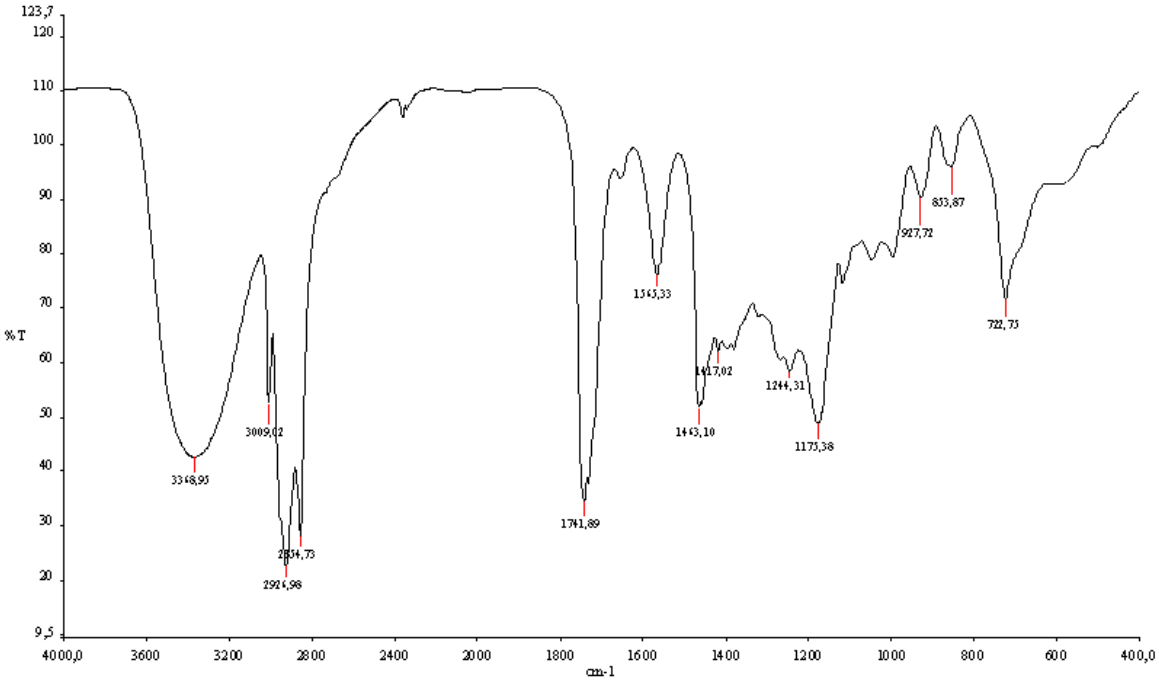


Рисунок 4.1 – ІЧ спектр присадки №1

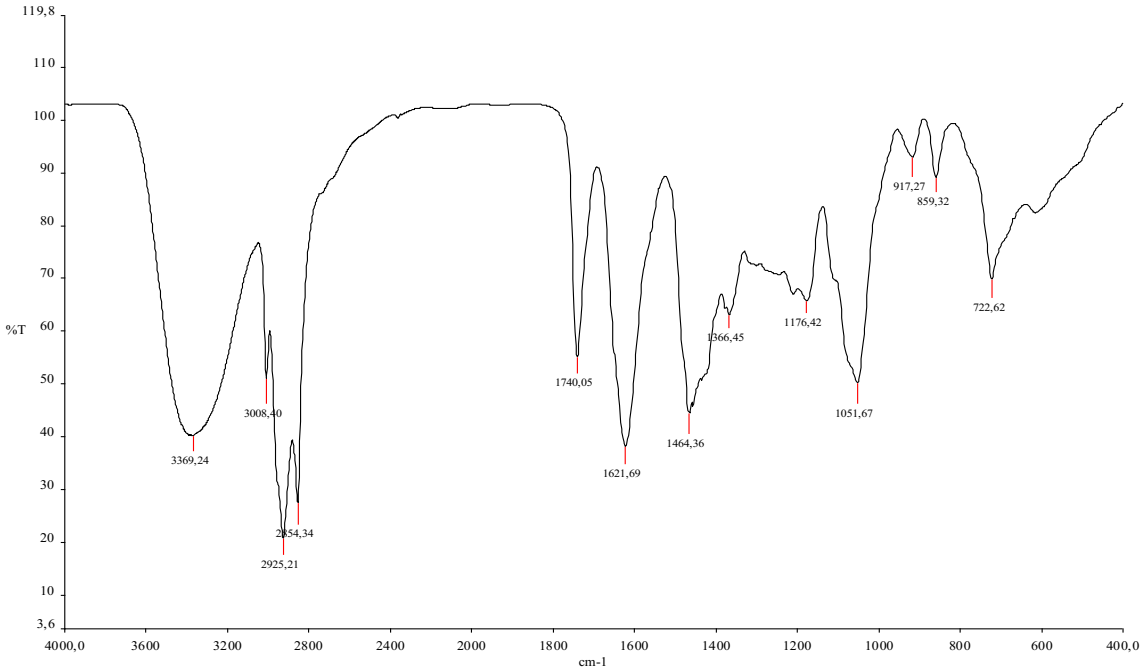


Рисунок 4.2 – ІЧ спектр присадки №2

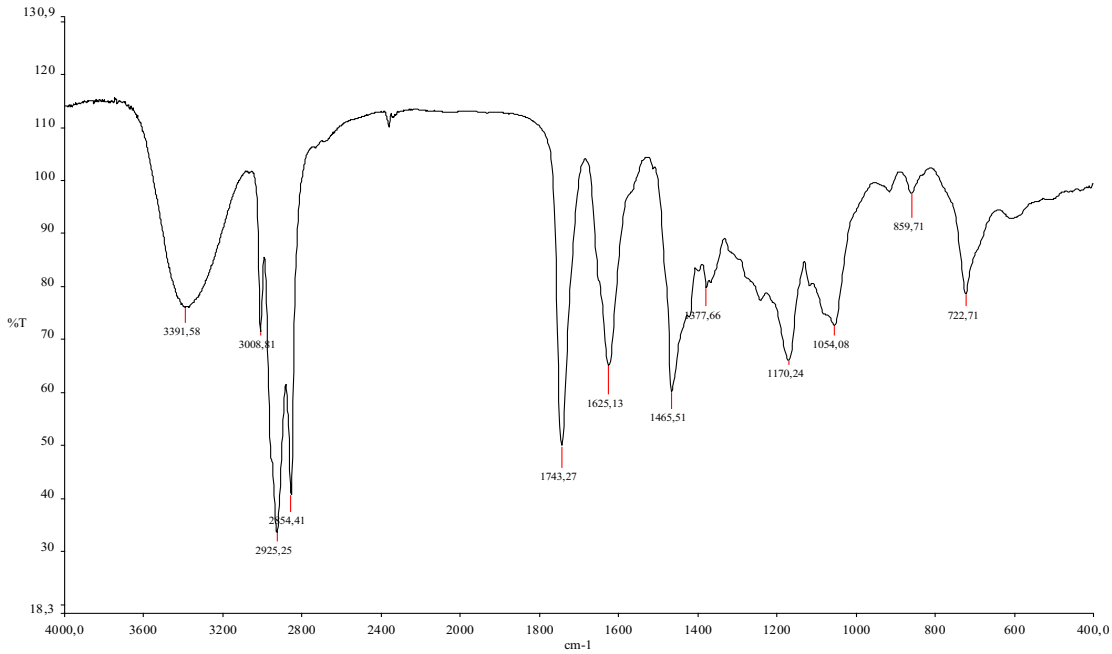


Рисунок 4.3 –ІЧ спектр присадки №3

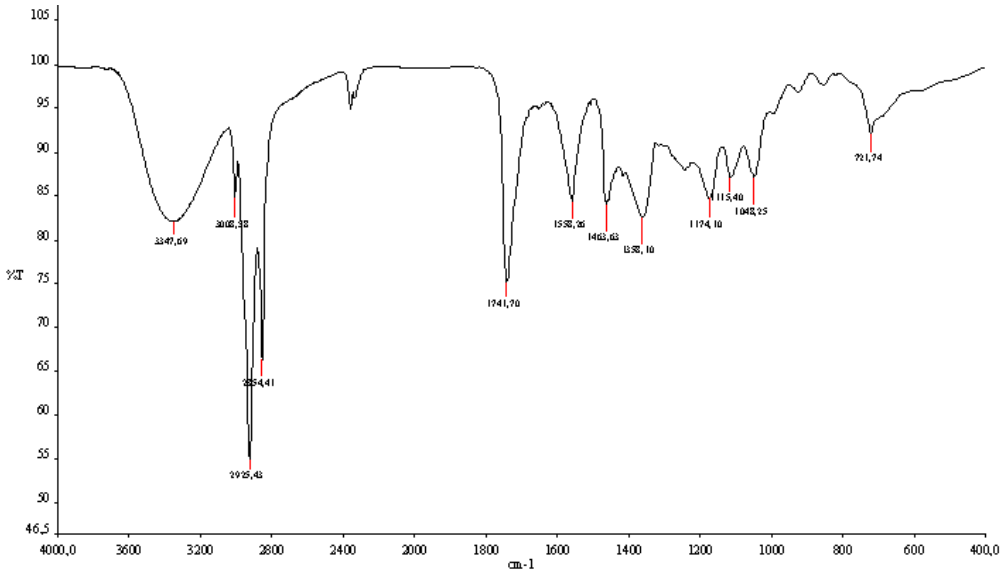


Рисунок 4.4 – ІЧ спектр присадки №4

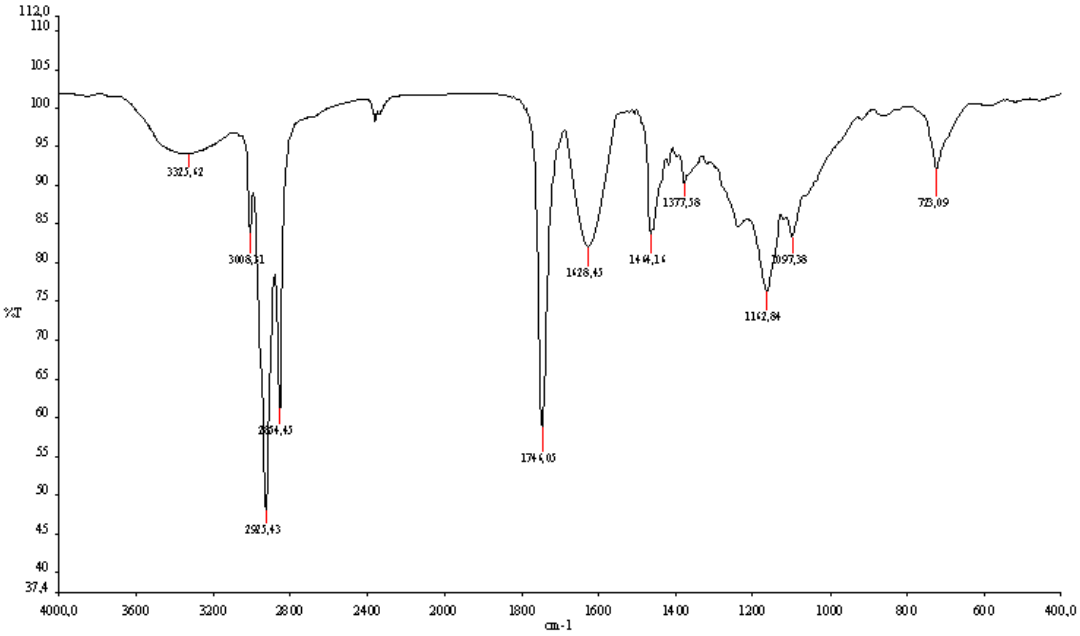


Рисунок 4.5 – ІЧ спектр присадки №5

Загальними для усіх наведених спектрів є наявність наступних піків поглинання:

– смуга інтервалу 1460-1465 см$^{-1}$ свідчить про наявність CH_2-груп.

– смуга 720-730 см$^{-1}$ відповідає наявності відкритих насичених аліфатичних ланцюгів з числом CH_2-груп ≥ 4,

– смуга в області 1360-1380 см$^{-1}$ відповідає віяловим і крутним коливанням CH_3-групи. Про існування CH_3-груп також свідчать смуги поглинання в діапазоні 2850-2930 см$^{-1}$.

– смуга поглинання 3008-3010 см$^{-1}$ вказує на наявність групи -CH=CH-.

– смуги поглинання в діапазоні 3300-3400 см$^{-1}$, а також в діапазоні 850-860 см$^{-1}$ характерні для гідроксильної групи.

– наявність смуги поглинання в інтервалі 1170-1175 см$^{-1}$ характерна для зв’язку R'-COOR.

– смуга 1740-1745 см$^{-1}$ характерна для C=O зв’язку естерів [122].

На спектрі присадки №1 (рисунок 4.1) спостерігається смуга поглинання для 1565 см$^{-1}$, яка відповідає коливанню зв’язку R-COO^{-}, що свідчить про наявність солей вищих карбонових кислот – побічного продукту гліцеролізу рослинних олій.

Смуги поглинання 1417 та 1244 $см^{-1}$ відповідають деформаційним коливанням груп -CH=CH- та C=O зв'язку естерів відповідно. Смуга коливання для 928 $см^{-1}$ характеризує деформаційні коливання гідроксильної групи вторинних спиртів.

Смуги в діапазонах 1620-1625 та 1050-1055 $см^{-1}$ є специфічним для ІЧ спектрів присадок №2 та 3 (рисунки 4.2, 4.3) та вказують на наявність C=O зв'язку третинних амідів [122]. Дані присадки не мають якісних відмінностей одна від одної та відрізняються лише кількісним співвідношенням моно-, дигліцеридів жирних кислот та їх діетаноламідів, на що вказує подібність ІЧ спектрів.

Наявність в молекулах діетаноламідів жирних кислот одночасно гідроксильних (частоти 3300-3400, 850-860 $см^{-1}$), амідних (1620-1625 та 1050-1055 $см^{-1}$) та карбонільних груп (1740-1745 $см^{-1}$), з одного боку та довгих вуглеводневих ланцюгів з іншого боку (720-730, 1360-1380, 2850-2930, 3008-3010 $см^{-1}$), обумовлює їх поверхнево-активну дію та дозволило застосовувати вищевказані речовини в якості депресорних присадок до нафтового палива.

Специфічними для ІЧ спектрів присадки №4 (рисунок 4.4) є смуга поглинання для 1358 $см^{-1}$, що відповідає RO-S зв'язку сульфонових кислот, а також смуги для 1115 та 1048 $см^{-1}$, які характерні для зв'язку S=O сульфатної групи [122].

Для ІЧ спектру присадки №5 (рисунок 4.5) специфічними є смуги поглинання 1162 та 1097$см^{-1}$, які специфічні для коливань зв'язків P=O та $(RO)_3P$-O відповідно, та смуга 1628 $см^{-1}$, яка вказує на наявність первинної аміногрупи [122].

Порівняння параметрів розчинності депресорних присадок №1-5, а також їх порівняння з параметрами розчинності вуглеводнів алканового ряду наведене в таблиці 4.1.

Поверхнева дія даних присадок №2 та 3 прогнозовано буде вищою, ніж у присадки №1, оскільки обумовлена наявністю не тільки карбонільних та гідроксильних груп гліцеридного залишку, а також наявністю амідних груп.

Вибір натрію сульфосукцинатів та природних фосфатидів в якості депресорних присадок обумовлений високою полярністю зв'язків сульфатної та фосфатної груп, що обумовлює високу поверхневу активність даних класів сполук.

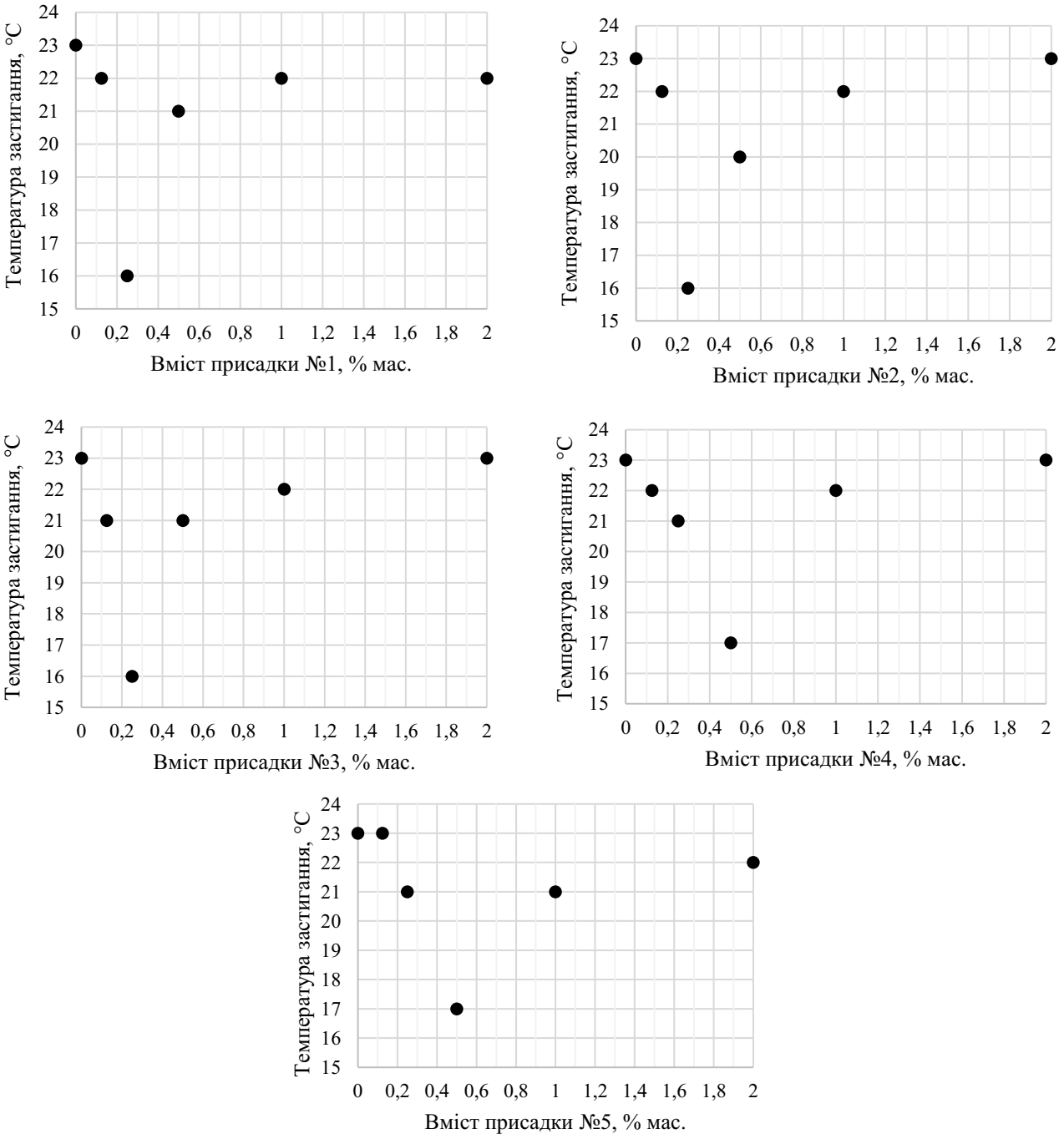
Таблиця 4.1 – Порівняння параметрів розчинності н-алканів та депресорних присадок [48]

Компонент (суміш)		Параметр розчинності компоненту, δ (кДж/м^3)^{0,5}	
		у рідкій фазі	у твердій фазі
н-$C_{18}H_{38}$		16,31	28,54
н-$C_{22}H_{46}$		16,55	30,91
н-$C_{30}H_{62}$		16,93	34,57
н-$C_{40}H_{82}$		17,28	37,96
Зразок присадки	Співвідношення складових компонентів суміші		
№1	Суміш дигліцеридів та діетаноламідів жирних кислот 2:1	10,59	15,88
№2	Суміш моногліцеридів та діетаноламідів жирних кислот 1:1	13,19	19,79
№3	Суміш моно- та дигліцеридів жирних кислот 1:1	11,61	17,41
№4	натрію сульфосукцинат на основі моно- та дигліцеридів жирних кислот 1:1	9,62	14,43
№5	Фосфатидний концентрат – суміш лецитину та ріпакової олії 1:1	7,63	11,45

Це пояснюється тим, що їх вуглеводнева частина містить один або два радикали жирних кислот з різною молекулярною масою, ступенем ненасиченості, а активні полярні групи складаються з кисеньвмісних – естерних, гідроксильних, карбоксильних; азотвмісних (аміно-) і фосфорвмісних структур.

З метою визначення робочих концентрацій синтезованих присадок

проведено серію експериментів з визначення температури застигання композицій мазуту та присадок згідно ГОСТ 20287-91. Частка доданих присадок варіювалася від 0,125, до 2 % мас. Результати експерименту представлені на рисунку 4.6.



Зразки мазуту із додаванням присадки №1, №2, №3, №4 і №5.

Рисунок 4.6 – Вплив присадки на температуру застигання зразків мазуту

Як видно з рисунку 4.6, кращі результати використання присадок на основіді етаноламідів жирних кислот, а також їх моно- та дигліцеридів (присадки №1, 2 та 3) отримані з їх додаванням у концентрації 0,25% мас. Для присадок на основі сульфосукцинатів гліцеридів жирних кислот (присадка №4) та фосфатидного концентрату (присадка №5) ефективною концентрацією виявилась 0,5% мас.

4.2 Вплив присадок на протікання процесу флокуляції асфальтенів

Для проведення дослідження використані асфальтени, виділені з первинних АСПВ асфальтенової природи нафти типу BLEND (таблиця 4.2) та модельні суміші асальтенів з толуолом та осадниками, в якості яких обрано н-гексан або н-гептан.

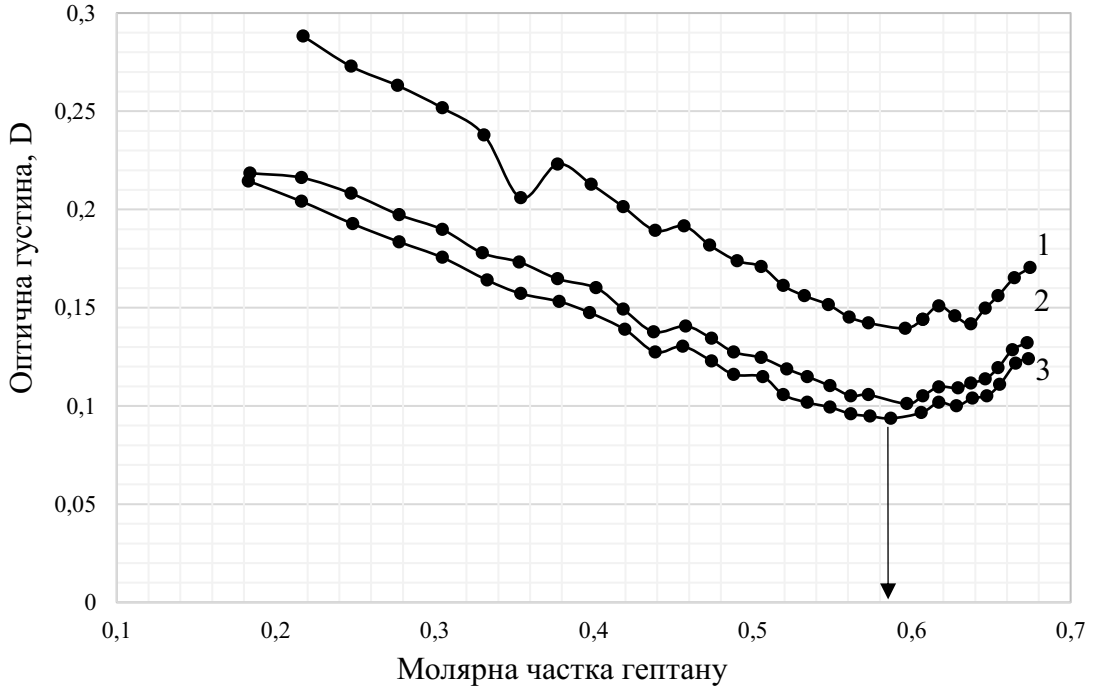
Таблиця 4.2 – Характеристика первинних відкладів

Показники	Значення
Органічна частина, %мас.	94,90
Неорганічні речовини, % мас.	1,83
Густина, г/см^3	0,94
Температура плавлення, °С	46
Смоли, % мас.	14,12
Асфальтени, % мас.	18,45
Парафіни, % мас.	24,92
Вміст механічних домішок, % мас.	3,27

Оцінювання дисперсного стану асфальтенів та їх схильності до виділення дисперсних часток проводили визначенням точки початку флокуляції асфальтенів (точки онсет) в модельних сумішах, які складалися з толуолу, який виступав в ролі розчинника. В якості осадника використовували н-гексан або н-гептан класу чистоти ХЧ.

На рисунку 4.7 представлено результати експерименту по вибору довжини хвилі (700 нм, 740 нм, 750 нм) для вимірювань точки онсет на залежностях

оптичної густини від мольної частки толуолу в модельній системі.



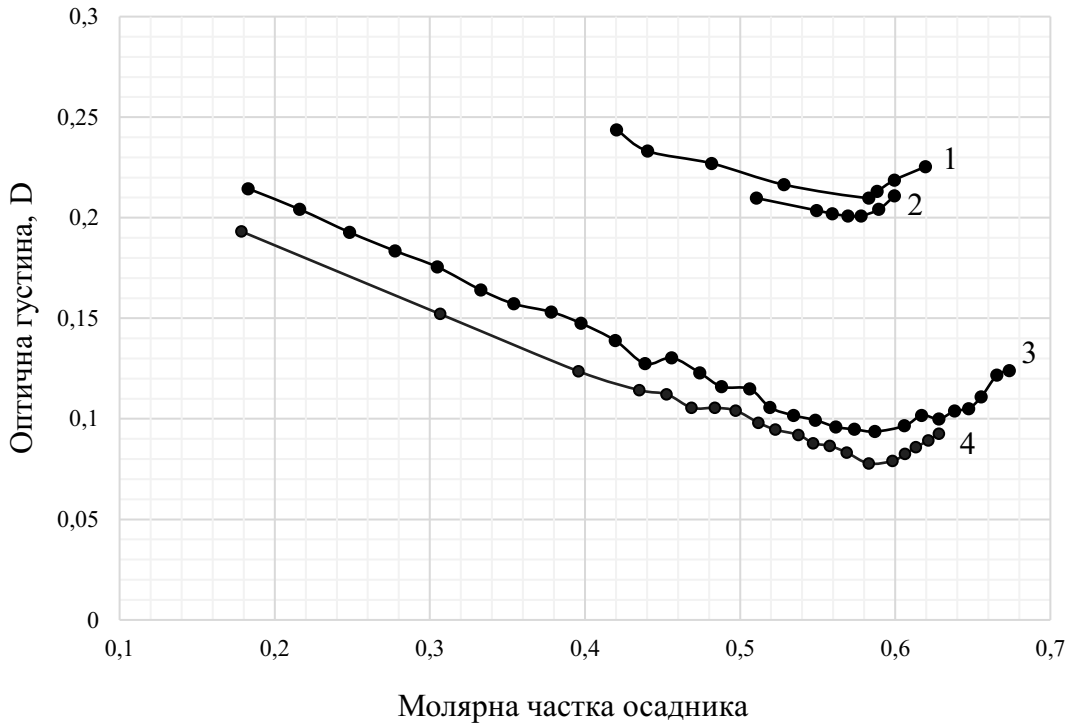
1) 700 нм; 2) 740 нм; 3) 750 нм під час титрування асфальтенів в розчині толуолу для концентрації 2 г/л н-гептаном

Рисунок 4.7 – Криві оптичної густини на різних довжинах хвиль:

Аналіз графіку (рисунок 4.7) показав, що мінімум оптичної густини найбільш чітко спостерігається на 750 нм, тому цю довжину хвилі обрано для подальших експериментів.

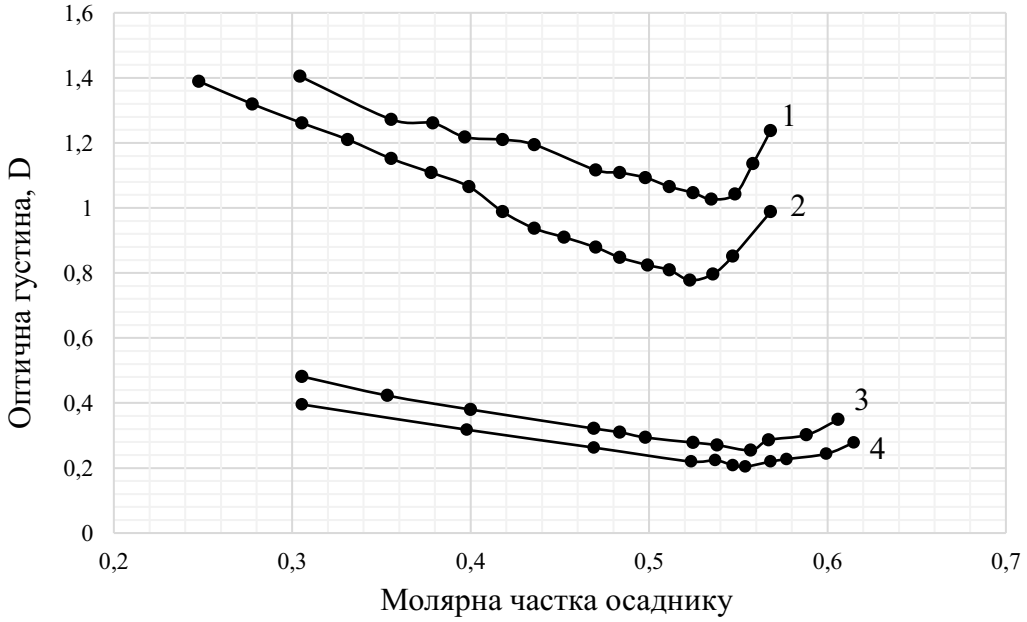
Точка онсет фіксувалась за γ = 0,413 відповідно до формули (1). Після початку флокуляції асфальтенів, оптична густина зростає за рахунок розсіювання на новостворених частинках.

Графіки зміни оптичної густини для толуольних розчинів асфальтенів в діапазоні концентрацій 2, 3, 6 та 15 г/л в процесі титрування гептаном / гексаном представлені на рисунках 4.8, 4.9.



1) 3 г/л, н-гексан; 2) 3 г/л, н-гептан; 3) 2 г/л, н-гептан; 4) 2 г/л, н-гексан

Рисунок 4.8 – Зміни оптичної густини на довжині хвилі для розчинів асфальтенів в толуолі в діапазоні концентрацій 2 і 3 г/л в процесі титрування гептаном або гексаном

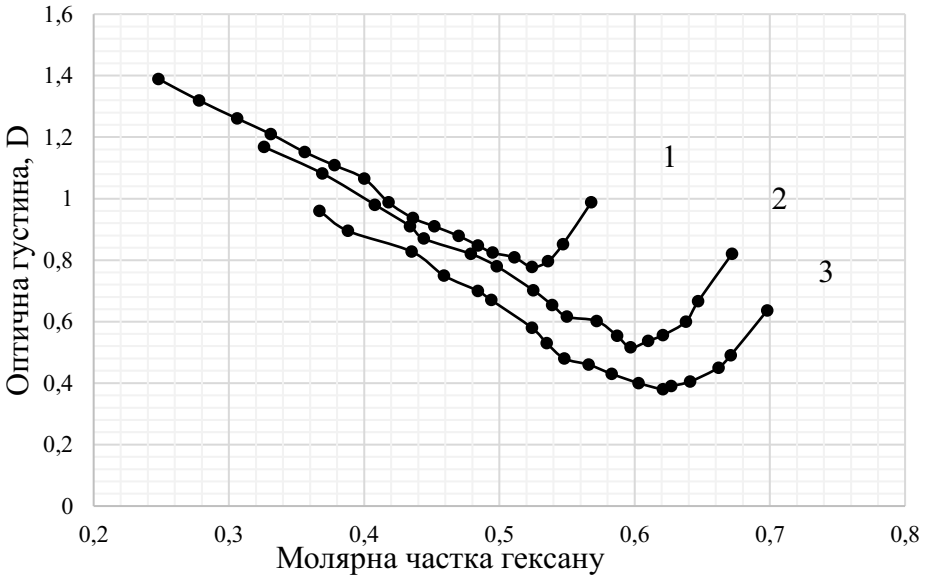


1) 15 г/л, н-гептан; 2) 15 г/л, н-гексан; 3) 6 г/л, н-гептан; 4) 6 г/л, н-гексан

Рисунок 4.9 – Зміни оптичної густини на довжині хвилі для толуольних розчинів асфальтенів в діапазоні концентрацій 6 і 15 г/л в процесі титруванні гептаном або гексаном

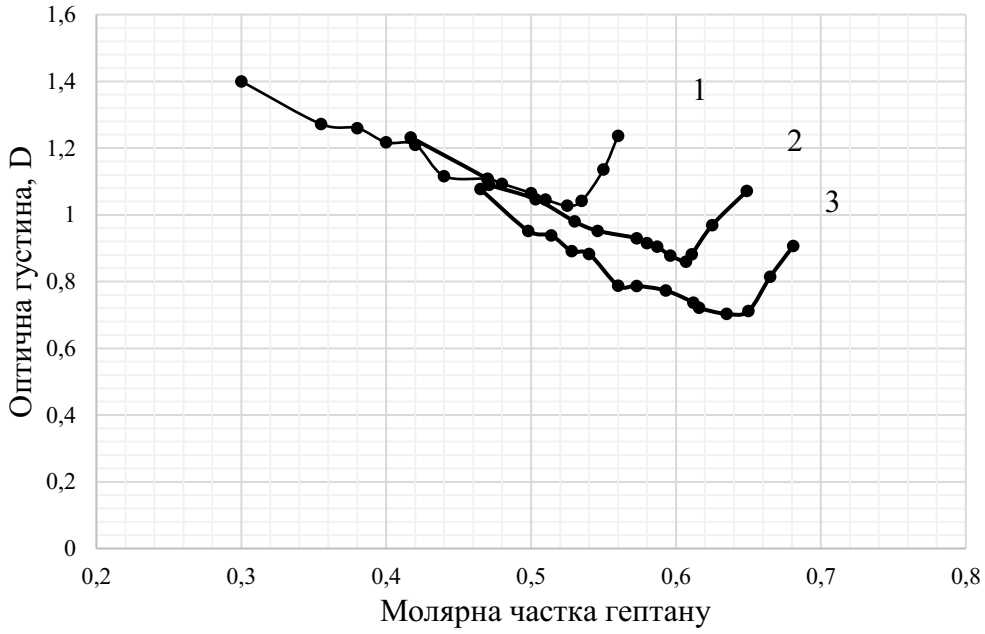
Зі зростанням концентрації асфальтенів в толуольних розчинах, зменшується кількість осадника, необхідного для початку процесу їх випадіння. За умови малих концентрацій, асфальтени ефективно розчинені в толуолі, і для початку процесу флокуляції необхідно великі кількості осадника. Зі зростанням концентрації – осадника потрібно менше.

Результати визначення точки онсет для розчину 15г/л асфальтенів в толуолі, а також для розчинів, які містили 5% мас. кожного з ПАР наведені на рис. 4.10 – 4.11.



1) розчинник – толуол, 2) розчинник – толуол + 5% натрію сульфосукцинату; 3) розчинник – толуол +5% фосфатидного концентрату

Рисунок 4.10 – Визначення точки онсет розчинів асфальтенів (15 г/л) в сумішах розчинник / н-гексан

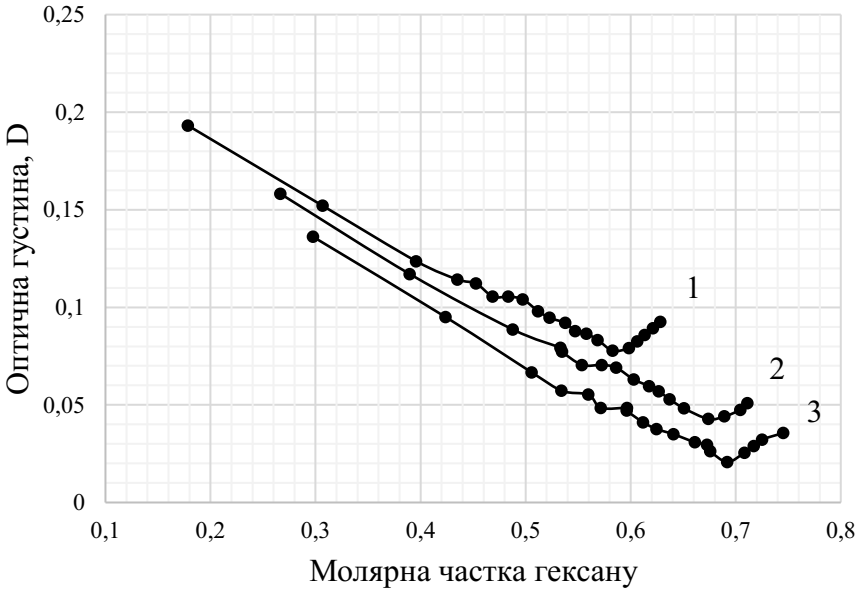


1) розчинник – толуол, 2) розчинник – толуол + 5% натрію сульфосукцинату; 3) розчинник – толуол +5% фосфатидного концентрату

Рисунок 4.11 – Визначення точки онсет розчинів асфальтенів (15 г/л) в сумішах розчинник / н-гептан

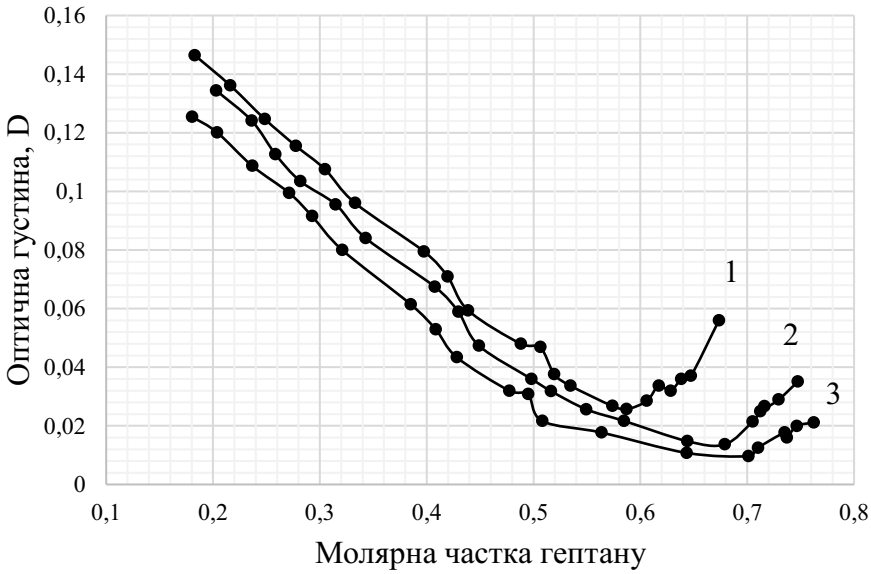
Як видно з рисунків 4.10, 4.11, додавання ПАР рослинного походження зміщує точку онсет в бік менших концентрацій толуолу в суміші з осадником, а отже, перешкоджає флокуляції асфальтенів. Додавання фосфатидного концентрату виявилось більш ефективним у порівнянні з натрію сульфосукцинатом (0,379 та 0,403 мольних часток толуолу у суміші з гексаном; 0,365 та 0,393 мольних часток толуолу у суміші з гексаном, відповідно.

Аналогічно були визначені точки онсет із додаванням ПАР для концентрацій АСПВ 2, 3 та 6 г/л. Результати вимірювання концентраційної залежності моменту випадіння асфальтенів під час використання різних розчинників та осадників представлено на рисунках 4.12-4.17.



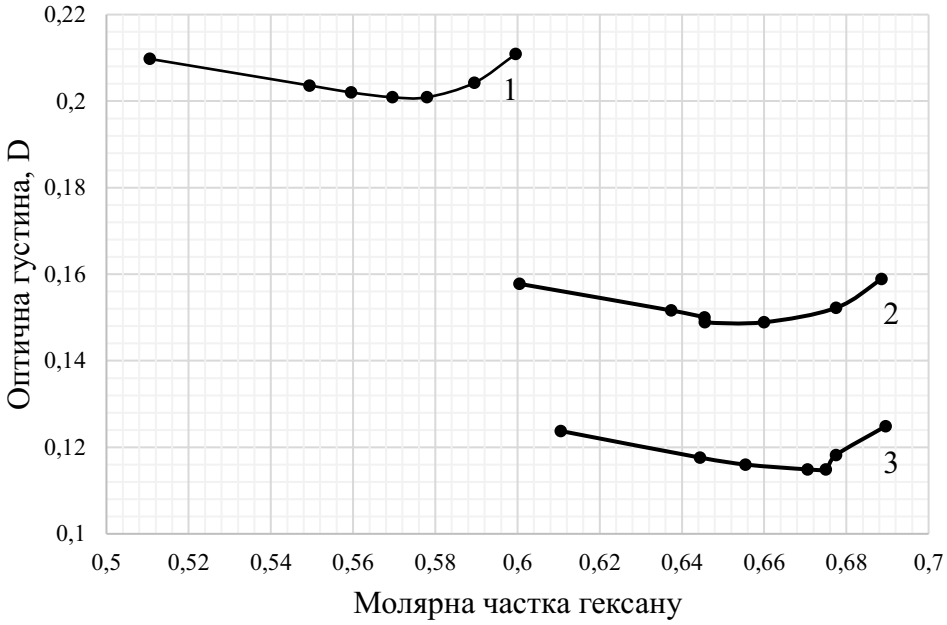
1) розчинник – толуол, 2) розчинник – толуол + 5% натрію сульфосукцинату; 3) розчинник – толуол +5% фосфатидного концентрату

Рисунок 4.12 – Визначення точки онсет розчинів асфальтенів (2 г/л) в сумішах розчинник / н-гексан



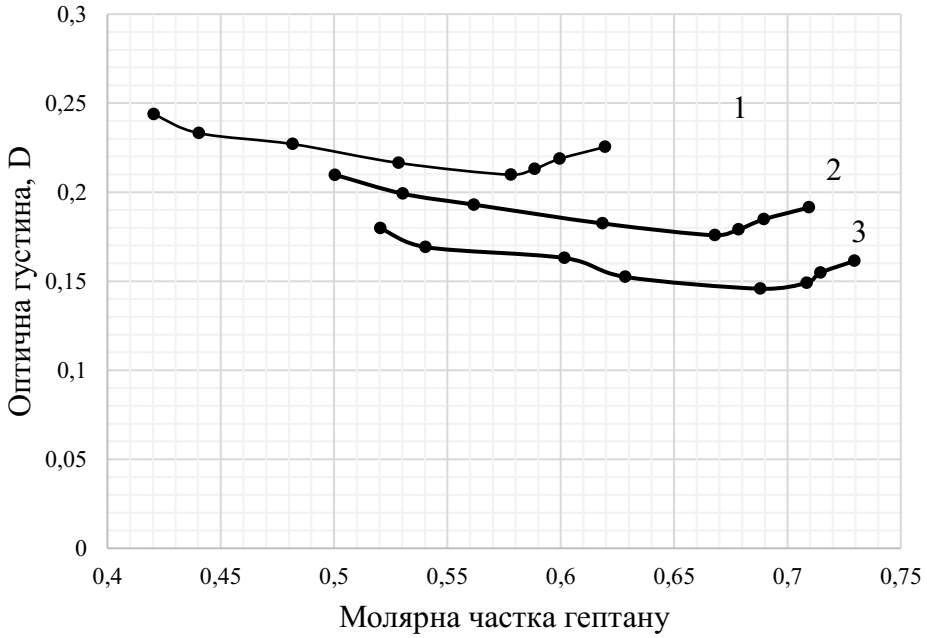
1) розчинник – толуол, 2) розчинник – толуол + 5% натрію сульфосукцинату; 3) розчинник – толуол +5% фосфатидного концентрату

Рисунок 4.13 – Визначення точки онсет розчинів асфальтенів (2 г/л) в сумішах розчинник / н-гептан



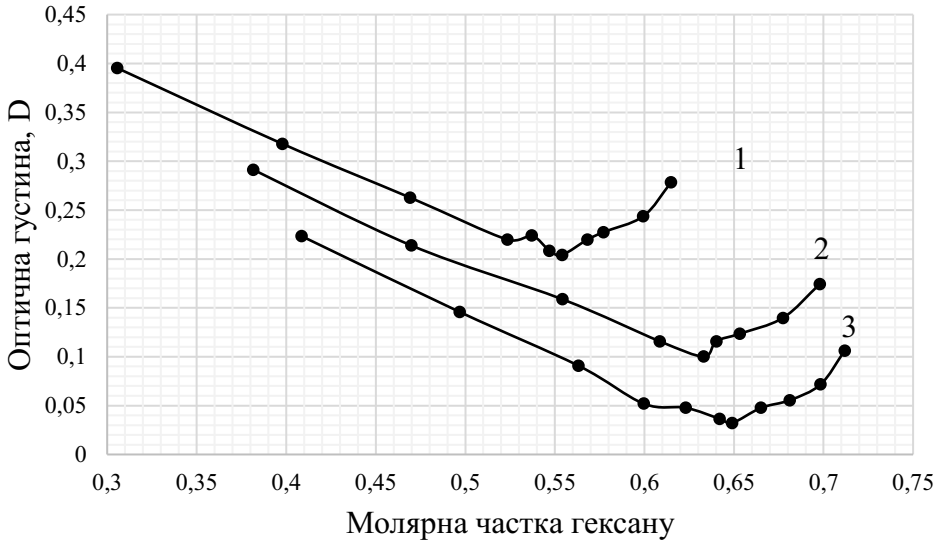
1) розчинник – толуол, 2) розчинник – толуол + 5% натрію сульфосукцинату; 3) розчинник – толуол +5% фосфатидного концентрату

Рисунок 4.14 – Визначення точки онсет розчинів асфальтенів (3 г/л) в сумішах розчинник / н-гексан



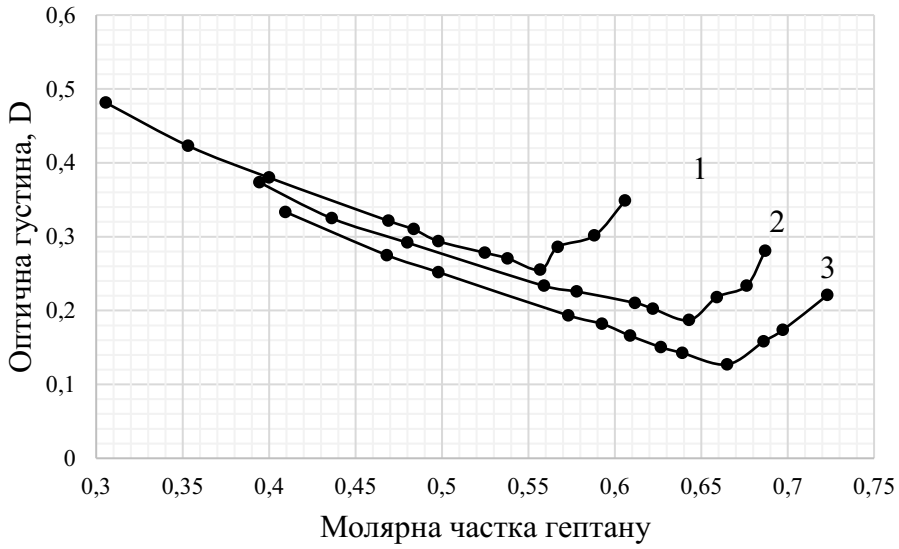
1) розчинник – толуол, 2) розчинник – толуол + 5% натрію сульфосукцинату; 3) розчинник – толуол +5% фосфатидного концентрату

Рисунок 4.15 – Визначення точки онсет розчинів асфальтенів (3 г/л) в сумішах розчинник / н-гептан



1) розчинник – толуол, 2) розчинник – толуол + 5% натрію сульфосукцинату; 3) розчинник – толуол +5% фосфатидного концентрату

Рисунок 4.16 – Визначення точки онсет розчинів асфальтенів (6 г/л) в сумішах розчинник / н-гексан



1) розчинник – толуол, 2) розчинник – толуол + 5% натрію сульфосукцинату; 3) розчинник – толуол +5% фосфатидного концентрату

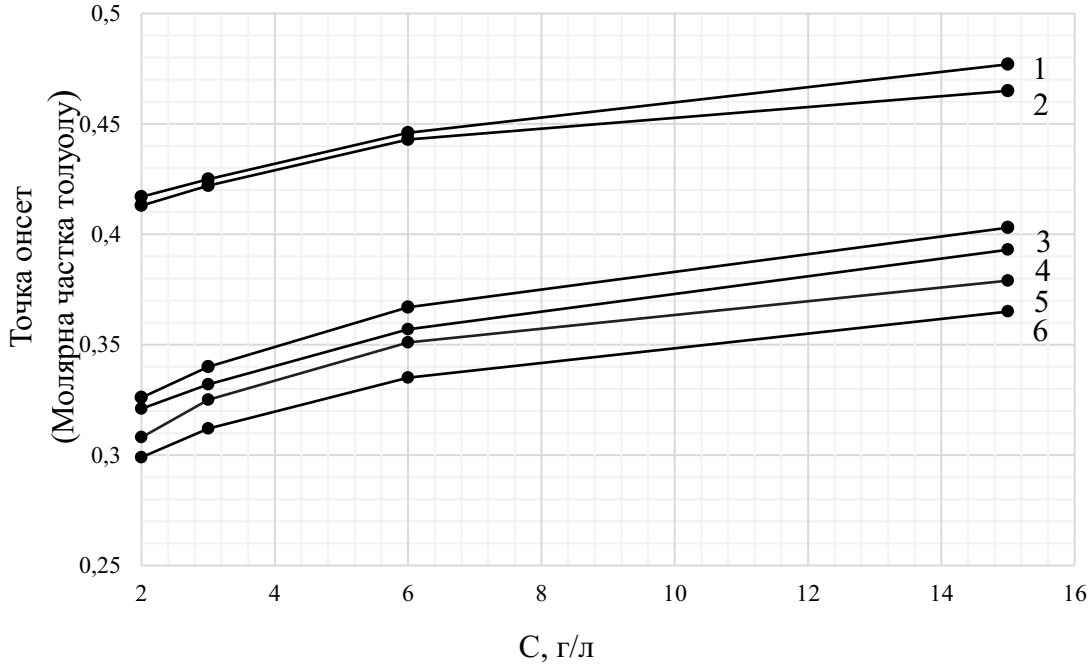
Рисунок 4.17 – Визначення точки онсет розчинів асфальтенів (6 г/л) в сумішах розчинник / н-гептан

Як видно з рисунків 4.12 – 4.17, точка онсет для концентрації асфальтенів 2 г/л під час осадження гептаном настає за молярної частки толуолу 0,413 і 0,417 у

випадку осадження гексаном. Точка онсет для концентрації асфальтенів 3 г/л фіксується за молярної частки толуолу 0,422 з гептаном і 0,425 з гексаном. Онсет для концентрації 6 г/л розчину спостерігається за молярної частки толуолу 0,443 для гептану і 0,446 для гексану. Для концентрації 15 г/л розчину онсет настає за молярної частки толуолу 0,465 в разі використання гептану і 0,477 в разі гексану. Для обраних зразків асфальтенів, титрування н-гептаном призводить до затримки онсет, порівняно з гексаном.

В момент онсет асфальтенів значення мольних часток толуолу в системі складають від 0,417 до 0,477 в разі титрування гексаном (2 і 15 г/л), а в разі титрування гептаном точки онсет, для того ж діапазону концентрацій, лежать нижче і складають від 0,413 до 0,465.

Концентраційні залежності початку флокуляції асфальтенів в модельних сумішах для різних концентрацій асфальтенів наведені на рисунку 4.18.



1) суміш толуол-гексан; 2) суміш толуол-гептан; 3) суміш (толуол + натрію сульфосукцинат)-гексан; 4) суміш (толуол + натрію сульфосукцинат)-гептан; 5) суміш (толуол+фосфатидний концентрат)-гексан; 6) суміш (толуол+фосфатидний концентрат)-гептан

Рисунок 4.18 – Концентраційна залежність початку флокуляції асфальтенів в модельних сумішах

Для обраних зразків асфальтенів, титрування н-гептаном призводить до затримки онсет, порівняно з гексаном. Також з рисунку 4.18 видно, що в результаті додавання ПАР до розчинів з різними концентраціями асфальтенів зберігаються описані вище закономірності: по всьому діапазону концентрацій асфальтенів спостерігається зміщення точки онсет в бік менших концентрацій толуолу, фоасфатидний концентрат показав більшу ефективність в порівняння з натрію сульфосукцинатом (для концентрації асфальтенів 15 г/л 20,5% та 15,5% під час осадження гексаном та 21,5% та 15,5% в умовах осадження гептаном, відповідно), в той же час н-гексан виявився сильнішим осадником в порівнянні з н-гептаном.

4.3 Вплив присадок на кінетику розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів

В процесі функціонування нафтопроводів та експлуатації ємнісного парку нафтопереробних підприємств на стінках обладнання відбувається накопичення АСПВ, що призводить до зменшення об’єму або перетину обладнання до 10 % об. за декілька місяців [123].

Наявність відкладів призводить до виникнення корозійно-небезпечних зон під осадом, до ускладнення обстеження стану резервуарів. Крім зниження корисного об'єму резервуарів, наслідками накопичення АСПВ є падіння техніко-економічних показників роботи обладнання, ускладнення обліку нафтопродуктів.

Нафтові відклади являють собою складні системи, які включають багато компонентів, таких як нафтопродукти, вода, неорганічні сполуки, механічні домішки. Співвідношення компонентів відкладів коливається в широкому діапазоні.

Парафіни з великою довжиною вуглеводневого ланцюга – одна з основних складових нафтових відкладів, характеризуються високою температурою застигання та за нормальних умов утворюють осади з високими значеннями в’язкості і можуть навіть переходити у твердий стан. Смоли і асфальтени – інша складова АСПВ – характеризуються наявністю багатоядерних гетероциклічних ароматичних структур, до складу яких входять сірка, кисень, азот та інші

мікроелементи.

Перспективним напрямом досліджень є розробка технологій залучення АСПВ в якості сировини. Впровадження таких технологій дозволить підвищити глибину переробки нафтової сировини, а також мінімізувати шкідливий вплив відходів нафтопереробки на стан навколишнього середовища.

Для вилучення відкладів з поверхні технологічного обладнання використовуються наступні технологічні рішення [124]:

– розмивання АСПВ нафтою;

– розрідження відкладів шляхом додавання розчинників;

– розрідження відкладів шляхом розігрівання теплоносіями.

Процес розчинення та диспергування відкладів залежить від таких факторів, як тривалість взаємодії АСПВ з розчинником, фізичні, хімічні характеристики розчинника, його склад, а також температура процесу. Не менш важливими факторами є склад відкладів та їх структура.

Для виявлення найбільш ефективних розчинників АСПВ проведено дослідження кінетики їх розчинення у нафтових фракціях та вплив присадок на цей процес. Об’єктами дослідження є відклади асфальтенової природи АСПВа нафти типу BLEND та парафінової природи АСПВп західноукраїнської нафти. Порівняльна характеристика відкладів наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Характеристика АСПВ різних типів [37]

Показники	АСПВп	АСПВа
Органічна частина, %мас.	93,12	94,90
Неорганічні речовини, % мас.	0,98	1,83
Густина, г/см^3	0,87	0,94
Температура плавлення, °С	56	46
Смоли, % мас.	6,88	14,12
Асфальтени, %мас.	7,12	18,45
Парафіни, % мас.	56,22	24,92
Вміст механічних домішок, % мас.	5,90	3,27

В якості розчинників нафтових відкладів обрано прямогонні бензинові, гасова та дизельна фракції виробництва ПАТ «Укртатнафта» (таблиця 4.4). Критерієм відбору фракцій слугувала їх доступність та відносна дешевизна.

Першим етапом дослідження стало визначення ефективності, в якості розчинника, кожної з прямогонних фракцій в статичному режимі за різних температур (10, 25 та 35 ºС)

Експериментальні результати узагальнені на рисунку 4.19 (статичний режим) та рисунку 4.20 (динамічний режим).

Таблиця 4.4 – Фізико-хімічні характеристики і груповий склад прямогонних нафтових бензинових фракцій [37]

Вуглеводнева фракція, ºС	Густина за температури 20 ºС, кг/м^3	Груповий склад, % мас.			Середня молекулярна маса
		Парафі-нові	Нафте-нові	Арома-тичні	
Бензинова					
50-85	671	90,12	9,88	2,12	93,47
85-110	682	81,09	18,91	2,86	100,80
110-150	701	80,41	19,59	3,39	108,34
150-200	741	68,18	18,8	13,02	114,70
Гасова					
140-243	778	61,2	22,11	16,69	177, 26
Дизельна					
182-351	823	-	-	28,21	231,82

За температури 10°С та 25°С усі прямогонні фракції показали незначну солюбілізуючу дію на зразки АСПВп та АСПВа (рисунок 4.19). Найкращі результати ступеня розчинення становлять 0,25 для зразка АСПВп та 0,09 для зразка АСПВа. Фракції вуглеводнів 50 – 85°С та 85 – 110°С виявили відносно високу ступінь розчинення АСПВп за температури 35°С (до 0,49), однак низький ступінь розчинення АСПВа за будь-якої температури (до 0,22) свідчить про

недоцільність використання легких бензинових фракцій в якості розчинників АСПВ.

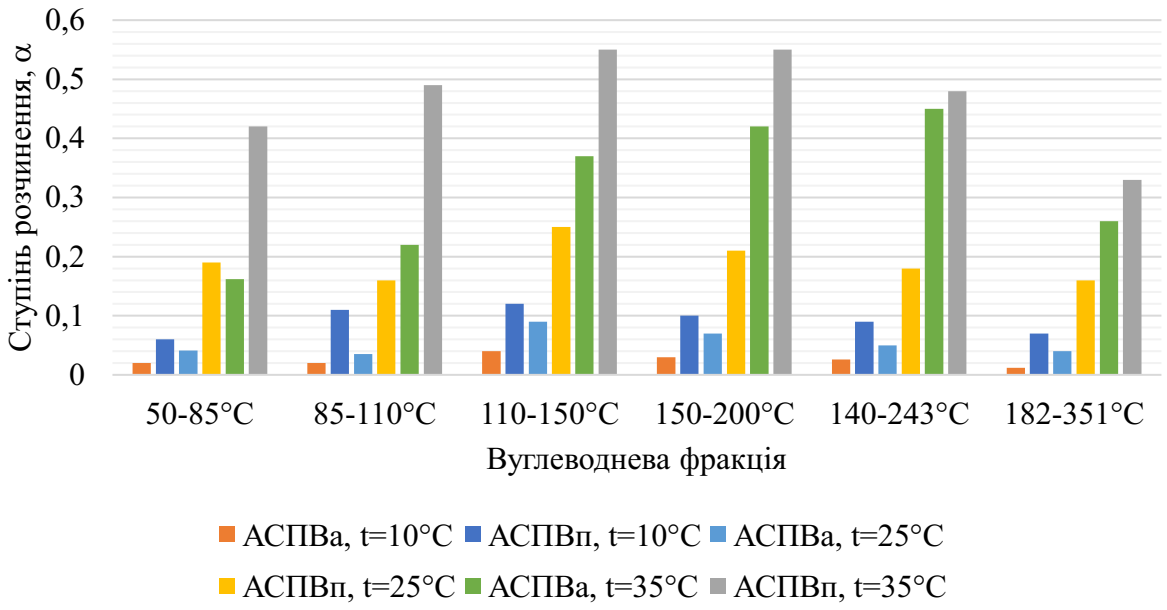


Рисунок 4.19 – Ефективність легких вуглеводневих бензинових фракцій в процесі розчинення АСПВ в статичному режимі

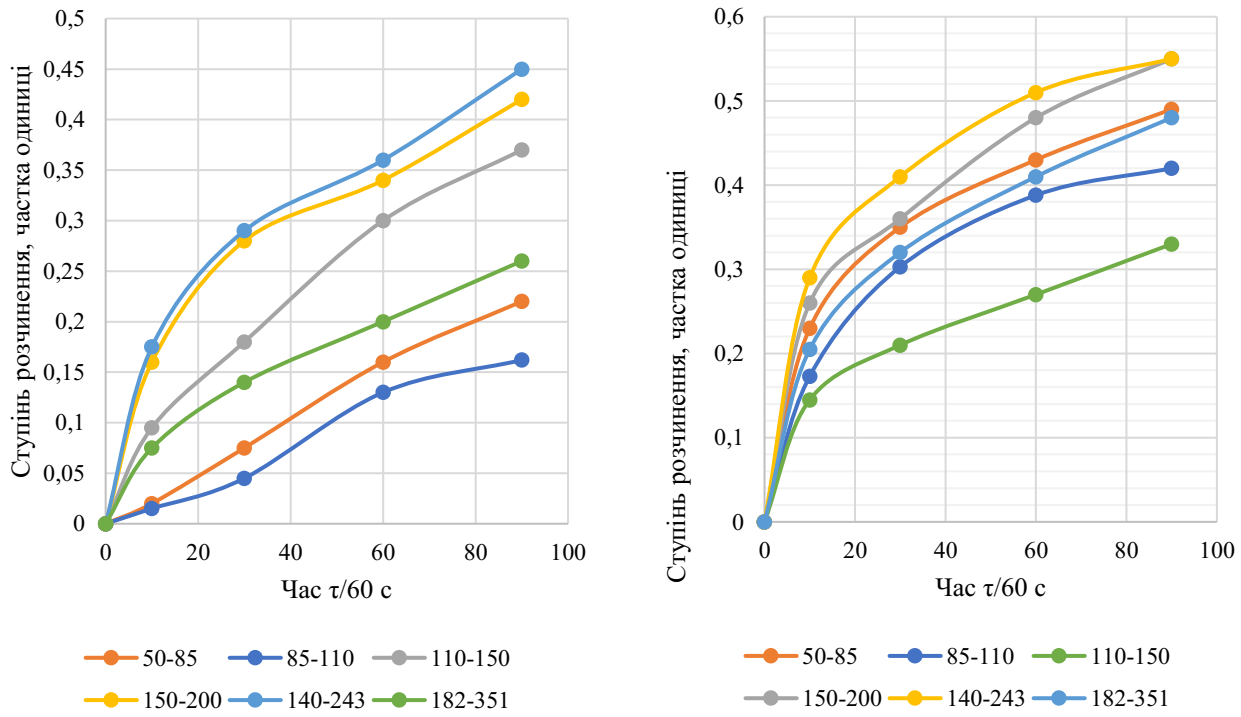
Розчинність відкладів зростає зі збільшенням температури, але для зразка АСПВа становить лише 0,45 з використанням фракції 140–243°С. В той же час, використання фракцій 110 – 150°С та 150 – 200°С дозволило досягти розчинності 0,55 для АСПВ парафінового типу. У фракції 110 – 150°С зразки АСПВа розчиняються значно менше, ніж АСПВп – різниця складає майже 1,6 разів. Пояснення цього факту полягає в тому, що легка бензинова фракція містить недостатню кількість ароматичних речовин (характерних розчинників для асфальтенів).

Таким чином, максимальну розчинність по відношенню до АСПВ обох типів, мають прямогонні фракції 150 – 200°С та 140 – 243°С за температури розчинника 35°С.

Чітких закономірностей, які б враховували взаємодію структури і складу прямогонних нафтових фракцій та агрегатів АСПВ, під час дослідження в статичному режимі не виявлено. Спостерігалася лише часткова тенденція щодо збільшення розчинення парафінів та асфальтенів під час переходу від легких

бензинових фракцій до гасової. Також слід відзначити, що в процесі використання вуглеводневих фракцій для видалення АСПВ існують обмеження на підвищення температури розчинників – вона не повинна перевищувати 30 – 40 ºС. Це особливо важливо під час використання прямогонних бензинових фракцій, тому що система таких розчинників і АСПВ не досягає стану насичення. Крім того, дистиляти з одного нафтопереробного заводу, отримані в різний час, мають різні основні властивості. Це впливає на ефективність розчинення відкладів.

Другим етапом дослідження стало визначення ефективності процесу розчинення АСПВ обох видів в динамічному режимі за вказаною температурою в прямогонних нафтових фракціях (таблиця 4.4) за методикою [107]. Результати узагальнені і представлені на рисунку 4.20.



АСПВа АСПВп

Рисунок 4.20 – Кінетичні криві розчинення АСПВ в прямогонних нафтових фракціях залежно від тривалості процесу

Розчинення АСПВ обох видів в динамічному режимі проходить більш інтенсивно в бензиновій фракції 150 – 200ºС і в гасовій 140 – 243ºС. Максимальні показники ступеню розчинення склали 0,42 і 0,45 для АСПВа та 0,55 для АСПВп

відповідно. Для обох типів відкладів спостерігається нелінійний характер зміни ступеня розчинення. Найвищою швидкістю розчинення характеризуються перші 20 хв процесу, після чого швидкість розчинення поступово знижується. Вуглеводневий склад вуглеводневих фракцій характеризується тільки розчинюючою здатністю і на межі розподілу фаз розчинник-АСПВ швидко встановлюється рівновага, а повного руйнування відкладів не досягли, тому що за умовами проведення експерименту диспергування не відбувається.

Аналіз процесу розчинення АСПВ зі збільшенням вмісту асфальтенів у динамічному режимі виявив закономірність зміни ефективності розчинника із зміною його складу та складу відкладів. В умовах виробництва склад і структура АСПВ не є постійними величинами, тому необхідно вивчати закономірності процесу їх видалення, враховуючи широкий спектр чинників, як екстенсивних – складу і структури розчинника і АСПВ, так і інтенсивних – часу контакту та температури.

Смоли та асфальтени як компоненти АСПВ мають загальні властивості гетероциклічних сполук, такі як складна структура, низька стабільність, висока реакційна здатність, полярність і поверхнева активність. Асфальтени характеризуються ліофобністю по відношенню до бензинових фракцій та ліофільністю до ароматичних розчинників [125].

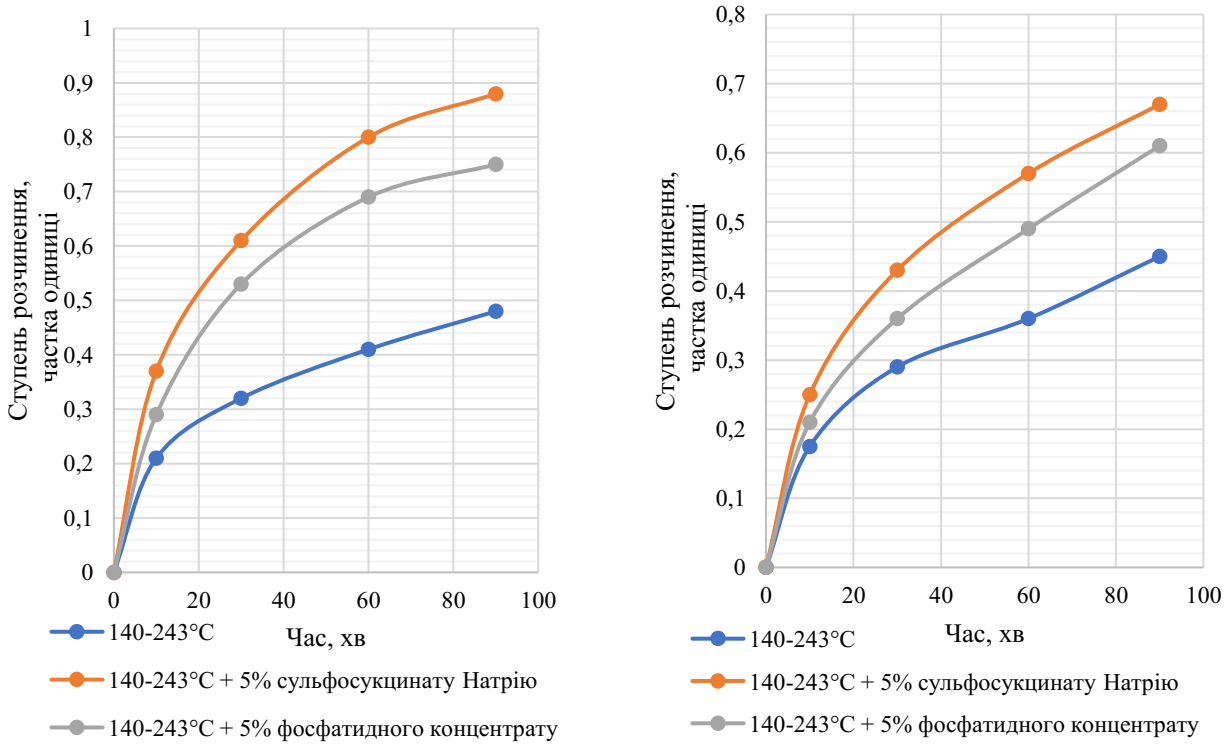
Як видно з отриманих результатів, застосування прямогонних фракцій не забезпечує необхідну ефективність розчинення нафтових відкладів. Для її підвищення проведено кінетичні дослідження розчинення АСПВ у фракції 140 – 243ºС з додаванням присадок. Вибір даної фракції обумовлений відносно високими показниками розчинності АСПВ та більшою здатністю до змішування з присадками. Для підвищення ефективності наведених розчинників до кожного з них було додано присадки-диспергатори парафінових відкладів: фосфатидний концентрат та натрію сульфосукцинат на основі моно-та дигліцеридів жирних кислот.

АСПВп являють собою суміш з підвищеним вмістом парафіну, що містить також асфальтени і смоли, здатні утворювати стійкі зв'язки з

високомолекулярними вуглеводнями, що призводить до переходу у розчин великої кількості дрібнодиспергованих частинок парафіну. Таким чином, для перешкоджання повторного утворення агрегатів АСПВп необхідно створювати композиції розчинник-присадка із високим вмістом ПАР (до 5% мас.).

В процесі додавання присадки у кількості вище 5% мас. взаємодія її молекул з парафіно-асфальтеновими компонентоми відкладів уповільнюється через збільшення шару асоціатів молекул присадки на поверхні кристалів парафіну та зниження їх поверхневої активності через слабку спорідненість до ядра агрегатів АСПВ. Крім того, за занадто високої концентрації присадки відбувається її адсорбція на поверхні АСПВ, а отриманий полімолекулярний шар перешкоджає потраплянню активних речовин присадок на поверхню кристалів твердої фази [107].

Порівняння ефективності розчинення АСПВ обох типів фракцією 140 – 243°С та фракцією 140 – 243°С з додаванням присадок представлені на рисунку 4.21.



АСПВа АСПВп

Рисунок 4.21 – Ступінь розчинення АСПВ у вихідній прямогонній нафтовій фракції 140 – 243ºС та в прямогонній нафтовій фракції 140 – 243ºС з 5 % мас. присадок

Присадки не являються розчинниками, однак їх введення збільшило не тільки «справжню» розчинність компонентів, а і їх диспергируючу здатність до АСПВ [104]. Про це свідчать підвищення ступеня розчинності для АСПВа: з 0,45 до 0,61 (фосфатидний концентрат), 0,67 (натрію сульфосукцинат); для АСПВп: з 0,48 до 0,75 (фосфатидний концентрат), 0,88 (натрію сульфосукцинат).

Результати кінетичних досліджень розчинення зразків відкладів АСПВ у фракції 140 – 243°С з додаванням присадок в залежності від тривалості контактування обробили за формулою (2.40) і представили їх графічно (рисунки 4.22, 4.23) для розрахунку константи швидкості розчинення.

Графічна залежність $-\ln(1-\alpha)$ від τ для рівняння (2.40) є пряма, яка являється основним критерієм, який підтверджує припущення, що розчинення АСПВ відповідає першому порядку. Розраховані значення константи швидкості розчинення АСПВ представлено в таблиці 4.5.

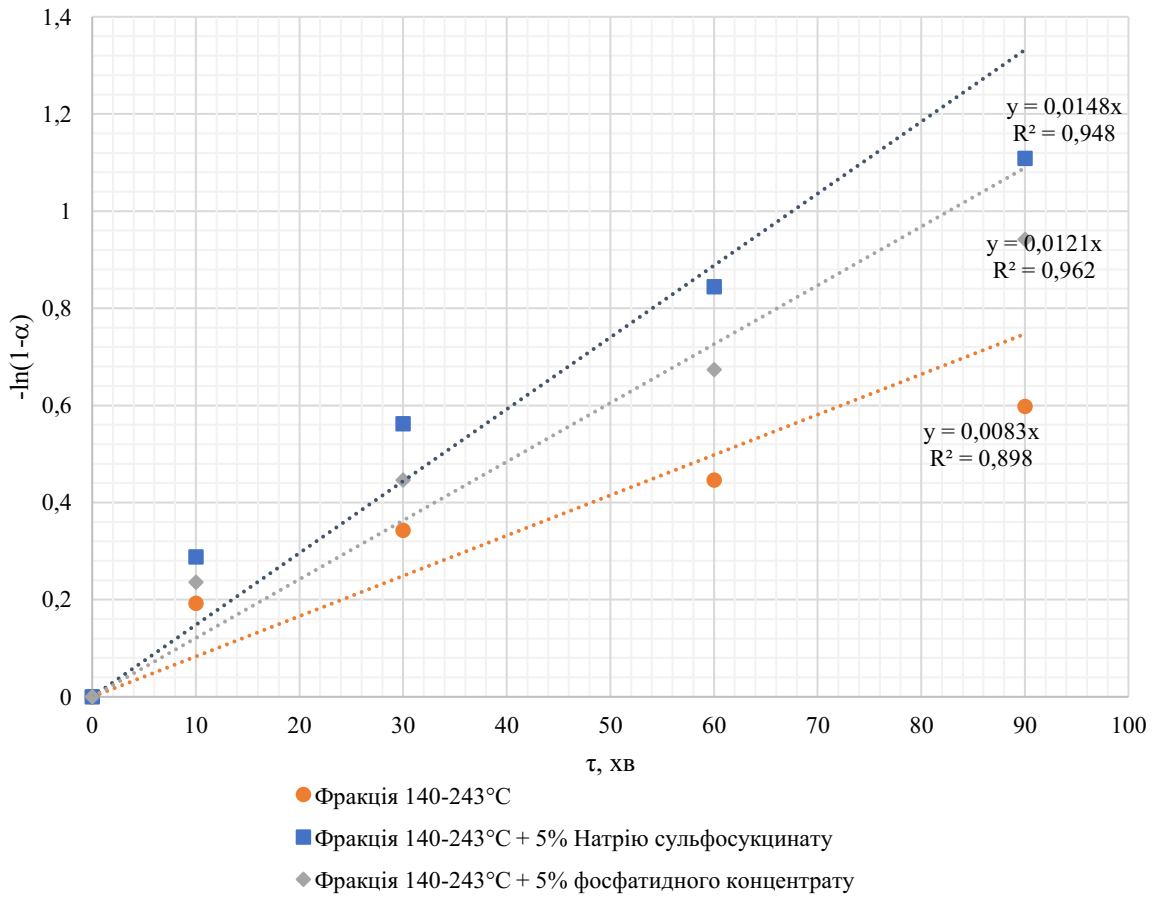


Рисунок 4.22 – Графічне визначення константи швидкості розчинення АСПВа в різних розчинниках

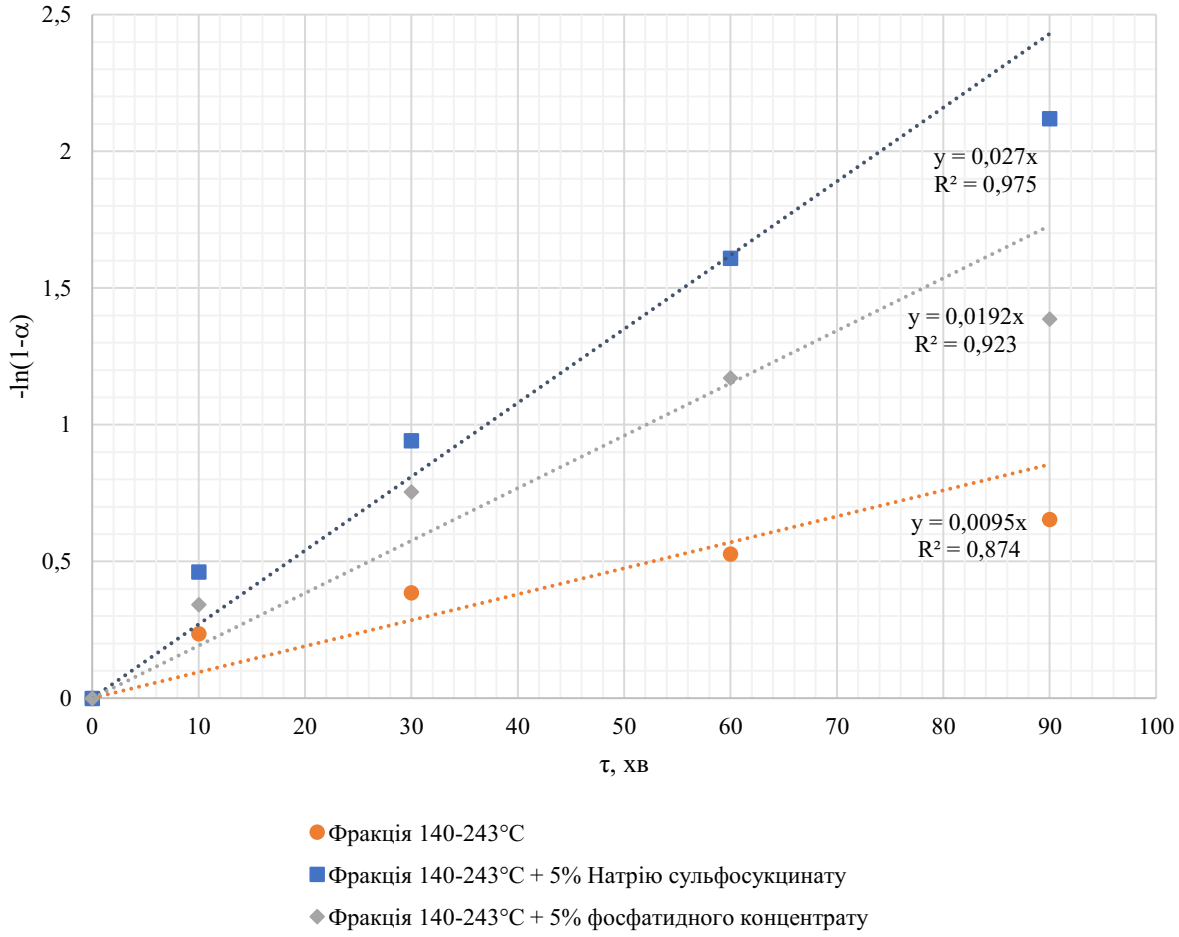


Рисунок 4.23 – Графічне визначення константи швидкості розчинення АСПВп в різних розчинниках

Можливість ефективного застосування в якості розчинника гасової фракції з додаванням натрію сульфосукцинату для вилучення АСПВ обох типів підтверджується значеннями $\tau_{1/2}$ (47 та 26 хв для АСПВа та АСПВп, відповідно).

В перші хвилини процесу піддаються розчиненню переважно легкоплавкі парафіни та смоли, після чого швидкість розчинення відкладів знижується. Можна припустити, що система АСПВ-розчинник наближається до насичення в поверхневому сольватному шарі розчинника, утвореному навколо асфальто-смоло-парафінових агрегатів, які складаються, в основному, із вуглеводнів, які характеризуються високою молекулярною масою та гібридною будовою. Також слід зазначити, що дисперговані частинки асфальтенів (які, в основному вже зазнали набрякання) здатні до повторної агломерації, що зменшує ймовірність проникнення розчинника в центр агрегатів АСПВ [126].

Таблиця 4.5 – Визначення константи швидкості розчинення АСПВ в залежності від складу розчинника та природи відкладів

АСПВ асфальтенового та парафінового типів та розчинник	Константа швидкості розчинення k, $хв^{-1}$	$\tau_{1/2}$, хв
АСПВа, фракція 140 – 243ºС	$(8,3\pm0,6)\cdot10^{-3}$	84
АСПВа, фракція 140 – 243ºС + 5% натрію сульфосукцинату	$(14,8\pm1,5)\cdot10^{-3}$	47
АСПВа, фракція 140 – 243ºС + 5% фосфатидного концентрату	$(12,1\pm0,9)\cdot10^{-3}$	57
АСПВп, фракція 140 – 243ºС	$(9,5\pm0,9)\cdot10^{-3}$	73
АСПВп, фракція 140 – 243ºС + 5% натрію сульфосукцинату	$(27,0\pm3,7)\cdot10^{-3}$	26
АСПВп, фракція 140 – 243ºС + 5% фосфатидного концентрату	$(19,2\pm3,0)\cdot10^{-3}$	36

Диспергуючий вплив присадок на агломерати АСПВ зумовлений, в основному, підвищеною розчинністю в компонентах присадки смол і асфальтенів, присутніх у відкладах. Це, в свою чергу, обумовлено наявністю в молекулах присадок полярних функціональних груп, здатних вступати у взаємодію із макромолекулами асфальтенів. Отримані результати говорять про перспективність використання поліфункціональних присадок на рослинній основі та їх комбінацій для прискорення процесу видалення АСПВ.

4.4 Вплив групового складу та додавання поверхнево-активних речовин на трибологічні та реологічні характеристики нафтових дисперсних систем

Проблема вибору недорогих, нетоксичних вітчизняних присадок, які можуть ефективно покращити експлуатаційні характеристики оливи за невисоких концентрацій, на даний момент невирішена.

В якості протизадирних присадок перевірено природні фосфатиди

рослинного походження та натрію сульфосукцинат на основі дигліцеридів жирних кислот [36].

Вибір в якості протизадирних присадок саме цих класів сполук обумовлений високою полярністю зв'язку між сульфатною і фосфорною групами, що визначає їх високу поверхневу активність.

Це пояснюється тим, що вуглеводнева частина молекул містить один або два радикали жирних кислот з різною молекулярною масою, ступенем ненасиченості, а активні полярні групи складаються з кисеньвмісних – естерних, гідроксильних, карбоксильних і фосфорвмісних структур [94, 127]. Активні полярні ділянки ПАР представлені групами -OH, -COOH, $>O_3POH$, $-COO^-$, $-SO_3^-$.

Для визначення ефективності протизадирної дії вказаних ПАР та їх впливу на інші експлуатаційні характеристики олив використовували зразки олив на базі депарафінізованих фракцій >500°C, отриманих з мазуту східноукраїнського (зразок №1) та західноукраїнського (зразок №2) походження. До кожного зразку базової оливи додавали присадку у кількості 5% об. Характеристики зразків базових олив, олив із присадками, а також порівняння їх з вимогами до трансмісійних олив згідно чинного державного стандарту наведена в таблиці 4.6.

Як видно з таблиці 4.6, додавання присадок знизило коефіцієнт тертя, інтенсивність лінійного зношування та температуру на поверхні тертя, що свідчить про покращення трибологічних характеристик олив. Це дозволяє зробити припущення, що зниження значення таких показників, як індекс задиру та навантаження зварювання для олив з присадками будуть вищі, ніж для базових олив. Слід також зазначити, що додавання присадок дозволило зменшити температуру застигання обох зразків олив на 10 – 11°C, проте це значення виявилось недостатнім для оливи західноукраїнського походження. Крім того, жоден зі зразків не задовольняє вимогам стандарту щодо реологічних характеристик – зразок №1 із додаванням натрію сульфосукцинату має занизьку в’язкість за температури 50°C, решта зразків не задовольняє вимогам стандарту щодо індексу в’язкості та в’язкості, принаймні за однієї температури.

Таблиця 4.6 – Вплив присадок рослинного походження на експлуатаційні характеристики базових олив

Показник	Олива ТАД17и [128]	Зразок базової оливи №1	Зразок базової оливи №2	Зразки оливи №1 з додаванням присадок:		Зразки оливи №2 з додаванням присадок:	
				Фосфатидний концентрат	Натрію сульфо-сукцинат	Фосфатидний концентрат	Натрію сульфо-сукцинат
Густина за 20°С, г/см^3	0,907, не більше	0,9105	0,9	0,8898	0,906	0,88	0,896
В'язкість кінематична за 100°С, мм^2/с	17,5, не менше	20,57	28,64	15,1	16,4	20,6	21,3
В'язкість кінематична за 50°С, мм^2/с	110 – 120	140,72	232,77	94,2	98,1	171	178,1
Індекс в'язкості, не менше	100, не менше	90	94	94	105	72	74
Температура застигання, °С	мінус 25, не вище	мінус 16	мінус 10	мінус 26	мінус 26	мінус 20	мінус 21
Коефіцієнт тертя	-	0,043	0,041	0,04	0,041	0,039	0,04
Інтенсивність лінійного зношування, $\times 10^{-9}$ м/м	-	1,2	1,1	0,8	0,9	0,8	0,8
Температура на поверхні тертя, °С	-	40	41	37	38	39	39

Шляхом розв’язання проблеми поліпшення реологічних характеристик олив, крім додавання присадок-згущувачів, може стати використання в якості базової оливи суміші висококиплячих фракцій різного походження та складу.

Аналіз впливу співвідношення компонентів в умовах формування сумішей олив на значення густини та в’язкості (неадитивної величини) виявив необхідність розробки методики розрахунку для визначення даних властивостей сумішей з урахуванням групового складу вихідних компонентів.

В якості компонентів моделі використані три зразка депарафінізованих оливних фракцій >500°С. Фізико-хімічні показники зразків наведено в таблиці 4.7.

Для перевірки розробленої математичної моделі (формули (2.43) – (2.73)) визначили густину і в’язкість сумішей компонентів №1, 2 та 3 в різних співвідношеннях (таблиця 4.8) та порівняли результати розрахунків з експериментальними значеннями.

Таблиця 4.7 – Фізико-хімічні показники та груповий склад базових олив

Показник	Компонент №1	Компонент №2	Компонент №3
Густина за температури 20°С, кг/м^3	910,5	900,0	904,7
Кінематична в’язкість за температури 50°С, мм^2/с	140,72	232,77	157,5
Кінематична в’язкість за температури 100°С, мм^2/с	20,57	28,64	21,21
Індекс в’язкості	90	94	98
Вміст алканів, % об.	52,0	64,0	59,0
Вміст циклоалканів, % об.	45,0	26,0	32,0
Вміст аренів, % об.	3,0	10,0	9,0

Таблиця 4.8 – Склад сумішей зразків нафти для експериментальної перевірки властивостей [116]

№ суміші (N)	Вміст, % мас. Компонент			№ суміші (N)	Вміст, % мас. Компонент		
	1	2	3		1	2	3
1	0	0	100	11	30	50	20
2	0	50	50	12	33,3	33,3	33,4
3	0	100	0	13	50	0	50
4	10	10	80	14	50	20	30
5	10	80	10	15	50	30	20
6	20	20	60	16	50	50	0
7	20	30	50	17	60	20	20
8	20	50	30	18	80	10	10
9	20	60	20	19	100	0	0
10	30	20	50				

Оскільки у формулі (2.62) значення температури суміші t_Σ присутнє в обох частинах рівняння, усі розрахунки для моделювання густини та в'язкості поводили за допомогою ЕОМ. Алгоритм розрахунку наведений на рисунку 4.24.

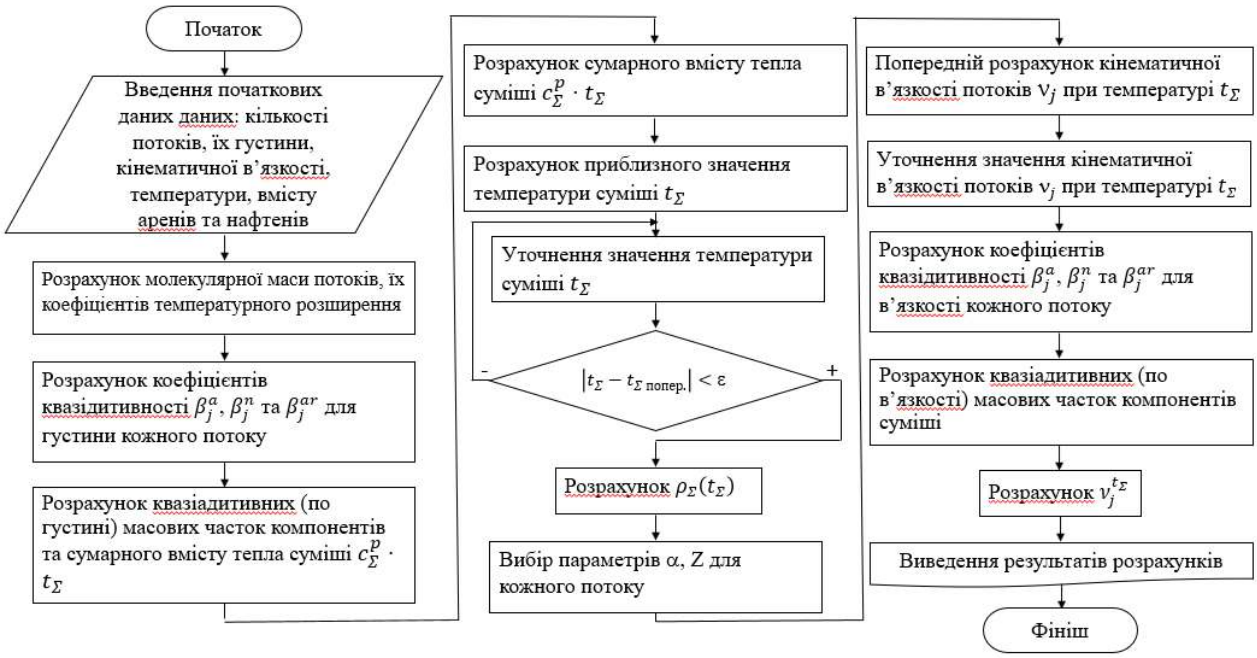


Рисунок 4.24 – Блок-схема алгоритму розрахунку густини та в'язкості

Всі необхідні обчислення проводили за допомогою розробленого алгоритму комп’ютерної програми в пакеті Delphi. Інтерфейс програми наведений на рисунку 4.25 [129].

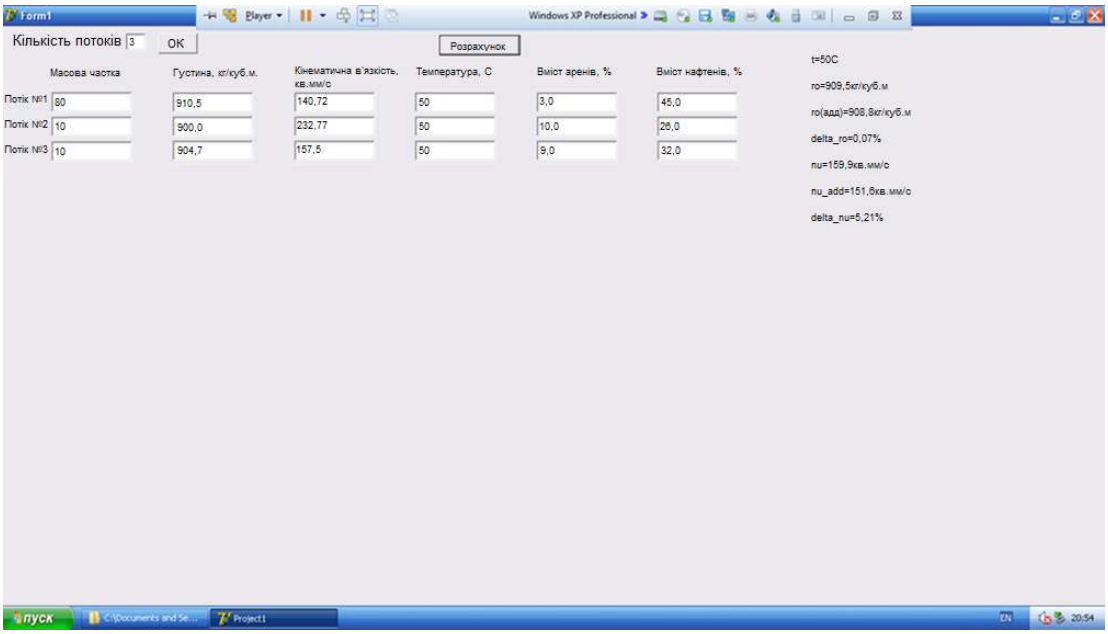


Рисунок 4.25 – Інтерфейс програмного розрахунку густини та в’язкості сумішей із врахуванням неадитивності

Результати експериментального визначення таких показників, як густина, в’язкість за температури 50°С та 100°С, індексу в’язкості, а також їх обчислення за допомогою розробленої математичної моделі та їх візуалізація наведено на рисунках 4.26 – 4.29.

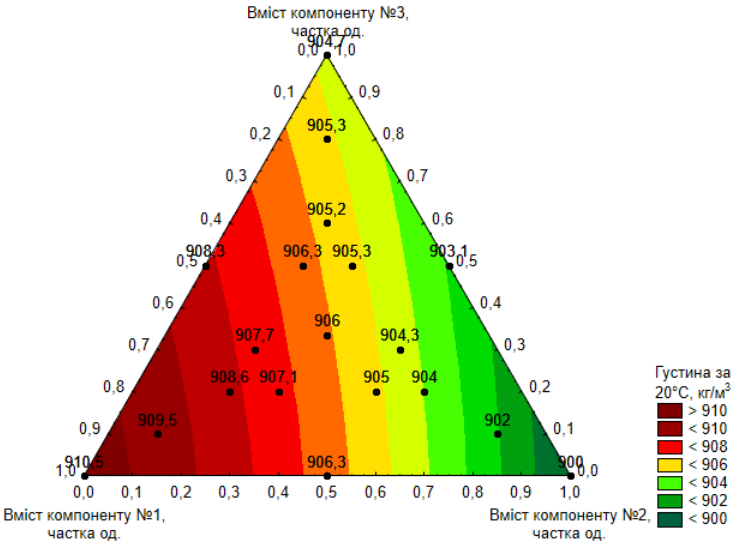


Рисунок 4.26 – Порівняння результатів експериментального та розрахункового методів визначення густини суміші від її компонентного складу

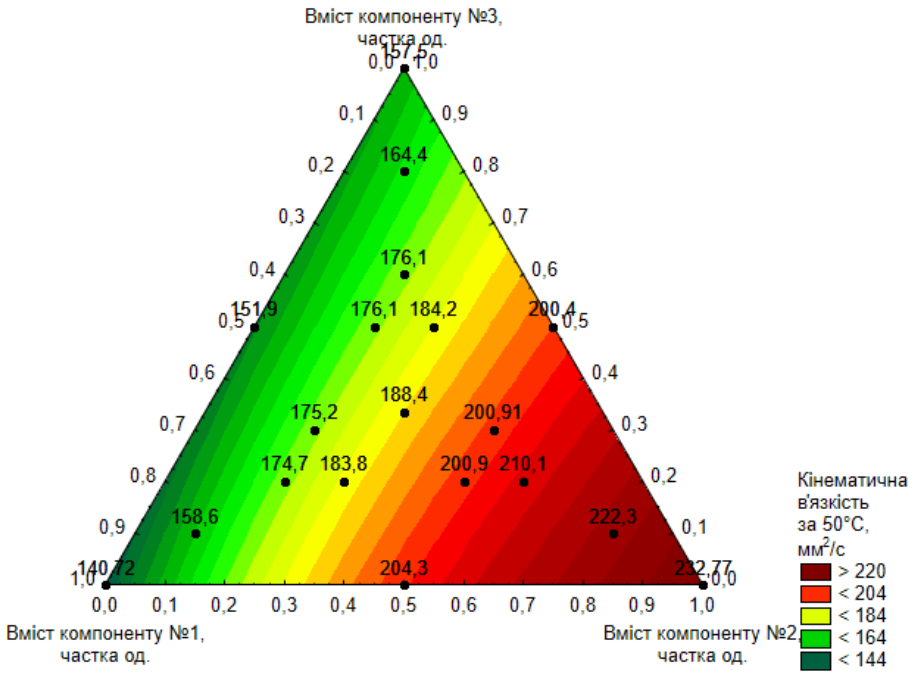


Рисунок 4.27 – Порівняння результатів експериментального та розрахункового методів визначення в’язкості суміші за 50°С від її компонентного складу

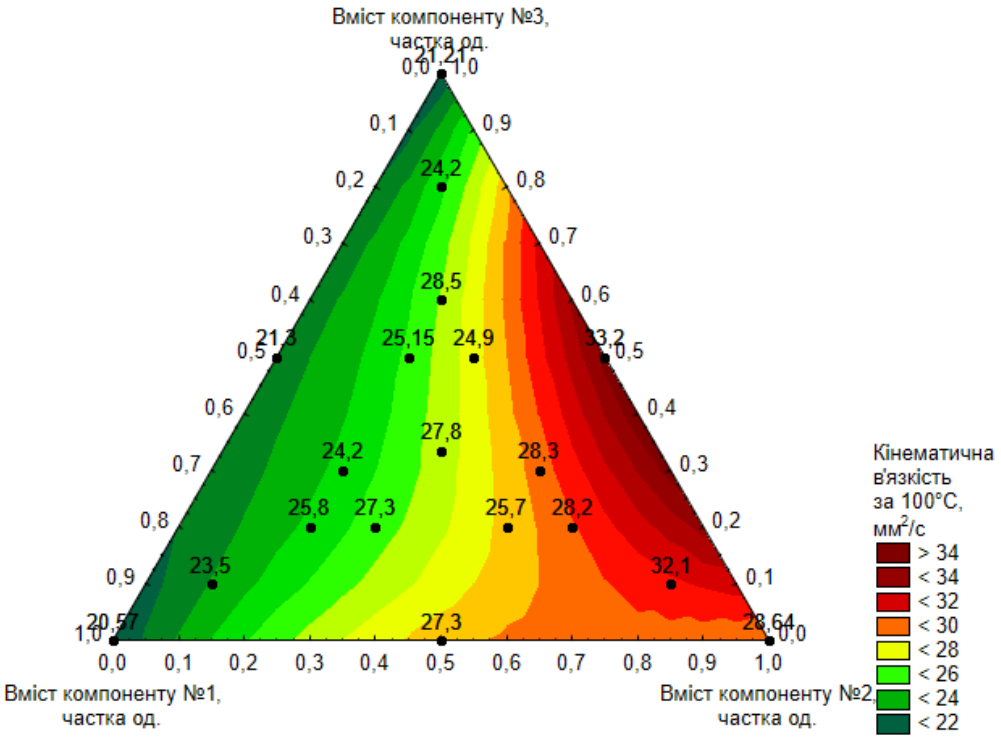


Рисунок 4.28 – Порівняння результатів експериментального та розрахункового методів визначення в’язкості суміші за 100°С від її компонентного складу

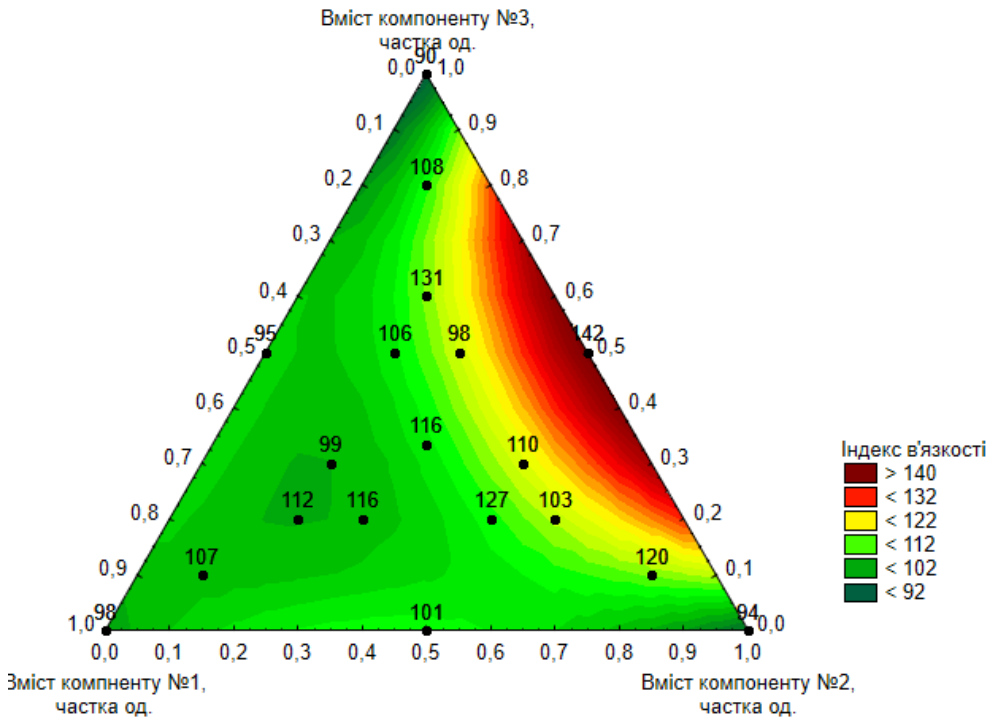


Рисунок 4.29 – Порівняння результатів експериментального та розрахункового методів визначення індексу в’язкості суміші від її компонентного складу

Точками на трикутних діаграмах позначені експериментально отримані значення фізико-хімічних властивостей нафтових сумішей, кольоровими смугами – результати обчислення за розробленими математичними моделями.

Для порівняння адекватності розроблених моделей із традиційними проведено регресійний аналіз отриманих результатів в пакеті STATISTICA 10.0. Результати аналізу наведено в таблиці 4.9.

Значення критерію Стьюдента запропонованої моделі розрахунку густини (0,046) та традиційної адитивної моделі (0,826) значно менші за критичне значення (2,093), що свідчить про адекватність обох моделей для технологічних розрахунків, проте модель із врахуванням групового складу компонентів апроксимує результати експерименту з більшою точністю, ніж традиційна адитивна модель.

Таблиця 4.9 – Порівняння критеріїв адекватності різних математичних моделей визначення густини та в’язкості сумішей

Назва математичної моделі	Критерій Стьюдента за $p = 0,05$	
	Розрахунковий (t)	Критичний ($t_{кр}$) для N = 19
Адитивний розрахунок густини суміші	0,826	2,093
Розрахунок густини суміші з урахуванням групового складу компонентів (модель "квазіадитивності")	0,046	
Розрахунок кінематичної в’язкості суміші за температури 50°С: – адитивний – згідно моделі Вальтера – згідно моделі «квазіадитивності»	 0,953 1,409 0,150	
Розрахунок кінематичної в’язкості суміші за температури 100°С: – адитивний – згідно моделі Вальтера – згідно моделі «квазіадитивності»	 2,967 3,238 0,192	
Розрахунок індексу в’язкості згідно моделі «квазіадитивності»	0,665	

Значення критерію Стьюдента для моделі Вальтера для розрахунку в’язкості за температури 100°С (3,238), яка широко використовується в інженерних розрахунках, є вищим за критичне значення та навіть вищим за значення, отримане за адитивним розрахунком (2,967), що свідчить про обмеженість застосування моделі Вальтера через наявність в ній емпіричної складової.

Запропонована модель визначення в’язкості, яка враховує груповий склад компонентів, апроксимує експериментальні результати із значенням критерію

Стьюдента (t = 0,192) для температури 100°С та (t = 0,150) для температури 50°С що значно нижче критичного значення. Дана модель може бути використана у широкому діапазоні показників в’язкості.

Для полегшення прогнозування за результатами моделювання фізико-хімічних властивостей нафтових сумішей довільного складу результати серії експериментів (таблиця 4.8) апроксимовано з використанням властивостей симплексного простору [130].

Склад суміші з будь-яким числом компонентів визначається симплексом, тобто найпростішою геометричною фігурою, що має *k* вершин у (k – 1)-мірному просторі. Для трикомпонентних сумішей такою фігурою є трикутник концентрацій. Для побудови моделі склад – властивість були використані поліноми Шеффе різного порядку з подальшою перевіркою адекватності у кожній експериментальній точці [115, 131].

Для представлених даних щодо густини, в'язкості та індексу в’язкості сумішей олив адекватними є рівняння на основі полінома Шеффе наступного виду:

– для густини

$$\rho = 910{,}59 \cdot x + 899{,}89 \cdot y + 904{,}66 \cdot z + 5{,}04 \cdot x \cdot y + 2{,}27 \cdot x \cdot z + \\ +2{,}49 \cdot y \cdot z; \quad (4.1)$$

– для кінематичної в’язкості за температури 50°С

$$\nu = 140{,}69 \cdot x + 232{,}72 \cdot y + 156{,}91 \cdot z + 66{,}52 \cdot x \cdot y + 9{,}03 \cdot x \cdot z + \\ +21{,}41 \cdot y \cdot z + 11{,}32 \cdot x \cdot y \cdot z; \quad (4.2)$$

– для кінематичної в’язкості за температури 100°С

$$\nu = 21{,}06 \cdot x + 28{,}98 \cdot y + 21{,}09 \cdot z + 14{,}00 \cdot x \cdot y + 6{,}02 \cdot x \cdot z + \\ +37{,}19 \cdot y \cdot z - 96{,}68 \cdot x \cdot y \cdot z; \quad (4.3)$$

– для індексу в’язкості

$$IB = 100{,}58 \cdot x + 95{,}31 \cdot y + 91{,}39 \cdot z + 43{,}69 \cdot x \cdot y + 37{,}62 \cdot x \cdot z + \\ +225{,}58 \cdot y \cdot z - 611{,}98 \cdot x \cdot y \cdot z, \quad (4.4)$$

де *x*, *y* та *z* – концентрації компонентів №1, 2 та 3, частка одиниці, відповідно.

З таблиці 4.6 видно, що додавання присадок знижує в’язкість зразків оливи в межах 25 – 28%, отже, оптимальна композиція базових олив, яка після додавання присадок задовольняла б вимогам стандарту [128], повинна мати кінематичну в’язкість за температури 50°С >22,9 мм^2/с, за температури 100°С – в межах 141 – 154 мм^2/с. Згідно рівнянням (4.2), (4.3) такими характеристиками відрізняється, зокрема, суміш, яка складається з 80% мас. компоненту №1, 10% компоненту №2 та 10% мас. компоненту №3.

Експлуатаційні характеристики базової оливи такого складу, композицій із присадками на її основі, та порівняння із вимогами [128] наведено в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Експлуатаційні характеристики сумішевих олив

Показник	Олива ТАД17и [128]	Зразок сумішевої базової оливи	Зразки оливи з додаванням присадок:	
			5% натрію сульфо-сукцинату	5% фосфатидного концентрату
Густина за температури 20°С, г/см^3	0,907, не більше	0,9095	0,906	0,8898
В'язкість кінематична за температури 100°С, мм^2/с	17,5, не менше	23,5	18,8	17,6
В'язкість кінематична за температури 50°С, мм^2/с	110 – 120	158,6	116,9	112,2
Індекс в'язкості, не менше	100, не менше	107	107	99
Температура застигання, °С	мінус 25, не вище	мінус 14	мінус 25	мінус 25
Коефіцієнт тертя	-	0,043	0,041	0,04
Інтенсивність лінійного зношування, 10^{-9} м/м	-	1,2	0,9	0,8
Температура на поверхні тертя, °С	-	40	38	37

Як видно з таблиці 4.10, отримана композиція сумішевої базової оливи із додаванням натрію сульфосукцинату може використовуватися в якості трансмісійної оливи без додавання додаткових згущувачів, композиція із додаванням фосфатидного концентрату потребує додаткового згущення з мінімально необхідною (порівняно із зразком на основі однокомпонентної базової оливи) кількістю згущувача.

Застосування розробленої математичної моделі дозволяє створювати рецептури сумішей нафтопродуктів оптимального складу, експлуатаційні характеристики яких будуть більшою мірою забезпечуватись за рахунок фізико-хімічних властивостей компонентів сумішей із застосуванням мінімальної кількості додаткових компонентів з високою вартістю.

РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРИСАДОК

Запропоновано оригінальний підхід до вибору ефективних поліфункціональних депресорно-диспергаторних присадок, згідно до якого був проведений аналіз факторів, які впливають на утворення нафтових відкладів та обрані ті, на які впливає додавання присадок. Встановлено перелік властивостей, якими має володіти ефективна депресорно-диспергаторна присадка, здійснено підбір речовин, які забезпечують необхідні властивості та оцінено можливість синтезу таких речовин з недорогої та нетоксичної сировини.

Спираючись на результати, отримані в розділі 4.1, можна зробити висновок, що ефективність депресорної дії поліфункціональних присадок не може бути повною мірою охарактеризована значенням параметрів розчинності компонентів, які входять до її складу, оскільки речовини, параметри розчинності яких мають найнижчі значення (фосфоліпіди та сульфосукцинати) впливають на низькотемпературні характеристики мазуту у вищих концентраціях порівняно з іншими присадками. Така аномалія свідчить про вплив стеричного фактора на процес адсорбції молекул присадки на поверхню утворених парафінових кристалів, що, в свою чергу, підтверджує адсорбційний механізм дії депресорів.

Визначено вплив додавання робочої концентрації кожної з присадок на експлуатаційні показники мазуту. Фізико-хімічні характеристики мазуту з додаванням присадок наведені в таблиці 5.1 [48].

Відповідно до результатів випробувань дослідні зразки мазуту із додаванням присадок задовольняє нормативним вимогам до мазуту (ДСТУ 4058-2001).

Спираючись на результати, наведені в розділі 4.4, можна припустити, що розширення сфери застосування отриманих присадок можливе шляхом додавання до пластичних мастил. Для виявлення впливу присадок на трибологічні та експлуатаційні характеристики мастил (ГОСТ 9490-75, DIN 51807-1-2020, ГОСТ 5734-76) і перевірки можливості корегування дисперсійного середовища в

базовому літійовому мастилі додавали компоненти, які виявили вищу поверхневу дію (фосфатидний концентрат та натрію сульфосукцинат на основі моно- та дигліцеридів жирних кислот). Склад дослідних зразків наведений в таблиці 5.2. [94]

Таблиця 5.1 – Фізико-хімічні характеристики дослідних зразків мазуту з присадками

Зразок	Густина за 20°С, кг/м^3	В'язкість умовна за температури 80°С	Температура спалаху у відкритому тиглі, °С
Мазут (контрольний зразок)	940,0	2,95	163
Мазут +0,25% мас. присадки №1	937,9	2,82	134
Мазут +0,25% мас. присадки №2	940,1	2,88	132
Мазут +0,25% мас. присадки №3	940,2	2,91	140
Мазут +0,5% мас. присадки №4	939,9	2,93	135
Мазут +0,5% мас. присадки №5	938,3	2,69	128
Мазут М100	900-1100	16,0, не більше	110, не нижче

Таблиця 5.2 – Компонентний склад зразків мастила з присадками

Вміст компонентів, % мас.	Мастило вихідне	Дослідний зразок				
		№ 1	№2	№3	№4	№5
Літійове мастило	100	99	98	97	98	99
Фосфатидний концентрат	–	1	2	3	–	–
Натрію сульфосукцинат	–	–	–	–	2	1

Результати випробувань змащувальних властивостей кожної композиції наведені в таблиці 5.3 [94].

Таблиця 5.3 – Трибологічні характеристики зразків літійового мастила з присадками

Показники якості	Мастило вихідне	Зразок № 1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4	Зразок №5	Норма
Навантаження зварювання, Н	1470	1303	1381	1470	1381	1381	1381, не менш
Критичне навантаження, Н	657	549	657	657	657	657	617, не менш
Діаметр плями зносу, мм	0,8	0,71	0,7	0,38	0,47	0,57	
Водостійкість, бал	1	1	1	3	2	2	0
Стабільність проти окиснення	0,96	3,19	1,53	0,6	1,18	2,33	

Зменшення діаметру плями зносу для зразків мастил із додаванням присадок говорить про здатність створених композицій розділяти пари тертя шляхом утворення антифрикційних плівок вторинних структур на їх поверхні. Даний ефект забезпечує змащувальну дію [94, 132, 133].

Не зважаючи на зменшення навантаження зварювання з 1470 до 1381 Н, показник для більшості зразків залишився у нормативних межах.

Для зразка №1 спостерігається зниження критичного навантаження з 657 до 549 Н і робить композицію з додаванням 1% фосфатидного концентрату

непридатною до використання.

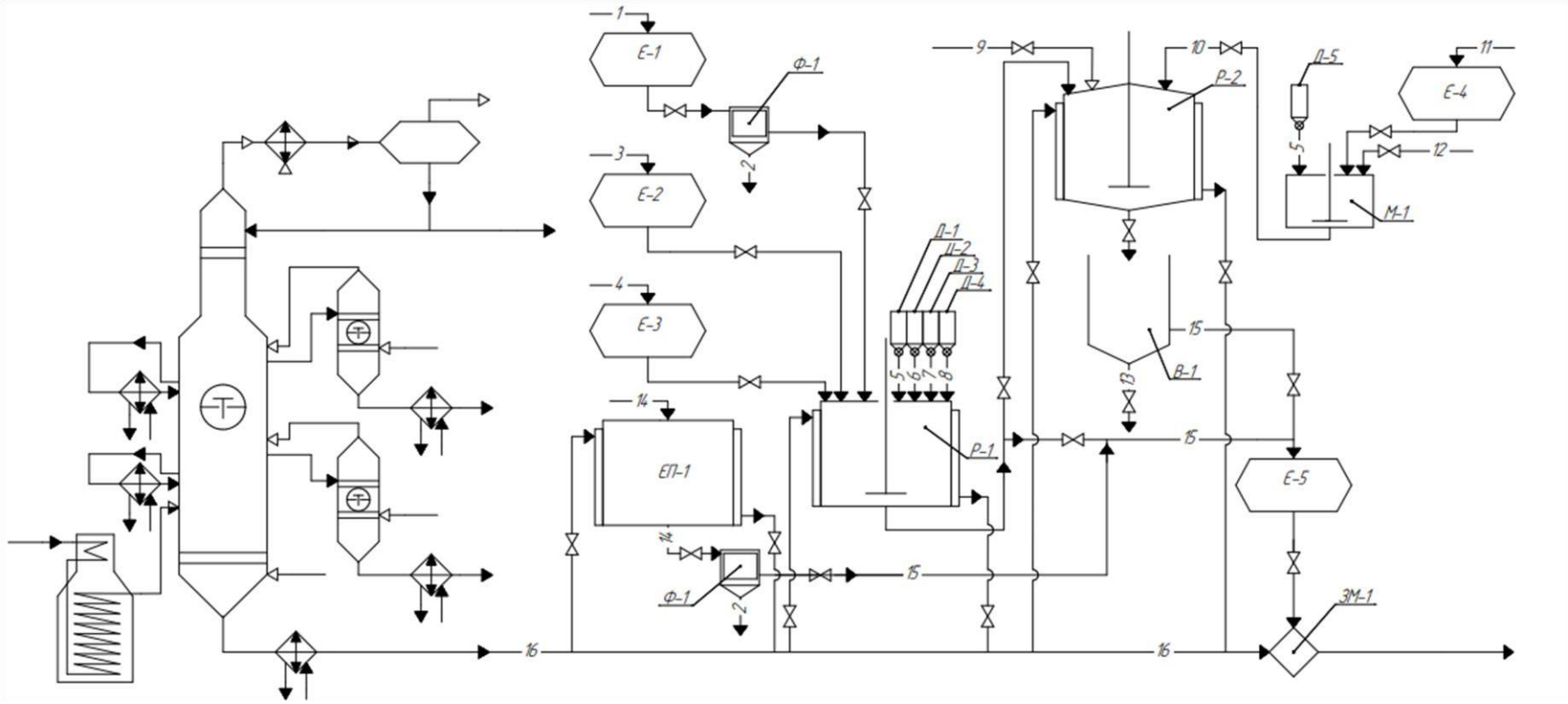
Зменшення водостійкості композицій візуальним оцінюванням за шкалою від 0 (змін немає) до 3 (сильні зміни) пояснюється гідрофільністю полярних частин введених ПАР – сульфо- та ортофосфатних груп. Попадання води в мастило викликає набухання і коагуляцію фосфатидів [94].

Показник стабільності проти окиснення (0,6) для зразка №3, який містить 3% мас. фосфатидного концентрату, виявився кращим порівняно з базовим мастилом (0,96). Інші композиції розроблених присадок дозволять призупинити незворотні процеси окиснення мастил під час зберігання та дасть можливість зменшити прояв корозійних процесів, лако- та нагароутворення [94].

За результатами досліджень створено новітню методику відбору речовин для використання в якості поліфункціональних депресорно-диспергаторних присадок, а також теоретичних та експериментальних основ їх ефективного синтезу та використання в умовах нафтопереробних підприємств.

Основні напрацювання, отримані у результаті виконання досліджень, а саме запропонована методика вибору ефективних поліфункціональних присадок та відпрацьована методика їх синтезу з недорогої рослинної сировини, дають можливість зменшити екологічну навантаженість на навколишнє середовище в регіонах з розвиненою нафтопереробною промисловістю шляхом зменшення кількості утворених асфальто-смоло-парафінових відкладів, які після накопичення на поверхні трубопровідного та резервуарного обладнання потрапляють в шламові відстійники, а також підвищити ефективність роботи насосних установок нафтопереробних заводів.

Впровадження у виробництво розроблених поліфункціональних присадок сприятиме вирішенню зазначених вище проблем, виправленню ситуації на вітчизняному ринку пічного палива та екологічної безпеки держави. Для реалізації даної задачі розроблено блок технологічної схеми синтезу присадок, який доцільно включати до складу установки атмосферної перегонки нафти. (рисунок 5.1).



1 – рослинна олія (ріпакова, соняшникова, рицинова тощо); 2 – домішки; 3 – технічний гліцерин; 4 – ДЕА; 5 – їдкий натр сухий; 6 – гідрохінон сухий; 7 – малеїновий ангідрид сухий; 8 – n-толуолсульфокислота суха; 9 – SO_2; 10 – промивний розчин свіжий; 11 – етанол; 12 – вода; 13 – промивний розчин відпрацьований; 14 – фосфатидний концентрат; 15 – готова до використання присадка; 16 – мазут з блоку атмосферної перегонки нафти; Є1-5 – ємності; ЄП-1 – ємність підігрівна; Ф1-2 – фільтри; Р1-2 – реактори: Д1-5 – дозатори; М-1 – міксер; В-1 – відстійник; ЗМ-1 – змішувач потоковий

Рисунок 5.1 – Технологічна схема установки синтезу присадок, комбінована за блоком атмосферної перегонки нафти

Для синтезу композиції моно- та дигліцеридів жирних кислот (присадка №1) до реактора Р-1 подається технічний гліцерин з ємності Є-2 та їдкий натр з дозатора Д-1 та гідрохінон з дозатора Д-2, компоненти перемішуються механічною мішалкою, після чого додається олія з ємності Є-1, попередньо пропущена через фільтр Ф-1. Синтез протікає згідно методики, описаній в п. 2.3 із збереженням пропорцій реагентів та каталізаторів, підігрів реактора Р-1 здійснюється через обігрівальну сорочку за рахунок тепла мазуту з блоку атмосферної перегонки нафти. Після закінчення синтезу готова присадка подається до ємності Є-5.

Для синтезу композицій на основі діетаноламідів жирних кислот (присадки №2, 3) замість технічного гліцерину з Є-2 до реактора Р-1 подається ДЕА з ємності Є-3, в якості каталізатора додається лише натрію гідроксид з дозатора Д-5. Обігрів реактора Р-1 зменшується шляхом зниження витрати мазуту, який подається до сорочки реактора. Введення додаткового блоку з отримання присадки не впливає на загальну схему технологічного процесу атмосферної перегонки нафти.

Синтез натрію сульфосукцинату на основі моно-та дигліцеридів жирних кислот (присадка №4) відбувається наступним чином: до синтезованої в реакторі Р-1 суміші моно- та дигліцеридів жирних кислот додається малеїновий ангідрид з дозатора Д-3 та n-толуолсульфокислота з дозатора Д-4. Після перемішування в реакторі протягом 4 год реакційна суміш за температури 150°С подається в реактор Р-2, де охолоджується до 120°С, після чого до реактора подається SO2 під тиском 0,2 МПа. Температура в реакторі підтримується за допомогою обігрівальної сорочки. Після закінчення сульфування до реактора подається промивний водно-спиртовий розчин натрію гідроксиду, приготований змішуванням спирту з ємності Є-4, води та натрію гідроксиду з дозатора Д-5 в міксері М-1. Після промивання продуктів реакції лужним розчином суміш з реактора Р-2 подається до відстійника В-1, де відділяється відпрацьований промивний розчин, а готова присадка направляється до ємності Є-5.

У випадку використання в якості присадки фосфатидного концентрату необхідною умовою є його підігрів в ємності ЄП-1 за рахунок горячого мазуту з блоку атмосферної перегонки нафти з наступною фільтрацією у Ф-2. Після чого

підготовлений фосфатидний концентрат подається до ємності Є-5.

Введення будь-якої із синтезованих присадок до мазуту здійснюється через потоковий змішувач ЗМ-1, встановлений на лінії виведення мазуту з блоку атмосферної перегонки нафти.

Додавання розроблених поліфункціональних присадок до товарних пічних та судових палив, які, наразі, неповністю відповідають умовам чинного стандарт, дозволить покращити їх експлуатаційні властивості без істотного збільшення собівартості.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи було вирішено науково-практичну задачу пошуку шляхів стабілізації нафтових дисперсних систем та регулювання їх фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей.

Загальні висновки за результатами дисертаційної роботи:

1. Синтезовано депресорні присадки на основі утилізації відходів олійного виробництва, що містять характерні функціональні групи: моно-, дигліцериди, діетаноламіди жирних кислот, натрію сульфосукцинат, формування яких підтверджено даними ІЧ спектроскопії. Характерною особливістю біосинтезованих присадок є знижене значення параметра розчинності та схильність до адсорбційної взаємодії з дисперсними частками вуглеводневоднів за рахунок підвищеної полярності, що впливає на зміщення фазної рівноваги «тверде тіло-рідина» в нафтовій дисперсній системі в бік рідини та на її стабільність. Експериментально підтверджено, що додавання 0,3 % мас. синтезованої присадки на основі моно- та дигліцеридів жирних кислот забезпечує зниження температури застигання мазуту на 12 $^{\circ}$C, додавання 0,25% мас. присадок на основі діетаноламідів жирних кислот, 0,5% мас. натрію сульфосукцинату та 0,5% мас. фосфатидного концентрату – на 7, 6 та 6 $^{\circ}$C відповідно.

2. Розроблено математичну модель термодинамічних розрахунків двофазної рівноваги в системі «тверда фаза-рідина», яка дозволяє прогнозувати кількісний та якісний склад твердої фази (парафіну) у зразках нафтових дисперсних систем в залежності від температури. Встановлено, що застигання дослідних зразків настає в умовах мінімальної кількості твердої фази 39,8% мас.

3. Порівняння теоретичного та експериментального аналізу кінетики формування кристалічної фази в дослідних зразках нафтових систем показало, що запропонована математична модель дозволяє коректно прогнозувати процес парафіноутворення в нафтопродуктах та оцінювати ефективність депресорної дії присадок. Виявлено закономірності утворення твердої фази в нафтових

дисперсних системах та впливу додавання присадок на цей процес; розроблено методику спектрофотометричного визначення стабільності нафтових дисперсних систем під час зберігання.

4. Встановлено, що для розчинення асфальто-смоло-парафінових відкладів результативними є прямогонні нафтові фракції 110 – 150ºС, 150 – 200ºС та 140 – 243ºС за температури 35 ºС. Доведено, що додавання присадок збільшує ступінь розчинності компонентів АСПВ за рахунок диспергируючої дії (для АСПВп з 0,48 до 0,88 та до 0,75, для АСПВа з 0,45 до 0,61 та 0,67 в результаті застосування в якості присадки натрію сульфосукцинату та до 0,75 у випадку використання фосфатидного концентрату відповідно). Динаміка зміни ступеня розчинення АСПВ носить експоненціальний характер із встановленими константами швидкості процесу.

5. Оцінено вплив присадок рослинного походження на процес флокуляції асфальтенів та зміну розподілу компонентів бінарного розчину (толуол і осадник) асфальтенів в момент втрати ними агрегативної стабільності або на початковій стадії випадання асфальтенів (онсет). Доведено ефективність застосування натрію сульфосукцинату та природних фосфатидів в якості диспергаторів асфальтенів, вуглеводнева частина з одним або двома радикалами жирних кислот різної молекулярної маси і ступеня ненасиченості забезпечує присадкам міцне закріплення на поверхні частинок асфальтенів та створює щільні захисні шари з великою кількістю функціональних груп – амідних, карбоксильних та фосфатидних.

6. На основі проведених експериментальних досліджень зміни густини та в'язкості сумішей нафтопродуктів з різними пропорціями змішування отримано інструмент для технологічного регулювання даних показників залежно від групового складу компонентів: відхилення густини сумішей від адитивно розрахованої в бік більш високих значень свідчить про те, що вплив «неадитивної частки» найважчого компоненту більший, ніж його реальне значення у суміші; відхилення розрахованої за створеною моделлю в’язкості сумішей від адитивно розрахованої в бік більших значень, в свою чергу, вказує на те, що вплив

«неаддитивної частки» менш в'язкого компонента нижчий за його фактичне значення в суміші. Запропоновано спосіб створення оптимальних за реологічними характеристиками рецептур компаундування нафтопродуктів різних типів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Doroshenko V., Titlov, O. Consideration of the Principles for Stabilizing and Increasing Oil Production at the Later Stage of Field Development (on the Example of Ukraine Fields). *Technology Audit and Production Reserves*. 2021. Vol. 2. № 1 (58). P. 44 – 47. doi.org/10.15587/2706-5448.2021.229999

2. Haaland O., Klovning R., Sem T. The Future of the World's Extra Heavy Oil Resources – Competition and Potential. *Heavy Crude and Tar Sands*. Proc. of 7th UNITAR International Conference. Beijing. 1998. P. 8 – 26.

3. Пилипів Л.Д. Особливості будови твердих вуглеводнів та їх вплив на рух нафти трубопроводами. *Нафтогазова енергетика*. 2013. № 1 (19). С.60 – 67.

4. Роєнко К.В., Тертишна О.В., Чернишов А.А., Калініченко О.О., Сніжко Л.О. Прогнозування складу асфальтосмолопарафінових відкладень під час зберігання нафти в резервуарах. *Нафтогазова галузь України*. 2014. № 2 С. 24 – 28.

5. Hammami A., Raines M. A. Paraffin Deposition From Crude Oils: Comparison of Laboratory Results With Field Data. *SPE Journal*. 1999. № 4 (01). P. 9 – 18. https://doi.org/10.2118/54021-PA

6. Reistle, C. E Jr., Blade O.C. Paraffin and congealing-oil problems. Washington: U.S. G.P.O, 1932. 178 P.

7. Ni G., Wang Z., Yang H., Li J., Zhao X., Liu Y. Characterisation of Paraffin Crystals Aggregation Behaviour in Shearing Fields Using Fractal Dimensional Analysis. *SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. Proc. Of Conference. Bali. 2019. P. 1 – 11. https://doi.org/10.2118/196444-MS

8. Walas, S. M. Phase equilibria in chemical engineering. London: Butterworth-Heinemann, 2013. 671 P.

9. Ortega-Rodriguez A., Cruz S.A., Gil-Villegas A., Guevara-Rodríguez F., Lira-Galeana C. Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene-

Resin Mixtures. *Energy & Fuels*. 2003. Vol. 17. № 4. P. 1100 – 1108. https://doi.org/10.1021/ef030005s

10. Pedersen K.S., Skovborg P., Ronningsen H. P. Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling. *Energy and Fuels*. 1991. Vol. 5. № 6. P. 924 – 932. https://doi.org/10.1021/ef00030a022

11. Ghanaei E., Esmaeilzadeh F., Kaljahi J. F. New Multi-Solid Thermodynamic Model for the Prediction of Wax Formation. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2007. № 29. P. 129 – 134. https://doi.org/10.5281/zenodo.1334536

12. Yang F., Zhao Y., Sjöblom J., Li C., Paso K. G. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: A critical review. *Journal of Dispersion Science and Technology.* 2015. №. 36 (2). P. 213 – 225. https://doi.org/10.1080/01932691.2014.901917

13. Naiya T. K., Banerjee S., Kumar R., Mandal A. Heavy crude oil rheology improvement using naturally extracted surfactant. *SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition*. Proc. Of Conference. Mumbai. 2015. P 1 – 17. doi.org/10.2118/178133-MS

14 . El Mehbad, N. Efficiency of n-decyl-n-benzyl-n-methylglycine and n-dodecyl-n-benzyl-n-methylglycine surfactants for flow improvers and pour point depressants. *Journal of Molecular Liquids.* 2017. № 229. P. 609 – 613. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.075

15. Ridzuan N., Adam F., Yaacob Z. Effects of shear rate and inhibitors on wax deposition of malaysian crude oil. *Oriental Journal of Chemistry*. 2015. № 31 (4). P. 1999 – 2004. http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310417

16. Santos F. D., Sad C. M. S. Bassane J. F. P., Neto D. M. C., Filgueiras P. R., da Silva M., Silva S. R. C., Castro E. V. R., Romão W., Pereira L. B., Lacerda Jr. V. Improvement on Pour Point of Heavy Oils by Adding Organic Solvents. *Revista Virtual de Química*. 2018. № 9 (6). P. 2404 – 2413.

17. Sahai M., Singh R. K., Kukrety A., Kumar A., Ray S. S., Chhibber V. K., Kumar S. Application of triazine-based gemini surfactants as viscosity reducing agents of tar sand derived bituminous crude. *Energy and Fuels*. 2018. № 32 (3). P. 3031 –

3038. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03596

18. Ahmed S. M., Khidr T. T., Ismail D. A. Effect of gemini surfactant additives on pour point depressant of crude oil. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2017. № 39 (8). P. 1160 – 1164. https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1385483

19. El-Sheshtawy H. S., Khidr T. T. Some biosurfactants used as pour point depressant for waxy egyptian crude oil. *Petroleum Science and Technology*. 2016. № 34 (16). P. 1475 – 1482. https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1204317

20. Chen G., Bai Y., Zhang J., Yuan W., Song H., Jeje A. Synthesis of new flow improvers from canola oil and application to waxy crude oil. *Petroleum Science and Technology*. 2016. № 34 (14). P. 1285 – 1290. https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1198804

21. Wang, L.J., Wang, W. Paraffin Depositing Mechanism and Prediction Methods of Paraffin Removal Cycle. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 675 – 677. P. 1512 – 1516. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.675-677.1512

22. El-Dalatony M., Jeon B.-H., Salama E.-S., Eraky M., Kim W., Wang J., Ahn T. Occurrence and Characterization of Paraffin Wax Formed in Developing Wells and Pipelines. *Energies*. 2019. № 12 (6). P. 967 – 990. https://doi.org/10.3390/en12060967

23. Chi Y., Yang J., Sarica C., Daraboina N. A Critical Review of Controlling Paraffin Deposition in Production Lines using Chemicals. *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33. № 4. P. 2797 – 2809. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00316

24. Rashid Z., Wilfred C.D., Gnanasundaram N., Arunagiri A., Murugesan T., Screening of ionic liquids as green oilfield solvents for the potential removal of asphaltene from simulated oil: COSMO-RS model approach. *Journal of Molecular Liquids* . 2018. Vol. 255. P. 492 – 503. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.023

25. Hammami A., Ratulowski J., Coutinho J. A. P. Cloud Points: Can We Measure or Model Them? *Petroleum Science and Technology*. 2003. Vol. 21. Issue 3 – 4. P. 345 – 358. https://doi.org/10.1081/LFT-120018524

26. Visintin R. F. G., Lapasin R., Vignati E., D'Antona P., Lockhart T. P. Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels. *Langmuir*. 2005. Vol. 21. Issue 14. P. 6240 – 6249. https://doi.org/10.1021/la050705k

27. Vakhshouri A.R. Paraffin as Phase Change Material. *Paraffin – an Overview* / edited by Soliman F.S. London, 2020. P. 57 – 79. https://doi.org10.5772/intechopen.90487

28. Ahmadi M., Chen Z. Challenges and future of chemical assisted heavy oil recovery processes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019. Vol. 275. P. 1 – 97. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102081

29. Ren Y., Chen Z., Du H., Fang L., Zhang X. Preparation and Evaluation of Modified Ethylene–Vinyl Acetate Copolymer as Pour Point Depressant and Flow Improver for Jianghan Crude Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. Issue 39. P. 11161 – 11166. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02929

30. Kwon E. H., Go K. S., Nho N.-S., Kim K. H. Effect of alkyl chain length of ionic surfactants on selective removal of asphaltene from oil sand bitumen. *Energy & Fuels*. 2018. Vol. 32. Issue 9. P. 9304 – 9313. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01933

31 . Atta A. M., Abdullah M. M. S., Al-Lohedan H. A., Ezzat A. O. Demulsification of heavy crude oil using new nonionic cardanol surfactants. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 252. P. 311 – 320. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.154

32. Balestrin L. B. da S., Francisco R. D., Bertran C. A., Cardoso M. B., Loh, W. Direct Assessment of Inhibitor and Solvent Effects on the Deposition Mechanism of Asphaltenes in a Brazilian Crude Oil. *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33. Issue 6. P. 4748 – 4757. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00043

33. Chen C., Guo J., An N., Pan Y., Li Y., Jiang Q. Study of asphaltene dispersion and removal for high-asphaltene oil wells. *Petroleum Science*. 2012. Vol. 9. P. 551 – 557. https//doi.org/10.1007/s12182-012-0242-5

34. Marcano F., Moura L.G., Cardoso F.M., Rosa P.T. Evaluation of the Chemical Additive Effect on Asphaltene Aggregation in Dead Oils: A Comparative Study between Ultraviolet–Visible and Near-Infrared-Laser Light Scattering Techniques. *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29. Issue 5. P. 2813 – 2822. https://doi.org/10.1021/ef502071t

35. Al-Sahhaf T.A., Fahim M.A., Elkilani A.S. Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants. *Fluid Phase Equilibria*. 2002. Vol. 194. P. 1045 – 1057. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00702-6

36. Тертишна. О.В., Замікула К.О., Поліщук В.В., Сухий К.М. Синтез і випробування присадок рослинного походження. *Питання хімії та хімічної технології*. 2022. № 3. С. 83 – 91. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-142-3-83-91

37. Tertyshna O.V., Zamikula K.O., Sukhyy K.M., Toropin M.V., Burmistrov K.S. Kinetics of dissolution of asphalt-resin-paraffin deposits when adding dispersing agents. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2022. №4. P. 84 – 91. https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-143-4-84-91

38. Bozell J. J., Petersen G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry*. 2010. Vol. 12. Issue 4. P. 539 – 554. https://doi.org/10.1039/B922014C

39. El-Araby R., Abdelkader E., El Diwani G., Hawash S. I. Bio-aviation fuel via catalytic hydrocracking of waste cooking oils. *Bulletin of the National Research Centre*. 2020. Vol. 44. Issue 1. P. 1 – 9. https://doi.org/10.1186/s42269-020-00425-6

40. Islam M. R., Chhetri A. B., Khan M. M. The Greening of Petroleum Operations. New Jersey: Wiley, 2010. 859 p.

41. Rocha Jr. L. C., Ferreira M. S., da Silva R. A. C. Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils Using New Oil Soluble Amphiphiles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2006. Vol. 51. P. 26 – 36. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.11.006

42. Mohamadshahi N., Nazar A. R. S. Experimental Evaluation of the Inhibitors Performance on the Kinetics of Asphaltene Flocculation. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2013. Vol. 34. P. 590–595. https://doi.org/10.1080/01932691.2012.681608

43. Moreira L. F. B., Lucas E. F., Gonzalez G. Stabilization of Asphaltenes by

Phenolic Compounds Extracted from Cashew-Nut Shell Liquid. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 73. P. 29–34. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990705)73:1%3C29::AID-APP3%3E3.0.CO;2-O

44. Moreira L. F. B., Gonzalez G., Lucas E. F. Estudo da Interatividade entre Macromoleculas Asfaltenicas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol. *Polimeros*. 1998. Vol. 8.№ 3. P. 46 – 54. https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000300007

45. Al-Dawery S. K., Al-Shereiqi S.K. Waste bio materials based viscosity reduction and rheological properties of crude oil. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2019. Vol. 9 P. 2109-2121. https://doi.org/10.1007/s13202-019-0612-2

46. Gonzalez-Davila V., Ledesma-Fosados L. I., Suarez-Dominguez E. J. Reduction of Carbon Dioxide Emissions from Heavy Crude Oil by Adding a Viscosity Bioreductor. *SPE WVPS Second South American Oil and Gas Congress*. Proc. Of Conference. Porlamar. 2013. P. 22 – 25.

47. Wang J., Hao Y., Zhu B., Han T., Li Z., Zhang J. Crystalline Behavior of Paraffin Wax. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2022 Vol. 126. Issue 4. P. 985 – 995. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c10000

48. Замікула К.О., Тертишна О.В. Вплив присадок рослинного походження на низькотемпературні властивості палива. *Хімія та сучасні технології* : зб. матеріалів доп. учасн. X Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2021. Т. II. С. 77 – 81.

49. Ostlund J.-A., Nyden M., Fogler H. S. Functional Groups in Fractionated Asphaltenes and the Adsorption of Amphiphilic Molecules. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004. Vol. 234. P. 95 – 102. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.12.013

50. Chavez-Miyauchi T. E., Zamudio-Rivera L. S., Barba-Lopez V. Aromatic Polyisobutylene Succinimides as Viscosity Reducers with Asphaltene Dispersion Capability for Heavy and Extra-Heavy Crude Oils. *Energy & Fuels*. 2013. Vol. 27. P. 1994 − 2001. https://doi.org/10.1021/ef301748n

51. Juyal P., Merino-Garcia D., Andersen S.I. Effect on molecular interactions of

chemical alteration of petroleum asphaltenes. I. *Energy & Fuels.* 2005. Vol. 19. Issue 4. P. 1272 – 1281. https://doi.org/10.1021/ef050012b

52. Inhibition of asphaltene deposition in crude oil production systems: pat. 6,313,367 US : Int Cl. C10G 3/00 № 09/431,206 ; filed. 25.01.2000 ; date of patent. 06.11.2001

53. Argillier J-F., Barre L., Brucy F., Dournaux J. L., Henaut I., Bouchard, R. Influence of Asphaltenes Content and Dilution on Heavy Oil Rheology. *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*. Proc. Of Conference. Porlamar. 2001. P. 1 – 8. https://doi.org/10.2118/69711-MS

54. Souas F., Safri A., Benmounah A. A review on the rheology of heavy crude oil for pipeline transportation. *Petroleum Research*. 2020. Vol. 8. Issue 2. P. 116 – 136. https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2020.11.001

55. Henaut I., Barre L., Argillier J-F. Brucy F., Rouchard R. Rheological and Structural Properties of Heavy Crude Oils in Relation With Their Asphaltenes Content. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Proc. Of Conference. Houston. 2001. P. 1 – 6. https://doi.org/10.2118/65020-MS

56. Argillier J.-F., Coustet C., Henaut I. Heavy Oil Rheology as a Function of Asphaltene and Resin Content and Temperature. *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium and International Horizontal Well Technology Conference*. Calgary. 2002. P. 1 – 6. https://doi.org/10.2118/79496-MS

57. Chang C.-L., Fogler H. S. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. *Langmuir*. 1994. Vol. 10. P. 1749 – 1757. https://doi.org/10.1021/la00018a022

58. Da Silva J. A. C., Habert A. C., Freire D. M. G. A potential biodegradable lubricant from castor biodiesel esters. *Lubrication Science.* 2012. Vol. 25 Issue 1. P. 53 – 61. https://doi.org/10.1002/ls.1205

59. Hazar, H., Aydin, H. Performance and emission evaluation of a CI engine fueled with preheated raw rapeseed oil (RRO) – diesel blends. *Applied Energy*. 2010. Vol. 87. Issue 3. P. 786 – 790. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.05.021

60 . Viscosity reduction process for hydrocarbon production: pat. WO

2010/059874 : Int Cl. C09K 8/60 № PCT/US2009/065215 ; filed. 19.11.2009 ; date of patent. 27.05.2010.

61. Viscosity modification of heavy hydrocarbons: pat. WO 2004092310 : Int Cl. C10M № PCT/US2004/010550 ; filed. 06.04.2004 ; date of patent. 28.10.2004.

62. Compound for reducing forces of molecular attraction that are present in heavy and extra-heavy hydrocarbons of problematic fluidity : pat. WO 2012118362 : Int Cl. C10L 1/18, C11C 3/00 № PCT/MX2011/000037 ; filed. 02.03.2011 ; date of patent. 07.09.2012.

63. Viscosity modification of heavy hydrocarbons : pat. 7,252,755 US : Int Cl. C10L 1/00, C10C 3/00 № 10/409,697 ; filed. 07.04.2003 ; date of patent. 07.08.2007.

64. Recovery composition and method : pat. 7,312,184 US : Int Cl. C09K 8/60, B09C 1/00 № 10/865,075 ; filed. 09.06.2004 ; date of patent. 25.12.2007.

65. Johnson, D. W. The Tribology and Chemistry of Phosphorus-Containing Lubricant Additives. *Advances in Tribology /* edited by Darji P.H. Rijeka, 2016. P. 175 – 195. https://doi.org10.5772/63654

66. Furlong O., Gao F., Kotvis P., Tysoe W. T. Understanding the tribological chemistry of chlorine-, sulfur- and phosphorus-containing additives. *Tribology International*. 2007. Vol. 40 Issue 5. P. 699 – 708. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.05.011

67. Ding H., Yang X., Xu L., Li M., Li S., Zhang S., Xia J. Analysis and comparison of tribological performance of fatty acid-based lubricant additives with phosphorus and sulfur. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2020. Vol. 5. Issue 2. P. 134 – 142. https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.04.007

68. Drabik J., Trzos, M. Modelling relation between oxidation resistance and tribological properties of non-toxic lubricants with the use of artificial neural networks. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012 Vol. 109 Issue 2. P. 521 – 527. https://doi.org/10.1007/s10973-011-2176-3

69. García-Zapateiro L. A., Valencia C., Franco J. M. Formulation of lubricating greases from renewable basestocks and thickener agents: A rheological approach. *Industrial Crops and Products*. 2014 Vol. 54 P. 115 – 121.

https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.020

70. Salomonsson L., Stang G., Zhmud B. Oil/Thickener Interactions and Rheology of Lubricating Greases. *Tribology Transactions.* 2007 Vol. 50. Issue 3. P. 302 – 309. https://doi.org/10.1080/10402000701413471

71. Topilnytskyy P., Yarmola T., Romanchuk V., Kucinska-Lipka J. Peculiarities of dewatering technology for heavy high-viscosity crude oils of eastern region of Ukraine *Chem. Chem. Technol*. 2021. Vol. 15. № 3. P. 423 – 431. https://doi.org/10.23939/chcht15.03.423

72. Tertyshna O., Zamikula K., Tertyshny O., Zinchenko O., Topilnytskyi P. Phase equilibrium of petroleum dispersion systems in terms of thermodynamics and kinetics. *Chem. Chem. Technol.* 2021. Vol. 15. № 1. P. 132 – 141. https://doi.org/10.23939/chcht15.01.132

73 . Topilnytskyy P., Romanchuk V., Yarmola T., Stebelska H. Study on rheological properties of extra-heavy crude oil from fields of Ukraine *Chem. Chem. Technol.* 2020. Vol. 14. № 3. P. 412 – 419. https://doi.org/10.23939/chcht14.03.412

74. Tertyshna O., Martynenko V., Zamikula K., Topilnytskyy P., Holych Y. Forming of crude oil mixtures with increased yield of target fractions. *Chem. Chem. Technol.* 2017. Vol. 11. № 3. P. 383 – 386. https://doi.org/10.23939/chcht11.03.383

75. Centeno G., Sánchez-Reyna G., Ancheyta J., Muñoz A. D., CardonaN. Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends. *Fuel*. 2011. № 90. P. 3561 – 3570. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.028

76. Arrhenius S.A. Uber die Dissociation der in Wasser gelosten Stoffe. *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 1887 № 1. P. 631 – 648. https://doi.org/10.1515/zpch-1887-0164

77. Bratychak M., Zemke V., Chopyk N. The features and tribological behaviour of high-viscosity polyolefine compositions depending on their content. *Chem. Chem. Technol*. 2021. Vol. 15. № 4. P. 486 – 492. https://doi.org/10.23939/chcht15.04.486

78. Bingham E.C. The viscosity of binary mixtures. // J. Phys. Chem. 1914. №18. P.157–165. https://doi.org/10.1021/j150146a005

79. Kendall J., Monroe K. The viscosity of liquids II. The viscosity-composition curve for ideal liquid mixtures. *Journal of the American Chemical Society*. 1917. № 9. P. 1787 – 1802. https://doi.org/10.1021/ja02254a001

80. Miadonye A. Latour N., Puttagunta V.R. A correlation for viscosity and solvent mass fraction of bitumen-diluent mixtures. *Petroleum Science and Technology*. 2000. № 18. P. 1 – 14. https://doi.org/10.1080/10916460008949828

81. Ishikawa T. The viscosity of ideal solutions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1958. № 31. P. 791 – 796. https://doi.org/10.1246/bcsj.31.791

82. Mehrotra A. K. Development of mixing rules for predicting the viscosity of bitumen and its fractions blended with toluene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1990. № 68. P. 839 – 848. https://doi.org/10.1002/cjce.5450680515

83. Mehrotra A. K. A Generalized viscosity equation for pure heavy hydrocarbons. / *Industrial & engineering chemistry research*. 1991. № 30. P. 420 – 427. https://doi.org/10.1021/ie00050a021

84. Baled H.O., Gamwo I.K., Enick R.M., McHugh M.A. Viscosity models for pure hydrocarbons at extreme conditions: A review and comparative study. *Fuel*. 2018. № 218. P. 89 – 111. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.002

85. Mago A.L. Adequate description of heavy oil viscosities and a method to assess optimal steam cyclic periods for thermal reservoir simulation. PhD thesis. A&D University of Texas, 2006, 69 p.

86 . Замікула К.О., Тертишна О.В. Прогнозування термодинамічної стабільності нафтових дисперсних систем. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. I Міжнар. наук.-практ. конф. Харків : ХНУВС, 2020. С. 108 – 109.

87. Кучерук І.М., Горбачук І.Т., Луцик П.П. Загальний курс фізики: Навч. Посібник для студентів вищих техн. і пед. закладів освіти. Т. 1: Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. К. : Техніка, 1999. 536 с.

88. Won K.W. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures *Fluid Phase Equilibria*. 1986 № 30. P. 265 – 279. https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)80061-9

89. Won K.W. Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures *Fluid Phase Equilibria*. 1989. № 13. P. 377 – 396. https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80104-9

90. Murgich J., Merino-Garcia D., Andersen S.I., del Rio J.M., Lira-Galeana C. Molecular Mechanics and Microcalorimetric Investigations of the Effects of Molecular Water on the Aggregation of Asphaltenes in Solutions. *Langmuir*. 2002. Vol. 18. № 23. P. 9080 – 9086. https://doi.org/10.1021/la025882p

91. Chung T.-H. Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition.* Proc. of 67th Conference Washington. 1992. P. 869 – 878. https://doi.org/10.2118/24851-MS

92. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Хіміко-технологічні аспекти комплексної переробки технічних рослинних олив в нові екологічно-безпечні продукти. *Питання хімії та хімічної технології*. 2008. № 1. С. 141 – 144.

93. Тертишна О.В., Тертишний О.О., Замікула К.О. Синтез і випробування присадок рослинного походження до важких нафтопродуктів. *Інноваційні технології в науці та освіті. Європейський досвід* : зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. конф. Дніпро-Гельсінкі : ПП Крос Принт, 2021. С. 266 – 271.

94 . Тертишна О.В., Замікула К.О., Тертишний О.О. Вибір, синтез і випробування протизадирних присадок рослинного походження. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. V Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2022. С. 81 – 84.

95. Schneider, M. Phospholipids. In Lipid technologies and applications (pp. 51-78). *Lipid Technologies and Applications.* / edited by Padley F.B. New York, 2018. P. 51 – 78. https://doi.org/10.1201/9780203748848

96. Miller-Chou B.A., Koenig J.L. A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science*. 2003. Vol. 28. № 8. P. 1223 – 1270. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00045-5

97 . ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. Межосударственный стандарт. Утвержден и введен в

действие Приказом ГП «УкрНИУЦ» от 27.03.1998 № 219.

98. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучетси и застывания. Государственный стандарт Союза ССР. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 13.05.1991 № 4.

99. ДСТУ ГОСТ 8.599:2016 Метрологія. Густина світлих нафтопродуктів. Таблиці перерахунку густини до 15 °С та 20 °С і до умов вимірювання об'єму (ГОСТ 8.599-2010, IDT). Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 02.08.2016 № 223.

100. ДСТУ ГОСТ 26378.3:2019 Нафтопродукти відпрацьовані. Метод визначення умовної в'язкості (ГОСТ 26378.3-2015, IDT). Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 30.05.2019 № 134.

101. ДСТУ ГОСТ 4333:2018 Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тиглі (ГОСТ 4333-2014, IDT; ISO 2592:2000, MOD). Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 21.09.2018 № 332.

102. Zougari M.I., Sopkow T. Introduction to Crude Oil Wax Crystallization Kinetics: Process Modeling. *Industrial & engineering chemistry research*. 2007. Vol. 46. № 4. 1360 – 1368. https://doi.org/10.1021/ie061002g

103. Tertyshna O., Royenko K., Martynenko V., Smesova V., Gyrenko A., Topilnytskyy P. The Utilization of Asphalt-Resin-Paraffin Deposits as a Component of Raw Material for Visbreaking. *Chem. Chem. Technol*. 2016. Vol. 10. № 3. P. 361 – 366. https://doi.org/10.23939/chcht10.03.361

104. Тертишна О.В. Розвиток наукових основ ресурсозберігаючої технології переробки нафти: дис. … д-ра. техн. наук: 05.17.07 / Національна металургійна академія України. Дніпро, 2021. 352 с.

105. Safieva J.O., Likhatsky V.V., Filatov V.M., Syunyaev R.Z. Composition of asphaltene solvate shell at precipitation onset conditions and estimation of average

aggregate sizes in model oils. *Energy&Fuels*. 2010. Vol. 24. Issue 4. P. 2266 – 2274. https://doi.org/10.1021/ef900901w

106. Tertyshnay E.V., Martynenko V.O., Gyrenko A.A., Tertyshnyi O.A., Zamikula K.A. The influence of an additive of vegetable origin on the aggregative stability of oil. *SOCAR Proceedings*. 2018. № 1. P. 52 – 58.

107. Tertyshna O., Zamikula K., Tertyshnyi O., Polishchuk V. Kinetiks of dissolution of the oil deposits. *Problems of chemmotology* / monograph. edited by Boichenko S. et al.: Springer Nature Switzerland AG, 2022. P. 247 – 266.

108. Графітне мастило з наповнювачем відходів нафтопереробки : пат. 116077 Україна : МПК C10M 159/12, C10M 161/00, C10M 167/00. № a201703671 заявл. 14.04.17, опубл.25.01.18, Бюл. № 2.

109. Кальцієве мастило з додаванням відходів нафтопереробки : пат. 117417 Україна : МПК C10M 159/12, C10M 161/00. № a201703680 заявл. 14.04.17, опубл. 25.07.18, Бюл. № 14.

110. Frank-Kamenetskii D.A. Diffusion and heat exchange in chemical kinetics. New Jersey: Princeton university press, 2015, 369 p.

111. Brezonik, Patrick L. Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems. New York: Routledge, 2018, 784 p. https://doi.org/10.1201/9781315139135

112. ДСТУ ГОСТ 33-2003 Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в`язкості і розрахунок динамічної в`язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT). Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 22.01.2003 № 12.

113. Кабат О.С. Науково-технічні основи технології виготовлення термостійких полімерних композиційних матеріалів триботехнічного призначення: дис. … д-ра. техн. наук: 05.17.06 / Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет». Дніпро, 2021. 350 с.

114. Братичак М.М., Гунька В.М. Хімія нафти і газу. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2020, 448с.

115. Замікула К., Тертишна О. Моделювання зміни в'язкості нафтової сировини при змішуванні. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. XI Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2022. С. 25 – 28.

116. Zamikula K., Tertyshna O., Tertyshnyi O., Topilnytskyi P. Simulation of change in density and viscosity of crude oil when mixing. *Chemistry and chemical technology*. 2022. Vol. 16. № 3. P. 469 – 474. https://doi.org/10.23939/chcht16.03.469

117. А. с. 90781 Україна. Комп'ютерна програма «Комп'ютерна програма «Визначення впливу депресорної присадки на температуру застигання нафтової сировини» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний. реєстр. 16.07.19, Бюл. № 53.

118. Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В. Математичне моделювання фазного стану нафтових дисперсних систем. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. II Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2019. С. 75 – 76.

119. ДСТУ 4058-2001 Паливо нафтове. Мазут. Технічні умови. Зміна № 2. Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 22.06.2015 № 61.

120. Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В., Соколова Л.О. Дослідження кінетики утворення кристалів парафіну в мазуті. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. III Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2020. С. 54 – 57.

121. Замікула К.О., Тертишна О.В. Аналіз структурно-групового складу присадок рослинного походження. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. III Міжнар. наук.-практ. конф. Харків : ХНУВС, 2022. С. 145 – 148.

122. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., Bryce D. L. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 8th Edition. New Jersey: Wiley, 2014, 546 p.

123 . Тертишна, О.В., Роєнко К.В., Мартиненко В.О., Сніжко Л.О. Використання асфальтосмолопарафінових відкладень як додатків до нафтових дорожніх бітумів. *Нафтогазова галузь України.* 2015. № 3. С.33 – 35.

124. Noll, L. Treating paraffin deposits in producing oil wells. Topical Report. National Inst. for Petroleum and Energy Research, Bartlesville, OK. 1992. 46 p. https://doi.org/10.2172/10114361

125. Cimino R., Correra S., Del Bianco A., Lockhart T. P. Solubility and Phase Behavior of Asphaltenes in Hydrocarbon Media. *Asphaltenes*. / edited by Sheu E.Y., Mullins O.C. Boston, 1995. P. 97 – 130. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9293-5_3

126. Garreto M. S. E., Mansur C. R. E., Lucas E. F. A model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil. *Fuel*. 2013. Vol. 113. P. 318 – 322. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.097

127. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: підручник для студ. вищ. навч. закл. Вид. 3-тє. Вінниця: Нова Книга, 2014. 496 с.

128. ГОСТ 23652-79 Масла трансмісійні. Технічні умови. Зі Змінами (1-VI-81), (2-VII-82), (3-VII-83), (4-V-84), (5-IV-88), (6-XI-89), (7-IX-92), (8-ІПС1-2002). Государственный стандарт Союза ССР. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25.05.1979 № 1868.

129. А. с. 111554 Україна. Комп'ютерна програма «Розрахування густини та в’язкості сумішевих палив з урахуванням групового складу» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний. реєстр. 02.02.22, Бюл. № 69.

130 . Кононюк А.Е. Основы научных исследований (общая теория эксперимента) К.3: монография. Освіта України: Київ, 2011. 456 с.

131. Brown L.J. General blending models for mixture experiments: design and analysis. PhD thesis. University of Manchester, 2014, 144p.

132. Aulin V., Lysenko S., Hrynkiv A. Theoretical justification of the influence of change of dilaton and compression bonds of atoms of materials of machine parts on their tribological effect. *Problems of Tribology.* 2021. Vol. 26. № 2/100 P. 71 – 78.

133 . Аулін В. В., Лисенко С. В., Гриньків А. В. Вплив процесів, що відбуваються в рухомих спряженнях деталей транспортних машин під дією компонентів геомодифікатора, на ефективність триботехнологій припрацювання і відновлення. *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки : зб. наук. пр.* Вип. 3 (34). С. 250 – 265.

ДОДАТОК А Список публікацій за темою дисертації

1. Тертишна О., Замікула К., Мартиненко В. Формування нафтових сумішей з метою підвищення виходу цільових фракцій *Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів*: монографія. Київ: Центр учбової літератури, 2017. С. 116 – 119.

2. Tertyshna O., Martynenko V., Zamikula K., Topilnytskyy P. Forming of crude oil mixtures with increased yield of target fractions. *Chemistry&Chemical Technology*. 2017. Vol. 11. № 3. P. 383 – 386.

3. Tertyshnay E.V., Martynenko V.O., Gyrenko A.A., Tertyshnyi O.A., Zamikula K.A. The influence of an additive of vegetable origin on the aggregative stability of oil. *SOCAR Proceedings*. 2018. № 1. P. 52 – 58.

4. Замікула К., Тртишна О., Тертишний О. Агрегація асфальтенів у нафтових дисперсних системах. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. IX Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. С. 114 – 117.

5. Замікула К., Тертишна О. Підготовка нафти до транспортування і зберігання з використанням методів математичного моделювання. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. IX Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. С. 87 – 90.

6. А. с. 81635 Україна. Комп'ютерна програма «Визначення порядку змішування та кількісного співвідношення компонентів нафтових сумішей для збільшення виходу цільових фракцій в процесах нафтопереробки» («Комп'ютерна програма формування оптимальних нафтових сумішей») / О.В. Тертишна, К.О. Замікула. реєстр. 21.09.18, Бюл. № 50.

7. Tertyshna O., Zamikula K., Tertyshnyi O. The problems of formation of asphalt-resin-paraffin deposits. Prevention and utilization *Selected aspects of providing the*

chemmotological reliability of the engineering: monograph. Kyiv-Paris: Center for Educational Literature, 2019. P. 5 – 20.

8. Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В. Математичне моделювання фазного стану нафтових дисперсних систем. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. ІІ Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2019. С. 75 – 76.

9. Білокрилова Е.Є., Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В. Депресорно-диспергаторна присадка з відновлюваної сировини. *Хімія та сучасні технології :* зб. матеріалів доп. учасн. ІХ Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2019. Т. ІІ. С. 40 – 41.

10. Очерідник П.М., Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В. Регулювання стабільності нафтових дисперсних систем присадками рослинного походження. *Хімія та сучасні технології :* зб. матеріалів доп. учасн. ІХ Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2019. Т. ІІ. С. 51 – 52.

11. Замікула К.О., Тертишна О.В., Тертишний О.О. Стабілізація нафтових дисперсних систем рослинними присадками. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. ІІ Всеукр. наук.-практ. конф. Кременчук : ПП Щербатих О.В., 2019. С. 102 – 104.

12. А. с. 90781 Україна. Комп'ютерна програма «Комп'ютерна програма «Визначення впливу депресорної присадки на температуру застигання нафтової сировини» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний. реєстр. 16.07.19, Бюл. № 53.

13. Замікула К.О., Тертишний О.О., Тертишна О.В., Соколова Л.О. Дослідження кінетики утворення кристалів парафіну в мазуті. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. ІІІ Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2020. С. 54 – 57.

14. Замікула К.О., Тертишна О.В. Прогнозування термодинамічної стабільності нафтових дисперсних систем. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. І Міжнар. наук.-практ. конф. Харків : ХНУВС, 2020. С. 108 – 109.

15. Тертишна О., Замікула К., Тертишний О., Соколова Л. Визначення коефіцієнта флокуляції нафтових та модельних сумішей. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. X Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2020. С. 19 – 22.

16. Замікула К., Тертишна О., Тертишний О., Зінченко О. Вплив структурно-групового складу компонентів на густину палив при зміщуванні. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. X Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2020. С. 45 – 48.

17. А. с. 99020 Україна. Комп'ютерна програма «Розрахунки густини суміші палив з урахуванням її групового складу» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний. реєстр. 13.08.20, Бюл. № 60.

18. Tertyshna. O., Zamikula K., Tertyshnyi O., Zinchenko O., Topilnytskyi P. Phase equilibrium of petroleum dispersion systems in terms of thermodynamics and kinetics. *Chemistry and chemical technology.* 2021. Vol. 15. № 1. P. 132 – 141.

19. Тертишна О.В., Замікула К.О., Тертишний О.О. Прогнозування зміни в’язкості нафтової сировини та нафтопродуктів при змішуванні. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2021. С. 80 – 83.

20. Замікула К., Тертишна О. Математична модель визначення зміни густини та в’язкості нафти та нафтопродуктів при змішуванні. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. II Міжнар. наук.-практ. конф. Харків : ХНУВС, 2021. С. 116 – 118.

21. Замікула К.О., Тертишна О.В. Вплив присадок рослинного походження на низькотемпературні властивості палива. *Хімія та сучасні технології :* зб. матеріалів доп. учасн. X Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2021. Т. II. С. 77 – 81.

22. Тертишна О.В., Тертишний О.О., Замікула К.О. Синтез і випробування присадок рослинного походження до важких нафтопродуктів. *Інноваційні*

технології в науці та освіті. Європейський досвід : зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. конф. Дніпро–Гельсінкі : ПП Крос Принт, 2021. С. 266 – 271.

23. А. с. 111554 Україна. Комп'ютерна програма «Розрахування густини та в'язкості сумішевих палив з урахуванням групового складу» / О.В. Тертишна, К.О. Замікула, О.О. Тертишний. реєстр. 02.02.22, Бюл. № 69.

24. Тертишна О.В., Замікула К.О., Тертишний О.О. Вибір, синтез і випробування протизадирних присадок рослинного походження. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. V Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2022. С. 81 – 84.

25. Замікула К.О., Тертишна О.В. Аналіз структурно-групового складу присадок рослинного походження. *Авіація, промисловість, суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. III Міжнар. наук.-практ. конф. Харків : ХНУВС, 2022. С. 145 – 148.

26. . Замікула К., Тертишна О. Моделювання зміни в'язкості нафтової сировини при змішуванні. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. XI Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2022. С. 25 – 28.

27. Тертишна. О.В., Замікула К.О., Поліщук В.В., Сухий К.М. Синтез і випробування присадок рослинного походження. *Питання хімії та хімічної технології*. 2022. № 3. С. 83 – 91.

28. Zamikula K., Tertyshna O., Tertyshnyi O., Topilnytskyi P. Simulation of change in density and viscosity of crude oil when mixing. *Chemistry and chemical technology*. 2022. Vol. 16. № 3. P. 469 – 474.

29. Tertyshna O.V., , Zamikula K.O., Sukhyy K.M., Toropin M.V., Burmistrov K.S. Kinetics of dissolution of asphalt-resin-paraffin deposits when adding dispersing agents. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022. №4 . C. 84 – 91.

30. TertyshnaO., Zamikula K., Tertyshnyi O., Polishchuk V. Kinetiks of dissolution of the oil deposits. *Problems of chemmotology*: monograph. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2022. P. 247 – 266.

31. Тертишна О.В., Замікула К.О., Роєнко К.В., Ведь В.В. Прогнозування агрегації асфальтенів у нафтових дисперсних системах. *Сучасні технології переробки пальних копалин* : зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2023. С. 82 – 85.

32. Тертишна О.В., Замікула К.О., Тертишний О.О. Вплив рослинних присадок на флокуляцію асфальтенів в нафтових дисперсних системах. *Наука, технології, інновації*. 2023. № 2. С. 56 – 63.

ДОДАТОК Б Акт випробування програмного продукту «Розрахування густини та в’язкості сумішевих палив з урахування групового складу

Затверджую:
Заступник директора технічного
ТОВ «Альтернатів Енерджі Сорсес Компані»
_____ Лисенко Б.В.
«20» липня 2023 р.

АКТ
випробування програмною продуту
«Розрахування густини та в'язкості сумішевих палив з урахуванням групового складу»

Голова комісії: заступник директора технічного – Лисенко Б.В.
Члени комісії:
від ТОВ «Альтернатів Енерджі Сорсес Компані»:
головний інженер – Євченко О.В.
головний технолог – начальник відділу технологічного Хайнадський А.В.
начальник виробництва №1 – Голопьоров І.А.
від ДВНЗ УДХТУ:
професор кафедри ТПП та ПМ – Тертишна О.В.;
аспірант кафедри ТПП та ПМ – Замікула К.О.

Ми, що нижче підписалися, розробники, професор кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Тертишна О.В. та аспірат кафедри Замікула К.О., з однієї сторони, і представники Замовника, заступник директора технічного Лисенко Б.В., головний інженер – Євченко О.В., головний технолог – начальник відділу технологічного Хайнадський А.В., начальник виробництва №1 – Голопьоров І.А. з іншої сторони, цим актом підтверджуємо факт випробування в умовах ТОВ «Альтернатів Енерджі Сорсес Компані» програмного продукту «Розрахування густини та в'язкості сумішевих палив з урахуванням групового складу».

Апробація продукту проводилась шляхом виявлення взаємозв'язку між груповим складом і властивостями суміші нафтопродуктів – залишку вище 350°С та фракції 250-350°С газового конденсату з метою отримання мазуту марки Ф-12 з мінімальною кількістю доданої дизельної фракції.

Характеристику зразків залишку вище 350°С (3шт.) та фракції 250-350°С наведено в табл.1.

Таблиця 1. Характеристика вихідних зразків

Показник	Залишок вище 350°С			Фракція 250 – 350°С
	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	
Густина за 20°С, кг/м^3	893	876	881	840,5
В'язкість умовна за 50°С	16,3	16,8	17,2	2,81
Молекулярна маса, кг/кмоль	288,7	251,9	261,9	186,4
Показник заломлення	1,5015	1,4965	1,5024	1,4731
Вміст сірки, % об.	0,11	0,23	0,40	0
Вміст аренів, % об.*	23	26	30	27
Вміст циклоалканів, % об.*	22	14	7	36
Вміст алканів, % об.*	55	60	63	37
Температура спалаху у закритому тиглі, °С	227	220	214	118

** Показники, розраховані за допомогою програмного продукту «Розрахування густини та в'язкості сумішевих палив з урахуванням групового складу» методом n-d-M.*

За результатами розрахунку групового складу зразків нафтопродуктів та визначення співвідношення компонентів суміші, за якого виконуються вимоги ДСТУ 4058-2001 виявлено, що мінімально необхідною часткою додавання фракції 250 – 350°С є 16, 23 та 20% об. (для зразків залишку вище 350°С № 1, 2 та 3, відповідно).

Визначені експериментально характеристики сумішей зазначеного вище складу наведено в табл.2.

Таблиця 2. Характеристика отриманих сумішей

Показник	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Мазут Ф12 (ДСТУ 4058-2001)
Частка фракції 250-350°С, % об.	16	23	20	-
Густина при 20°С, кг/м^3	885,7	868,9	873,5	955, не більше
В'язкість умовна за 50°С	11,6	11,8	11,7	12, не більше
Температура спалаху у закритому тиглі, °С	148	112	125	80, не нижче

Відповідно до результатів випробувань одержані суміші задовольняють вимогам ДСТУ 4058-2001 та можуть бути використані в якості сировини.

Голова комісії _____ Лисенко Б.В.

Члени комісії:

від ТОВ «Альтернатів Енерджі СорсеєКомпані»: _____ Свченко О.В.

_____ Хайнадський А.В.

_____ Голопьоров І.А.

від ДВНЗ УДХТУ _____ Тертишна О.В.

_____ Замікула К.О.

ДОДАТОК В Акт випробування поліфункціональних присадок до трансмісійних олив

Затверджую:
В.о заступника Директора-
Головного інженера
ПАТ «Укртатнафта»
Василь БОЛТУН
«01» серпня 2023 р.

АКТ
випробування поліфункціональних присадок до трансмісійних олив

Голова комісії: Олена Володимирівна Зінченко – начальник центральної заводської лабораторії –начальник відділу технічного контролю ПАТ «Укртатнафта»

Члени комісії:

від ПАТ «Укртатнафта»: Оксана Миколаївна Бойко - заступник начальника центральної заводської лабораторії;

від ДВНЗ УДХТУ Олена Вікторівна Тертишна– професорка кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, д-р техн. наук; Костянтин Олександрович Замікула– аспірант кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів.

Кабат Олег Станіславович – завідувач кафедри інноваційної інженерії, професор, д-р техн. наук

Цим актом узагальнюються результати досліджень впливу поліфункціональних присадок рослинного походження на експлуатаційні характеристики трансмісійної оливи.

Випробувано два зразки присадки (табл. 1).

До зразка базової оливи (депарафінізована залишкова фракція мазуту східноукраїнської нафти) вводили композицію присадок, яка складалася із присадки згущення Dutral OCP 2530, доданої в кількості 5% мас. та поліфункціональної антиокислювальної та депресорної присадки (Натрію сульфосукцинат на основі моногліцеридів жирних кислот або фосфатидний концентрат) в кількості 5% мас. Перед введенням присадок зразок оливи підігрівався до 50°С.

Таблиця 1Фізико-хімічна характеристика дослідних зразків оливи з присадками

Показник	Олива ТАД17и (ГОСТ 23652-79 Оливи трансмісійні)	Зразок базової оливи (залишкова олива вище 500°С після депарафінізації)	Зразок оливи з додаванням присадок	
			5% Натрію сульфосукцинату, 5% згущувачу Dutral OCP 2530	5% фосфатидного концентрату, 5% згущувачу Dutral OCP 2530
Густина за 20°С, г/см^3, не більше	0,907	0,9105	0,906	0,8898
В'язкість кінематична за 100°С, мм^2/с, не менше	17,5	20,57	20,4	18,9
В'язкість кінематична за 40°С, мм^2/с	110 – 120	140,72	120	110,5
Індекс в'язкості, не менше	100	92	112	109
Масова частка активних елементів за рахунок присадок, %, не менше: – сірка – фосфор	1,9 – 2,3 0,1	0,1 0	0,3 0	0,1 0,2
Температура застигання, °С, не менше	мінус 25	мінус 16	мінус 26	мінус 26

Температура спалаху у відкритому тиглі, °С, не менше	200	240	215	204
Коефіцієнт тертя*	-	0,043	0,041	0,040
Інтенсивність лінійного зношування, 10^{-9} м/м*	-	1,2	0,9	0,8
Температура на поверхні тертя, °С*	-	40	38	37

** – показники, визначені в умовах лабораторії кафедри інноваційної інженерії ДВНЗ УДХТУ.*

Коефіцієнт тертя та інтенсивність лінійного зношування визначено на машині 2070 СМТ-1 при терті сталевих зразків зі сталі 45 із шорсткістю Ra = 0,32 мкм і твердістю 45-50 HRC.

Температуру на поверхні тертя визначено за допомогою хромель-алюмелевої термопари, з'єднаної з вимірювальним приладом MASTECHMS6514.

Змащування відбувалося за рахунок занурення сталевого зразка у середовище дослідження, при обертанні якого відбувається потрапляння оливив зону тертя.

Аналіз показників якості отриманих зразків оливи з присадками підтвердив їх ефективність як депресорів та антиокислювачів (табл. 1).

Голова комісії — Олена ЗІНЧЕНКО

Члени комісії:

від ПАТ «Укртатнафта»: — Оксана БОЙКО

від ДВНЗ УДХТУ — Олена ТЕРТИШНА

Олег КАБАТ

Костянтин ЗАМІКУЛА