

*Книга 1. Від вогню та води до електрики... ▶*

*ЧАСТИНА 2. Викопне паливо як джерело ене... ▶*

*Розділ 8. Нафта і газ... ▶*

<i>8.2. Хімічний склад і фізичні властивості .....</i>	<i>2</i>
<i>8.2.1. Хімічний склад і фізичні властивості нафти .....</i>	<i>2</i>
<i>8.2.2. Класифікація нафт .....</i>	<i>19</i>
<i>8.2.3. Хімічний склад і фізичні властивості газу .....</i>	<i>21</i>
<i>8.2.4. Метан вугільних пластів .....</i>	<i>31</i>

## 8.2. Хімічний склад і фізичні властивості

### 8.2.1. Хімічний склад і фізичні властивості нафти

Нафти – це природні маслянисті горючі рідини зі своєрідним запахом. Вони мають різноманітну консистенцію – від легкоплинних до густих, малорухомих. Колір нафт у більшості випадків бурий і темнокоричневий (до чорного), рідше жовтий і зеленуватий і зовсім рідко зустрічається майже безбарвна, так звана «біла нафта». Колір нафт залежить від розчинених в них смол. Нафта являє собою суміш рідких вуглеводнів (парафінових, нафтенових і ароматичних), в якій розчинені газоподібні та тверді вуглеводні. У незначних кількостях вона містить сірчані й азотні сполуки, органічні кислоти та деякі інші хімічні сполуки.

З фізичної точки зору нафта розглядається як розчин газоподібних і твердих вуглеводнів у рідині. Природна нафта, що добувається з надр Землі, завжди містить певну кількість розчинених у ній газів (супутні природні гази), головним чином метану і його гомологів.

Аналіз нафт з виділенням індивідуальних сполук вимагає багато часу. У технологічних розрахунках при визначенні якості сировини, продуктів нафтопереробки і нафтохімії часто використовуються дані технічного аналізу, який полягає у визначенні деяких фізичних, хімічних й експлуатаційних властивостей нафтопродуктів. З цією метою використовують наступні методи, що в комплексі дають можливість охарактеризувати товарні властивості нафтопродуктів у різноманітних умовах експлуатації, пов'язати їх зі складом продуктів, що аналізуються, дати рекомендації щодо найбільш раціонального їх використання:

- фізичні – визначення густини, в'язкості, температури плавлення, замерзання і кипіння, теплоти згоряння, молекулярної маси, а також деяких умовних показників (пенетрація, дуктильність);
- хімічні, що застосовують класичні прийоми аналітичної хімії;
- фізико-хімічні – колориметрія, потенціо-метричне титрування, нефелометрія, рефрактометрія, спектроскопія, хроматографія;

- спеціальні – визначення октанового і метанового чисел моторного палива, хімічної стабільності палив і масел, корозійної активності, температури спалаху і займання та ін.

Густина. Нафти розрізняються за густиною, тобто за масою, що міститься в одиниці їх об'єму. Якщо в посудину з нафтою налити воду, то, за винятком рідкісних випадків, нафта спливає. Зазвичай вона легша за воду. Густина нафти, виміряна при температурі 20°C, віднесена до густини води, вимірної при 4°C, називається відносною густиною нафти. Визначення густини можна проводити при будь-якій температурі, а потім вирахувати значення відносної густини, використовуючи коефіцієнт об'ємного розширення, значення якого наводяться у довідковій літературі.

Відносна густина нафт коливається в межах 0,5–1,05 кг/дм<sup>3</sup> (зазвичай 0,82–0,95). Нафти з відносною густиною до 0,85 називаються легкими. Своєю легкістю вони зобов'язані переважанню в їх складі метанових вуглеводнів. Відносну густину від 0,85 до 0,90 мають середні нафти, а вище 0,90 – важкі. У важких нафтах містяться переважно циклічні вуглеводні.

Густина нафти залежить від багатьох факторів: хімічної природи речовин, що до неї входять, фракційного складу, кількості смолистих речовин, кількості розчинених газів та ін. Густина нафти залежить від глибини залягання, як правило, зменшуючись з її збільшенням. Винятки з цього правила пояснюють вторинними явищами, наприклад міграцією легких нафт у більш високі горизонти залягання.

При визначенні густини нафт і нафтопродуктів звичайно користуються кількома методами: за допомогою ареометрів (нафтоденсиметрів), методом зваженої краплі, за допомогою гідростатичних ваг, пікнометричним методом (найбільш точний).

У поєднанні з іншими показниками (коефіцієнт заломлювання, молекулярна маса) густина використовується для визначення вуглеводневого чи структурно-групового складу нафтових фракцій.

В'язкісні властивості. При видобутку і транспортуванні нафти велике значення має така її властивість, як в'язкість. Розрізняють динамічну і кінематичну в'язкість. Динамічною в'язкістю називається внутрішній опір (тертя) окремих часток рідини руху загального потоку.

*У легких нафт в'язкість менша, ніж у важких. Вона зменшується також з підвищенням температури, оскільки при цьому збільшується відстань між молекулами. Тому при видобуванні та подальшому транспортуванні трубопроводами важкі нафти вимагають підігріву. При 80–100°C в'язкість важких нафт наближається до в'язкості легких.*

*Для характеристики в'язкості нафт і нафтопродуктів на практиці найбільш широко використовується кінематична в'язкість, що дорівнює відношенню динамічної в'язкості до густини рідини при температурі визначення.*

*В'язкість дуже суттєво залежить від температури, тому завжди вказується температура її визначення. В'язкість нафти при 50°C коливається в межах 1,2–55 сСт (сантистоксів) і залежить від її хімічного і фракційного складу, вмісту асфальто-смолистих речовин. Чим легший фракційний склад нафти і чим вища її температура, тим нижча в'язкість; чим більше асфальто-смолистих речовин, тим вона вища.*

*Поверхневий натяг. Поверхневим натягом (густиною поверхневої енергії) називається відношення роботи, необхідної для збільшення площі поверхні, до величини цього приросту густини. Для різних нафт поверхневий натяг на межі з повітрям коливається в межах 25–30 мН/м.*

*Нафтопродукти, слабо очищені від полярних домішок, мають низький поверхневий натяг на межі з водою. Для добре очищених бензинів і масел (медичне, трансформаторне) значення поверхневого натягу складають до 50 мН/м. Що стосується залежності поверхневого натягу нафтопродуктів від їх хімічного складу, то при однаковому числі вуглеводних атомів у молекулі (С<sub>6</sub>) найбільшим поверхневим натягом при температурі 20°C володіють ароматичні вуглеводні, найменшим – метанові, а нафтенові й олефінові вуглеводні займають проміжну позицію.*

*Поверхневий натяг вуглеводнів і нафтових фракцій є лінійною функцією температури. З підвищенням температури він зменшується і при критичній температурі дорівнює нулю. Із збільшенням тиску поверхневий натяг у системі газ–рідина зменшується.*

**Тверднення і плавлення, загусання і розм'якшення, випаровування, кипіння і перегонка.** У нафті і нафтопродуктів, як у складних сумішей, немає якоїсь однієї точки тверднення чи точки плавлення. Для них характерна наявність лише температурних інтервалів як тверднення, так і плавлення. Тверднення і плавлення нафтопродуктів завжди супроводжуються проміжними стадіями – загусанням і розм'якшенням.

Рідка нафта звичайно затвердіває біля  $-20^{\circ}\text{C}$ , але іноді вона загусає навіть при незначному охолодженні (температура приблизно  $+11^{\circ}\text{C}$ ). Чим більший вміст у нафті твердих парафінів, тим при порівняно більш високій температурі вона застигає.

Найменшу температуру тверднення (до  $-80^{\circ}\text{C}$  і нижче) мають бензини, потім – у порядку зростання цієї температури – розміщуються керосини, легкі й важкі масла.

З явищем випаровування нафті і нафтопродуктів доводиться рахуватися здебільшого при їх зберіганні та транспортуванні.

Оскільки нафта і нафтопродукти являють собою вельми складні суміші різних вуглеводнів і неуглеводневих сполук з різними температурами кипіння, то мова може йти лише про температурні межі, в яких википає та чи інша суміш. Температура кипіння нафти коливається в інтервалі  $50-550^{\circ}\text{C}$ .

Природні речовини можуть знаходитися в трьох агрегатних станах: твердому, рідкому і газоподібному, а також мати вигляд плазми. Кожний агрегатний стан характеризується певною внутрішньою структурою речовини і відповідно певними властивостями. При переході з твердого стану в рідкий відбувається плавлення, при переході з рідкого в газоподібний – випаровування. У твердому тілі молекули речовини коливаються щодо своїх положень рівноваги в кристалічній решітці. Якщо кристалу надати енергію, коливання посилюються і кристалічна решітка може зруйнуватися. Фазовий перехід з твердого стану в рідкий відбувається при певній, залежній від тиску температурі. Зазвичай температура плавлення підвищується із зростанням тиску.

У рідинах молекули пов'язані між собою молекулярними силами зчеплення. При підводі енергії до рідини тепловий рух молекул посилюється і ці сили вже не можуть утримати молекули в рідині.

Фазовий перехід з рідкого в газоподібний стан відбувається при певній (сильно залежній від тиску) температурі, яку називають температурою кипіння.

Нафта, як і будь-яка рідина, при певній температурі закипає і переходить в газоподібний стан. Різні її компоненти переходять у газоподібний стан при різній температурі кипіння.

Легкі нафти закипають при 50–100°C, важкі – при температурі більше 100°C. Найвища температура кипіння у парафінів, тому при зниженні температури вони випадають з нафти в осад. При видобуванні нафти з високотемпературних пластових умов на поверхню землі стовбуром бурової свердловини парафіни відкладаються на стінах труб.

Різниця температур кипіння вуглеводнів, що входять до складу нафт, широко застосовується на практиці для поділу нафти на температурні фракції (франц. «фрактьон» – частка, частина від лат. «фракціо» – злом, ломка). Так, при нагріванні нафти до 180–200 °C википають вуглеводні бензинової фракції, при 200–250 °C – лігроїнової, при 250–315 °C – керосиново-газойлевої і при 315–550 °C – масляної. Залишок представлений гудроном. До складу бензинової та лігроїнової фракцій входять вуглеводні, що містять 6–10 атомів вуглецю. Керосинова фракція складається з вуглеводнів з C11 – C13, газойлева – з C14 – C17 і так далі.

Звичайно нафти густиною менше 0,9 починають кипіти при температурі, нижчій 100°C. Температура початку кипіння нафти залежить від її хімічного складу. Так, при одній і тій же густині нафтенів та ароматичні вуглеводні киплять при більш низькій температурі, ніж метанові.

Розчинність і розчинювальна здатність. З водою ні нафти, ні нафтові вуглеводні практично не змішуються, а їх обопільна розчинність дуже мала і не перевищує сотих часток відсотка. Однак варто розрізняти розчинність нафтопродуктів і вуглеводнів у воді та, навпаки, розчинність води в нафтопродуктах і нафтових вуглеводнях. Розчинність нафтопродуктів у воді вкрай низька і зменшується від бензинів до більш важких продуктів – керосинів і мастил. З підвищенням температури (до критичної) вона збільшується.

*У нафтових вуглеводнях вода розчиняється у незначній кількості – від 0,003 до 0,13% (мас.) при 40°C. У найбільшій кількості вода розчиняється в неграничних вуглеводнях. Близькі до останніх за розчинювальною здатністю й ароматичні вуглеводні. Найменшу кількість води розчиняють метанові вуглеводні. Із збільшенням молекулярної маси розчинювальна здатність всіх вуглеводнів стосовно води зменшується.*

*Розчинність води в бензинах помітно більша, ніж розчинність бензинів у воді. Із збільшенням густини нафтопродуктів розчинність води в них різко знижується. Для одного і того ж нафтопродукту розчинність води зростає з підвищенням температури.*

*Обопільна розчинність води і нафтопродуктів має велике практичне значення, наприклад, у зв'язку з можливістю виділення з моторного палива у вигляді мікрокрапель розчиненої в ньому води чи кришталіків льоду, що здатні ускладнювати роботу двигунів.*

*Важливою є властивість нафти розчиняти вуглеводневі гази. У 1 м<sup>3</sup> нафти може розчинитися до 400 м<sup>3</sup> горючих газів, що приблизно в 10 разів більше розчинності природного газу у воді.*

*За співвідношенням вмісту метану і його гомологів природні вуглеводневі гази поділяються на сухі та жирні. У сухому газі переважає метан – 98,8%, у жирному – до 50% складають етан, пропан, бутан і вищі вуглеводні. Жирний газ розчиняється в нафті краще, ніж сухий.*

*За певних умов рідкі вуглеводні можуть розчинятися в газі. Якщо об'єм газової фази значно перевищує об'єм нафти, то при підвищенні тиску до 20–25 МПа і температурі 90–95°C рідкі вуглеводні можуть перейти в пароподібний стан (випаровуватися) і розчинитися в газі. Ця властивість рідких вуглеводнів, на протилежність процесу розчинення (конденсації) вуглеводневих газів у нафті, називається зворотним, або ретроградним (лат. «ретро» – назад, у зворотний бік) випаровуванням. Такі умови мають місце на глибині, в надрах Землі. При видобуванні газу на поверхню температура і тиск різко знижуються і з газової суміші починає випадати конденсат у вигляді рідких вуглеводнів. Це явище називається зворотною конденсацією. Газові поклади, в яких нафта знаходиться в пароподібному стані й насичує вільний газ,*

називаються газоконденсатними. Вміст конденсату в таких покладах коливається від 50 до 300–400 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Молекулярна маса. Молекулярна маса – найважливіша характеристика нафти і нафтопродуктів. Цей показник дає «середнє» значення молекулярної маси речовин, що входять до складу тієї чи іншої фракції нафти, і дозволяє зробити висновок про склад нафтопродуктів. Він широко застосовується для розрахунків апаратури нафтопереробних заводів. Молекулярна маса пов'язана з температурою кипіння продуктів і використовується для визначення молекулярної рефракції, парахору (емпірична залежність, що дозволяє охарактеризувати хімічний склад нафтових фракцій) та ін.

Молекулярну масу нафтопродуктів, як і індивідуальних речовин, визначають різними методами, що пояснюється різноманітністю властивостей цих продуктів. Молекулярна маса визначається криоскопічним методом – за зниженням температури кристалізації розчину досліджуваного продукту, наприклад у бензолі, нітробензолі та ін.; ебуліоскопічним – за підвищенням точки кипіння (у випадку легких нафтових фракцій); методом Раста – за зниженням температури плавлення сплаву досліджуваної речовини з камфорою, бензойною кислотою, дифеніламіном та ін. (для більш висококиплячих нафтопродуктів). Крім того, молекулярну масу нафтопродуктів можна розраховувати за емпіричними формулами. Найчастіше використовується формула Б.П. Войнова:

$$M = a + bt + ct^2,$$

де  $t$  – середня температура кипіння продукту, °С;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – постійні, числові значення яких різні для кожної групи вуглеводнів.

Теплові властивості. Найголовнішою властивістю нафти і горючих газів, яка принесла їм світову славу виняткових енергоносіїв, є їх здатність виділяти при згорянні значну кількість теплоти. Теплотою згорання називається відношення кількості теплоти, що виділяється при горінні, до маси вигорілого до кінця (тобто до утворення вуглекислоти CO<sub>2</sub> і води H<sub>2</sub>O) палива.

Нафта, природний горючий газ та їх похідні мають найвищу серед всіх типів палива теплоту згорання. Теплота згорання нафти – 41 МДж/кг – в 1,3 більша теплоти згорання кращих сортів кам'яного вугілля – 31

МДж/кг; теплота згоряння бензину – 42 МДж/кг; дизельного палива – 42,7 МДж/кг, етану, пропану і бутану – відповідно 64,5;

93,4 і 124, а природного газу – 35,6 МДж/м<sup>3</sup>.

Теплоту згоряння нафти, керосину та інших нафтопродуктів визначають у калориметричній бомбі, а газів – в газовому калориметрі. Для нафт теплота згоряння коливається у вузьких межах: від 40000 до 45000 кДж/кг, причому отримувана величина тим більша, чим менша густина нафт (і відповідно їх фракцій). Теплота згоряння нафтопродуктів залежить також від особливостей їх вуглеводневого складу. Приблизно з похибкою 3–5% теплоту згоряння нафт і нафтопродуктів можна вирахувати за допомогою різноманітних емпіричних формул, наприклад за даними їх елементного аналізу (Д.І. Менделєєв), а також за їх густиною (формула Крего).

Колір, флуоресценція і люмінесценція. Колір нафт залежно від їх хімічного складу може бути різним. Чим більше в нафті смол і особливо асфальтенів, тим забарвлення її за глибиною чи відтінком більш темне. Легкі нафти густиною 0,78–0,79 кг/дм<sup>3</sup> мають жовте забарвлення, нафти середньої густини (0,79–0,82 кг/дм<sup>3</sup>) – бурштинового кольору і важкі – темно-коричневі та чорні.

Більшість нафт, а також їх фракції володіють флуоресценцією: вони мають синюватий або зеленуватий колір у відбитому світлі. Ця властивість пов'язана з присутністю в нафтах багатоядерних вуглеводнів ароматичного ряду.

Велике значення як метод аналізу під час геологічних пошуків нафти має люмінесценція (лат. «люменесценцо» – той, що світиться), тобто свічення нафт і нафтових бітумів, що виникає при опроміненні їх ультрафіолетовими променями. Під час пошуків нафти навіть незначні її сліди у гірських породах можуть бути виявлені за допомогою люмінесцентного аналізу. При цьому легкі нафти світяться інтенсивно блакитним кольором, а важкі – бурим і жовто-бурим. Відомо, що вуглеводні, які складають нафтові фракції з температурою кипіння до 300°C, а також парафіни і асфальтени не випромінюють світла у видимій частині спектру під дією ультрафіолетових променів. На відміну від цього до люмогенних речовин належать нафтові кислоти, поліциклічні ароматичні вуглеводні та смоли.

Оптичні властивості. Майже всі нафти мають властивість обертати площину поляризації променів світла, причому для більшості їх характерне слабе праве обертання. Ця властивість визначається за допомогою поляриметрів.

Оптична активність зростає з підвищенням температури кипіння фракції, тобто збільшенням молекулярної маси. Зовсім не обертають площину поляризації бензинові фракції нафти, малою оптичною активністю володіють нафти, багаті на метанові й нафтенові вуглеводні, а також смоли і нафтенові кислоти. Ця властивість здебільшого притаманна, очевидно, складним чи гібридним нафтоароматичним вуглеводням. Штучні нафти на відміну від природних оптичної активності не виявляють.

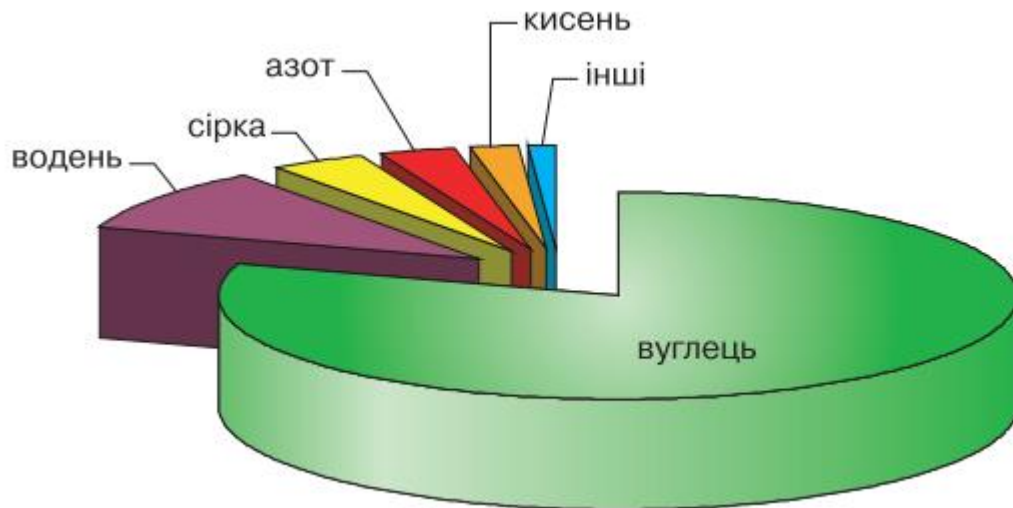
Електричні властивості. Нафта і нафтопродукти не проводять електричний струм, вони є діелектриками і характеризуються надзвичайно високим електричним опором. Наприклад, для парафіну він складає від 2 до  $0,3 \cdot 10^8$  Ом·м. Деякі з них застосовуються в електротехнічній промисловості та радіотехніці як ізоляційний матеріал (парафін) чи ізолююче середовище (трансформаторні масла) в трансформаторах, масляних реостатах і вимикачах.

І нафта, і нафтопродукти при терті (в процесі заповнення сховищ і перекачування з великою швидкістю по трубах, а також фільтрації) легко електризуються і на їх поверхні можуть утворюватися й накопичуватися заряди статичної електрики, у зв'язку з чим можуть відбуватися вибухи і пожежі. Найбільш небезпечні щодо цього світлі нафтопродукти, які добре накопичують статичну електрику. Для запобігання небезпеки вибухів апаратуру, резервуари і трубопроводи заземляють, а також застосовують спеціальні антистатичні присадки у нафтопродуктах.

Діелектрична проникність нафт і нафтопродуктів у порівнянні з іншими діелектриками невелика і їх діелектрична стала коливається у вузьких межах. Пробивна напруга нафтопродуктів залежить від багатьох факторів – вологості, домішок, температури, тиску.

За фізичними і хімічними властивостями нафти розрізняють три види її складу: елементний, фракційний та груповий хімічний.

Елементний склад нафти. Склад і властивості нафт залежать від родовища і можуть коливатися у доволі широких межах.



Мал. 8.3. Хімічний склад нафти

Численними хімічними аналізами встановлено, що нафта складається головним чином з вуглецю і водню – відповідно 79,5–87,5 і 11,0–14,5% від маси (мал. 8.3). Окрім них, у нафтах присутні ще три елементи – сірка, кисень і азот. Їх загальна кількість звичайно складає 0,5–8%. У дуже незначних концентраціях в нафтах зустрічаються метали – ванадій, нікель, залізо, алюміній, мідь, магній, барій, стронцій, марганець, хром, кобальт, молібден, калій, натрій, цинк, кальцій, срібло, галій та ін., а також бор, миш'як, йод. Загальний склад металів у нафті рідко перевищує 0,02–0,03% від її маси.

Вказані елементи утворюють різноманітні класи хімічних сполук, з яких і складаються нафти.

Вуглеводні являють собою головний клас хімічних сполук в нафтах. Виявлені вони у складі нафт у 1817 р. швейцарським природознавцем Н. Сосюром.

У табл. 8.1 наведено елементний склад деяких горючих копалин.

Поряд з вуглеводнями в нафтах присутні інші хімічні сполуки.

Сірка міститься майже у всіх нафтах. Типи сірчаних сполук в них дуже різноманітні. Окремі нафти містять вільну сірку, яка при тривалому зберіганні випадає в резервуарах у вигляді аморфної маси. В інших випадках сірка знаходиться в нафтах і нафтопродуктах у зв'язаному стані, тобто у вигляді сірководню і сіркоорганічних сполук (меркаптанів, сульфідів і т.ін.).

Основна маса сірчистих сполук нафти має значну молекулярну вагу і високу температуру кипіння. Тому від 70 до 90% всіх сірчистих сполук зосереджується в мазуті та гудроні.

Нафта, яка видобувається на промислах, містить розчинені гази, механічні домішки у вигляді піску і глини (до 0,15%), воду (до 50% і більше), солі (від 0,0001 до 10 г/дм<sup>3</sup>). Для збільшення нафтовіддачі нафтового пласту, запобігання корозії оснащення, відкладання парафінів і солей використовуються спеціальні способи. У нафту можуть потрапляти небажані компоненти. Тому з метою забезпечення необхідної якості нафти для її подальшого транспортування і переробки на промислах проводиться відповідна підготовка (стабілізація, зневоднення, знесолювання нафти та ін.).

Таблиця 8.1. Елементний склад деяких горючих копалин, %

Копалини	Вуглець	Водень	Кисень, сірка та ін.
Нафта	79,5 – 87,5	11,0 – 14,5	0,5 – 8,0
Сланці	76,6	9,2	14,2
Торф сухий	57,7	6,1	36,2
Вугілля:			
кам'яне	81,3	5,2	13,5
буре	74,8	5,1	20,1

Фракційний склад нафти. Нафта і нафтопродукти звичайними методами перегонки неможливо розділити на індивідуальні сполуки. Це робиться шляхом перегонки на окремі частини, будь-яка з яких є менш складною сумішшю. Такі частини називаються фракціями, або дистилятами. Фракція – це група вуглеводнів, яка википає в певному інтервалі температур.

Нафтові фракції на відміну від індивідуальних сполук не мають постійної температури кипіння. Вони википають в певних інтервалах температур, тобто мають температуру початку і закінчення кипіння. Ці обидві температури залежать від хімічного складу фракції.

Фракційний склад нафт і нафтопродуктів показує вміст в них різноманітних фракцій, що википають в певних температурних межах.

Для визначення фракційного складу нафти і їх окремих частин у лабораторній практиці найбільш поширеними стали наступні методи перегонки.

1. Низькотемпературна ректифікація – для зріджених газів і фракцій вуглеводнів, що киплять при температурі нижче  $20^{\circ}\text{C}$ .
2. Середньотемпературна перегонка – для нафтопродуктів, що википають при температурі до  $350^{\circ}\text{C}$ .
3. Вакуумна перегонка – для рідин, що википають при температурі вищій  $350^{\circ}\text{C}$ .
4. Молекулярна дистиляція – для високомолекулярних речовин.
5. Перегонка методом одноразового випарювання.

При розділенні нафти в лабораторних умовах в інтервалі температур від  $40$  до  $180\text{--}205^{\circ}\text{C}$  відбирають бензинові фракції, причому отриману при  $160\text{--}205^{\circ}\text{C}$  називають лігроїною фракцією, а при  $40\text{--}70$  і до  $90^{\circ}\text{C}$  – петролейним ефіром; в інтервалі температур від  $200$  до  $300^{\circ}\text{C}$  отримують керосинові фракції; при  $270\text{--}350^{\circ}\text{C}$  – газойлеву (газойль); при  $300\text{--}370^{\circ}\text{C}$  – солярову.

Після відгону з нафти всіх цих фракцій залишається в'язка темна рідина, яка зветься мазутом. Тривалий час, до кінця XIX ст., мазут в промисловості не використовувався: він належав до відходів нафтопереробки. Це пояснюється значними труднощами подальшої його переробки, пов'язаними з тим, що температура перегонки мазутних фракцій при атмосферному тиску вища, ніж температура їх термічної деструкції, тобто розриву молекул на частинки під впливом температури. Розділити мазут на фракції вдалося лише при зниженні тиску. Цей процес, який називається вакуумним, дозволив отримати з мазуту солярові фракції і спеціальні масла (легкі, середні та в'язкі), у тому числі масла для двигунів внутрішнього згорання.

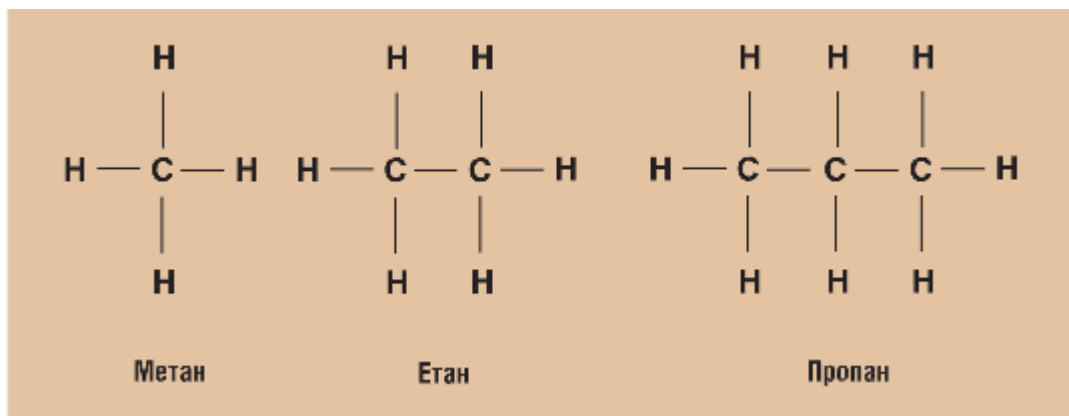
У промислових умовах перегонка нафти здійснюється не послідовним випарюванням (як на лабораторних апаратах), а одноразовим випарюванням з подальшою ректифікацією. При цьому відбирають наступні світлі фракції (дистиляти): бензинову (до  $180^{\circ}\text{C}$ ), керосинову ( $120\text{--}315^{\circ}\text{C}$ ), дизельну, або керосино-газойлеву ( $180\text{--}350^{\circ}\text{C}$ ), різноманітні проміжні фракції. Світлі дистиляти за допомогою

наступної очистки, змішування, а іноді й вторинної перегонки перетворюються в товарні продукти прямої перегонки нафти.

До світлих товарних нафтопродуктів прямої перегонки відносяться бензини (авіаційний, автомобільний), розчинники й керосини (освітлювальний і для технічних цілей). Темний продукт, що називається мазутом, і залишок, який отримують в результаті прямої перегонки нафти при температурі вищій 300–350°C, переробляються шляхом розгонки під вакуумом з метою отримання масляних дистилятних масел.

Дистилятні масла (авіаційні; автомобільні; автотракторні дизельні; індустриальні – машинні трансформаторні, турбінні, циліндрові; білі масла – парфумерне і вазелінове медичне – та ін.), що утворюються після розгонки мазуту, відбираються вже не за температурою кипіння і густиною, а за величиною їх в'язкості.

Залишок після перегонки мазуту (при температурі вище 500°C) називається гудроном або напівгудроном залежно від в'язкості й використовується для приготування високов'язких мастил, будівельних і дорожніх матеріалів (бітуми нафтові).



Мал. 8.4. Структурні формули метанових вуглеводнів

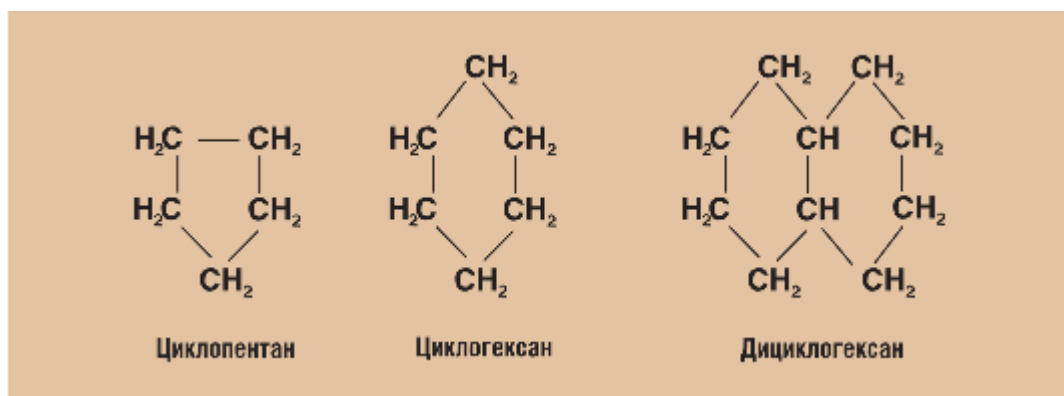
Перегонці на масла піддаються лише мазути так званих «масляних нафт». У низці випадків мазути таких «масляних нафт» використовуються самотійно (без перегонки на масла) чи в суміші з іншими нафтопродуктами як мастильні мазути, тобто дешеві мастильні матеріали. Значно більше мазуту використовується як паливо, в тому числі для судових двигунів. Особлива велика кількість мазуту служить сировиною для переробки на легкі моторні палива.

Нафти різних родовищ дуже відрізняються одна від одної за фракційним складом, а звідси – і за потенційним вмістом бензинових, керосинових, дизельних і масляних дистилятів. Очевидно, що фракційний склад нафти визначає шляхи її промислової переробки.

Більшість нафт містять в середньому 15–30% фракцій, які википають при температурі до 200°C, 40–50% фракцій, які переганяються в інтервалі 300–360°C.

Легкі нафти, що не містять масляних фракцій, зустрічаються рідко. Здебільшого вони є супутниками газів у газоконденсатних родовищах і їх називають газоконденсатами.

Груповий хімічний склад нафти. Вуглеводні, які складають основу нафти і горючих газів, представлені багатьма індивідуальними сполуками. Хімічний склад нафти до кінця не відомий, але вже встановлено 425 вуглеводневих сполук, кожна з яких у свою чергу є вихідною для більш складних сполук. У залежності від будови молекул вуглеводні, що входять до складу нафт і природних газів, поділяються на три основні групи: метанові, чи парафінові (алкани), нафтенові (циклани) і ароматичні (арени). Представники цих груп відрізняються один від одного співвідношенням числа атомів вуглецю і водню, яке відображається загальною формулою групи, і характером їх внутрішніх структурних зв'язків.



Мал 8.5. Структурні формули нафтенових вуглеводнів

Таким чином, груповим хімічним складом нафти називають вміст у ній вуглеводнів певних хімічних груп, які характеризуються співвідношенням і структурою сполук атомів вуглецю і водню.

Метанові вуглеводні (алкани) – насичені вуглеводні, в яких відсутні подвійні зв'язки. Загальна формула  $C_nH_{2n+2}$ , де  $n$  – число атомів

вуглецю. Таке атомарне співвідношення вуглецю і водню у вуглеводнях цієї групи було встановлене англійськими хіміками ще в 1833 р. У зазначеній формулі  $n$  змінюється від 1 до 60. Це означає, що в природі існує послідовний ряд метанових вуглеводнів, що поступово ускладнюються.

Кожний наступний член у цьому ряду відрізняється від попереднього на один атом вуглецю і два атоми водню. Подібний ряд називається гомологічним (грецьк. «хомос» – схожий), а його члени – гомологами.

Існування гомологічних рядів для вуглеводневих сполук було виявлено у 1843 р. видатним французьким хіміком Шарлем Фредеріком Жераром. Це відкриття мало велике значення для розуміння закономірностей зміни складу нафти.

Для вуглеводнів метанового ряду характерне утворення відкритих ланцюжків, які збільшуються (мал. 8.4).

У молекулах вуглеводнів метанового ряду валентність всіх атомів вуглецю насичена до межі, тому метанові вуглеводні називаються насиченими, чи граничними. Внаслідок цього вони мають малу хімічну активність. Звідси пішла ще одна їх назва – парафінові (лат. «парум аффініс» – малоспоріднений, тобто інертний, не схильний до реакцій) вуглеводні. Парафінами називається суміш вуглеводнів метанового ряду з молекулярною масою від 240 і вище. Вміст парафінових вуглеводнів у нафтах коливається від частки відсотка до 20% і більше.

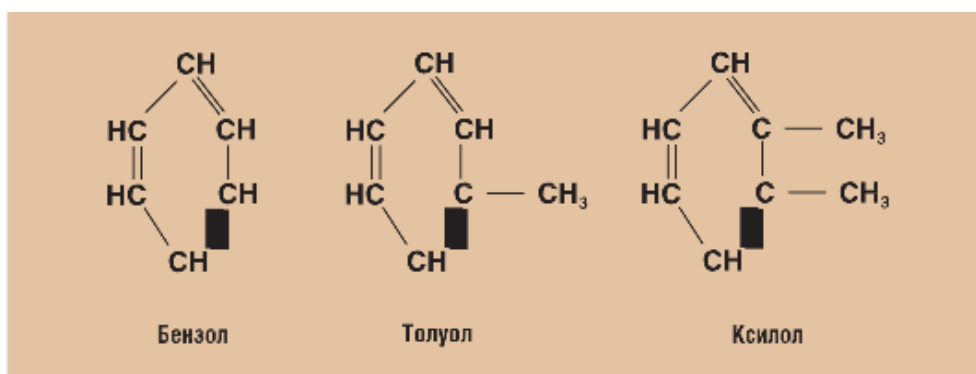
У залежності від молекулярної маси і хімічної структури метанові вуглеводні знаходяться в газоподібній, рідкій і твердій фазах. Так, перші чотири члени ряду (метан, етан, пропан, бутан) за нормальних умов (101,32 кПа и 0°C) – гази, вуглеводні від пентану до пентадекану  $C_{15}H_{32}$  за тих же умов – рідини, а від гексадекану  $C_{16}H_{34}$  і вище – тверді речовини.

Нафтенові вуглеводні (циклани) були відкриті у 80-ті роки позаминулого століття російським вченим В.В.Марковніковим. Їх спільна формула  $C_nH_{2n}$ . Молекули нафтенових вуглеводнів складаються з декількох метиленових груп –  $CH_2$ , з'єднаних у замкнуте кільце, чи цикл (мал. 8.5).

Тому такі вуглеводні називають ще поліметиленовими, або цикланами (грецьк. «циклос» – коло). Нафтенові вуглеводні, як і метанові, є

насиченими. Молекули можуть складатися з одного чи двох, трьох і більше об'єднаних метиленових кілець.

У нафті містяться переважно нафтени, кільця яких складаються з п'яти чи шести груп –  $\text{CH}_2$ . До кілець – циклів – можуть приєднуватися і бокові ланцюжки метанової будови. У цьому випадку атом водню в метиленовій групі  $=\text{CH}_2$  буде заміщений на будьякий вуглеводневий радикал – метил  $\text{CH}_3$ , етил  $\text{C}_2\text{H}_5$  та ін. Таким чином, без розриву нафтенного кільця виходять нові вуглеводні – похідні циклопентану і циклогексану. Ними можуть бути, наприклад, метилциклопентан, чи метилпентаметилен ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), етилциклогексан, чи етилгексаметилен ( $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ) та ін.



Мал. 8.6. Структурні формули ароматичних вуглеводнів

Таблиця 8.2. Вміст вуглеводневих фракцій, %

Регіони розміщення нафтових родовищ	Парафінові фракції	Нафтенові фракції	Ароматичні фракції
Прикарпаття	47–49	26–35	18–25
Дніпровсько-Донецька западина	28–66	22–53	12–33
Білорусь	60–71	13–27	11–21
Литва	73–74	22–23	4–5
Азербайджан (материк)	28–56	39–68	2–17
Азербайджан (море)	35–56	27–60	1–20
Дагестан	58–62	25–31	11–13
Чечено-Інгушетія	51–61	16–41	8–28
Калінінградська область	70–74	21–26	4–5
Краснодарський край	20–47	42–56	11–50
Ставропольський край	51–65	20–37	12–15

Нафтові вуглеводні – важлива складова частина моторного палива і масел. Автомобільним бензинам вони надають високих експлуатаційних властивостей.

Нафтові вуглеводні легких фракцій нафт широко використовуються як сировина для отримання ароматичних вуглеводнів, бензолу і толуолу, а нафтові вуглеводні бензинових фракцій у процесі каталітичного риформінгу перетворюються в ароматичні.

Ароматичні вуглеводні – одна з найбільш важливих і обширних груп вуглеводнів. Їх формула  $C_nH_{2n-m}$ , де  $n$  починається з 6,  $m$  може бути виражене парними числами від 6 і більше. У структурному відношенні молекула ароматичних вуглеводнів має вигляд замкнутого кільця (циклу), яке об'єднує радикали –  $CH$  (мал.8.6).

На відміну від молекули нафтенів в ароматичному кільці атоми вуглецю через один з'єднані не одинарними зв'язками, а подвійними. Тому ароматичні вуглеводні є ненасиченими (неграничними) сполуками, але в той же час внаслідок замкнутої циклічної (кільцевої) будови вони малоактивні. Для них характерні реакції заміщення атомів водню атомами інших елементів – хлору, бром, йоду та ін.

Найпростіша будова серед ароматичних вуглеводнів характерна для бензолу  $C_6H_6$  (кільце – «шестикутник»). Інші відомі ароматичні вуглеводні є, по суті, його похідними.

У порівнянні з іншими групами вуглеводнів ароматичні мають найбільшу густину. За в'язкістю вони займають проміжне становище між парафіновими та нафтовими.

Ароматичні вуглеводні – цінні компоненти бензинів, однак вони знижують якість реактивних та дизельних палив, оскільки погіршують характеристики їх згорання.

Ненасичені вуглеводні (алкени, алкадієни) зустрічаються в нафтах дуже рідко і в невеликих кількостях.

У табл. 8.2 на прикладі нафт деяких родовищ наведені узагальнені показники вмісту парафінових, нафтових і ароматичних фракцій.

## 8.2.2. Класифікація нафти

На ранніх етапах розвитку нафтової промисловості визначальним показником якості продуктів була густина. Залежно від густини нафти поділяють на легкі, обваженені та важкі. У легких нафтах міститься більше бензинових фракцій, відносно мало смол і сірки. З нафти цього типу виробляють мастила високої якості. Важкі нафти характеризуються високим вмістом смол. Щоб отримати з них масла, необхідно застосовувати спеціальні методи очищення – обробку вибірковими розчинниками, адсорбентами та ін. Однак важкі нафти – найкраща сировина для виробництва бітумів. Класифікація нафти за густиною приблизна, а на практиці відомі випадки, коли описані вище закономірності не підтверджувались.

Нафти можуть бути також класифіковані за вмістом в них вуглеводнів різних класів (хімічна класифікація), за вмістом сірки і якістю отримуваних нафтопродуктів (технологічна класифікація).

В основу хімічної класифікації нафти покладений груповий склад вуглеводнів фракції, яка википає при 250–300°C. Залежно від переважання у цій фракції вуглеводнів якогось одного класу (більше 50%) нафти діляться на 3 основні типи: метанові, нафтенові, ароматичні. За умови вмісту у цій фракції 25% і більше вуглеводнів інших класів нафти діляться на змішані типи.

За технологічною класифікацією нафти залежно від вмісту в них сірки діляться на 3 класи: I клас – малосірчисті нафти із вмістом в них сірки від 0 до 0,5%; II клас – сірчисті нафти із вмістом сірки від 0,51 до 1,9%; III клас – високосірчисті нафти із вмістом сірки більше 1,9%.

У табл.8.3 наведено перелік нафти, унікальних за фізико-хімічним складом.

Підвищений інтерес до нафти як сировини органічного синтезу потягнув за собою більш глибоке вивчення її складу і властивостей, а також удосконалення існуючих і створення нових прийомів переробки нафти. Цими проблемами займалися такі видатні вчені, як О.М. Бутлеров, Д.І. Менделєєв, В.В. Марковніков, Ф.Ф. Бельштейн, А.А. Курбатов, М.І. Коновалов, І.М. Губкін, Л.Г. Гурвич, М.Д. Зелінський, С.С. Намьоткін.

Неможливо уявити собі розвиток як хімії і фізики нафти, так і нафтової промисловості без наукового і практичного вкладу Д.І.Менделєєва. Він висунув оригінальну гіпотезу неорганічного утворення нафти, запропонував безперервну дробну перегонку нафти, яка використовується і донині, розробив методи обробки і визначення окремих частин нафти, підняв її роль як сировини для органічного синтезу. За його ініціативою для транспортування нафти річками і морями були застосовані нафтоналивні судна (танкери).

У США систематичні дослідження складу нафти були розпочаті ще у 1928 р. за програмою 6-го проекту Американського нафтового інституту (Р.Вешборн, Ф.Россіні, Б.Мейр). Великий вклад у науку про нафту внесли такі закордонні вчені, як Уотерман і Флюгтер із співробітниками, Ван Несс, Ван Вестен, Т.Ф. Єн, Г. Абрагам, Ф. Айзингер, М.А. Бестужев та ін.

Таблиця 8.3. Перелік нафт, унікальних за фізико/хімічним складом

Нафта	Ознака унікальності
Мангшилакська	Високий вміст парафіну, малосірчиста
Азербайджанська (суша і море)	Важка малосірчиста
Ярецька	Важка, шахтного видобутку
Троїцько-Анастасіївська IV горизонту	Низька температура застигання
Жаназол-Кенкіякська	Підвищений вміст сірководню
Тенгізька	Наявність сірководню і меркоптану, велика кількість світлих фракцій
Каліфорнійська	Підвищений вміст зв'язаного кисню і азоту

Сучасний період досліджень складу нафти характеризується широким використанням з цією метою інструментальних методів фізико-математичного аналізу. За останні роки стали відомі всі індивідуальні вуглеводні, що входять до складу бензинових фракцій нафти. Значно розширені відомості про хімічну будову вуглеводнів та гетероорганічних сполук у середніх і важких дистилятних фракціях. Є значні успіхи у вивченні будови речовин, які входять у залишкові фракції нафти, у тому числі смолисто-асфальтенові.

Найбільш актуальною проблемою в галузі хімії нафти залишається вивчення її хімічного складу, особливо важкої частини, оскільки без цього неможливе подальше поглиблення процесів переробки нафти і підвищення їх ефективності.

### 8.2.3. Хімічний склад і фізичні властивості газу

Природні газу – це газу, що знаходяться в надрах Землі, а також газу земної атмосфери. Вони частково розчинені у підземних і наземних водах і нафтах, сорбовані вугіллям і деякими глинистими породами. Природні газу виділяються з надр Землі під час вулканічної діяльності тектонічними щілинами, пов'язаними з газоносними пластами, виносяться мінеральними джерелами. Їх можна поділити на газу біохімічні, вулканічні, метаморфічні, повітряного і хімічного походження, газу радіоактивних і термоядерних процесів.

Біохімічні газу – продукти життєдіяльності бактерій. Вони виникають при перетвореннях органічних речовин, відновленні сульфатів чи інших мінеральних солей. У результаті таких процесів можуть утворюватися  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ .

Вулканічні газу виділяються з надр Землі при виверженнях. Вони розчинені у розплавленій магмі, а також утворюються в процесі дії парів води при високих температурах на речовини магми і контактуючих з магмою порід.

Метаморфічні газу утворюються при перетвореннях викопного вугілля та інших гірських порід під дією тепла і тиску; містять  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , різноманітні вуглеводні,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$  та ін.

Повітряні газу – газу атмосфери і газу, що знаходяться в надрах Землі. Сухе атмосферне повітря біля поверхні Землі складається з  $\text{N}_2$  (78,09 об. %),  $\text{O}_2$  (20,95 об. %), а також невеликих кількостей  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ . Важливим джерелом газів атмосфери служать вулканічні виверження, процеси «дихання Землі» (мікрогазові виділення), радіоактивний розпад та ін. Найбільш легкі газу (наприклад гелій) не накопичуються в атмосфері й відходять у світовий простір. Промислова діяльність людини також впливає на склад атмосфери.

*Гази, що знаходяться у надрах Землі, складаються з  $N_2$  та інертних газів; вільний кисень у них відсутній.*

*Гази хімічного походження виникають при хімічній взаємодії між газоподібними речовинами, водяними розчинами і гірськими породами як за нормальних умов, так і при підвищених температурах і тисках, що спостерігаються на різних глибинах земної кори. При цьому можуть утворюватися  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $N_2$ , а також  $CH_4$  та інші вуглеводні.*

*У результаті радіоактивних процесів та термоядерних реакцій утворюються гелій, аргон, ксенон та інші гази.*

*До природних газів відносяться також горючі гази, що накопичуються в породах-колекторах у вигляді самостійних газових покладів, і горючі гази, розміщені у вугільних пластах.*

*Походження природних горючих газів обумовлене біохімічним розпадом органічної речовини і подальшим метаморфізмом останнього під впливом геохімічних факторів. Крім того, горючі гази утворюються при взаємодії парів води з карбідами металів, а також  $CO$  і  $H_2$ .*

*Найбільше значення має природний газ із газоносних пластів – одна з основних горючих копалин, що займає ключові позиції у паливно-енергетичних балансах багатьох держав, важлива сировина для хімічної промисловості. Більше ніж на 90% воно складається з вуглеводнів, головним чином метану  $CH_4$ . Містить і більш важкі вуглеводні – етан, пропан, бутан, а також меркаптани і сірководень (зазвичай ці домішки шкідливі), азот і вуглекислий газ ( вони в принципі некорисні, але й не шкідливі), пари води, корисні домішки гелію та інших інертних газів.*

*У викопному природному газі містяться вуглеводні з низькою молекулярною масою. Він має приблизно такий склад (за об'ємом):*

*80–98% метану; 2–3% його найближчих гомологів – етану, пропану, бутану і невеликої кількості домішок – сірководню, азоту, благородних газів, оксиду вуглецю (IV) і водяної пари. У табл. 8.4 показано приблизний склад газових покладів різних родовищ.*

Основним газом самостійних газових покладів і вугільних пластів є метан. У газах, супутніх нафті, крім метану, містяться значні кількості його гомологів.

Теплота згоряння сухого природного газу 33,52–35,61 МДж/м<sup>3</sup> (8000–8500 ккал/м<sup>3</sup>). У табл. 8.5 наведено густину і теплоту згоряння газів, які входять до складу газоподібного палива.

За способом видобутку природні горючі гази поділяються на власне природні гази, що видобуваються із суто газових родовищ, які практично не містять нафти; супутні гази, котрі розчинені у нафті та добуваються разом з нею, і гази газоконденсатних родовищ, що знаходяться в пластах під тиском і містять (у результаті так званого «зворотного» випаровування) керосинові, а іноді й солярові фракції нафти. Власне природні гази і гази газоконденсатних родовищ виходять на поверхню Землі під значним тиском (50–100 ат); супутні гази виділяються з нафти у сепараторах під невеликим надлишковим тиском або при розрідженні. Природні та супутні гази складаються загалом з алканів, незначної кількості цикланів і ароматичних вуглеводнів, невеликих кількостей азоту і аргону, а також містять сліди гелію і водню. Крім того, іноді в газах містяться H<sub>2</sub>S, меркаптани і CO<sub>2</sub>. За складом природні горючі гази іноді поділяють на сухі та жирні. До жирних відносяться гази, що містять 50–100 (і більше) г/м<sup>3</sup> вуглеводнів від C<sub>3</sub> і вище. Власне природні гази зазвичай відносяться до сухих газів, супутні та газоконденсатні – до жирних.

Майже всі природні горючі гази зовсім не мають запаху або мають вельми слабкий запах, за яким їх складно розпізнати. Внаслідок цього важко своєчасно виявити присутність газу в приміщеннях і вжити заходів щодо запобігання його накопиченню, уникнувши пожеж, вибухів і отруєнь.

Для того, щоб можна було своєчасно виявити газ, який не має власного специфічного запаху, йому штучно додають запаху, тобто одоризують. Речовини, використововані для штучної одоризації газу, називаються одорантами, а апарати, в яких відбувається одоризація, – одоризаторами.

Уживані для одоризації газу речовини повинні відповідати ряду вимог, основні з яких наступні:

- запах одоранта має бути різким і специфічним, тобто відрізнятися від інших запахів житлових та інших приміщень;
- одоранти і продукти їх згоряння мають бути фізіологічно нешкідливими і не впливати на газопроводи, прилади та обстановку приміщень;
- одорант має бути недефіцитним.

Як одоранти найбільшого поширення набули органічні сірчисті сполуки (меркаптани, сульфіді і дисульфіді). Вони вживаються як у вигляді індивідуальних хімічних речовин (наприклад етилмеркаптан), так і у вигляді технічних промислових продуктів, що містять вказані сірчисті органічні сполуки (колодорант, пенталарм, каптан та ін.).

Таблиця 8.4. Склад газових покладів різних родовищ, об. %

Родовище	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub>
Шебелинське (Харківська обл.)	92,50	2,78	0,65	0,56	3,51
Дашавське (Львівська обл.)	97,80	0,50	0,20	0,10	1,40
Хрестищенське	93,50	3,30	0,80	0,30	2,00
Котелевське	87,40	5,50	2,40	0,80	3,30
Уренгойське (сеноман.)	98,80	0,07	–	–	1,10

Норма питомої витрати вживаного одоранту залежить як від його природи, так і від складу і властивостей газу, який одоризують, а також від кліматичних умов.

Характерною особливістю складу нафтових супутніх газів є наявність в них, окрім метану, також етану, пропану, бутанів і пари більш важких вуглеводнів. У багатьох з них присутні сірководень і негорючі компоненти: азот, вуглекислий газ, а також рідкісні гази—He, Ar. Останні містяться в кількостях, що дуже рідко становлять промисловий інтерес. У газах родовищ Апшеронського півострова, грозненських, сахалінських, Небіт-дагу їх близько 10–3%. Значні кількості He містяться в нафтових супутніх газах деяких родовищ США: Харлей (штат Юта) – 7,16%; Клітсайд (штат Техас) – до 2%.

Нафта і газ скупчуються в таких ділянках земної кори («пастках»), де фізичні та геологічні умови сприяють їх тривалому збереженню.

Будь-який газ має здатність у тій чи іншій мірі розчинятися в рідині. На кількість розчиненого газу впливають його властивості, природа рідини і зовнішні умови (тиск, температура).

Вуглеводневі гази, що утворилися одночасно з нафтою і залягають разом з нею, знаходяться в розчиненому вигляді, утворюючи нафтогазові пласти. Оскільки температура в покладах нафти змінюється мало, то кількість розчинених у нафті газів залежить головним чином від їх властивостей і тиску в пласті.

Розчинність газоподібних вуглеводнів у нафті підвищується зі збільшенням молекулярної маси газу. Різна розчинність вуглеводневих газів приводить до того, що в природних умовах, коли нафта і газ містяться в одному підземному резервуарі, гази об'єднуються за рахунок майже повного розчинення в нафті при високому тиску більш важких вуглеводнів. Тому в підземному резервуарі, в якому нафта залягає разом з газом, частина вуглеводневих газів (більш важких) знаходитиметься в розчиненому вигляді, а частина (головним чином легша: метан, етан) розташовуватиметься над нафтою, утворюючи так звану газову шапку. При розкритті пласта шляхом буріння свердловини спочатку почне фонтанувати газ газової шапки, а потім вже внаслідок зниження тиску виділятиметься газ із розчину (нафти). Спочатку з'являться гази, що мають найменшу розчинність, а при значному зниженні тиску почнуть виділятися гази з максимальною розчинністю.

Таблиця 8.5. Характеристика газів, які входять до складу газоподібного палива

Газ	Позначення	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Теплота згорання	
			МДж/м <sup>3</sup>	ккал/м <sup>3</sup>
Водень	H <sub>2</sub>	0,090	10,80	2579
Азот елементарний	N <sub>2</sub>	1,251	—	—
Азот повітря (з домішкою аргону)	N <sub>2</sub>	1,257	—	—
Кисень	O <sub>2</sub>	1,428	—	—
Оксид вуглецю	CO	1,250	12,65	3018
Вуглекислота	CO <sub>2</sub>	1,964	—	—
Сірчистий газ	SO <sub>2</sub>	2,858	—	—
Сірководень	H <sub>2</sub> S	1,520	23,40	5585
Метан	CH <sub>4</sub>	0,716	35,85	8555
Етан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,342	63,80	15226
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,967	91,30	21795
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2,593	118,74	28338
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3,218	146,20	34890
Етилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,251	59,10	14107
Пропілен	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,877	86,07	20541
Бутилен	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2,503	113,60	27111
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,485	141,50	33528

Деяка частина цих газів виділяється з нафти тільки після виходу її на поверхню. Газова шапка є складовою частиною нафтового покладу, який експлуатується з урахуванням максимального використання пластової енергії газу (його тиску) для фонтанного видобування нафти. Іншими словами, газові шапки газонафтових родовищ не є самостійними об'єктами видобування газу.

Кількість газу в кубічних метрах, яка припадає на 1 т нафти, що видобувається, називають газовим чинником. Газовий чинник для різних родовищ неоднаковий і залежить від природи родовища, режиму його експлуатації і може змінюватися від 1–2 м<sup>3</sup> до декількох тисяч м<sup>3</sup> на тонну нафти, що здобувається. Зазвичай газу міститься 200–400 м<sup>3</sup> в 1 т нафти. Склад нафтових супутніх газів залежить від природи нафти, в якій вони розміщені, а також від прийнятої схеми відділення газу від нафти при виході їх зі свердловини. Склад супутніх газів деяких нафтогазових родовищ показано в табл. 8.6.

Склад нафтових супутніх газів, що виділяються з нафти в процесі її видобутку, значно відрізняється від складу вільних газів, що видобуваються з газоносних пластів того ж родовища. Впливом розчинності важких вуглеводнів можуть бути пояснені часто спостережувані розбіжності у складі зразків газів, що отримуються з однієї і тієї ж нафтової свердловини. Склад газів сильно залежить від умов відбору проби, тиску, під яким знаходиться газ в свердловині, співвідношення в пробі вільного газу з покладу і газу, що виділився з нафти при її підйомі в свердловині. У зв'язку з цим вміст і склад важких вуглеводнів у газах, відібраних на одній і тій же площі, показують значні коливання. Це відноситься і до таких добре розчинних газів, як H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>.

Більша частина нафтових супутніх газів відноситься до так званих «жирних» газів, що містять, окрім метану, важкі вуглеводні (пропан, бутан і т. д.) в кількості 50 г/м<sup>3</sup> і вище. Гази, що складаються переважно з метану і містять до 50 г/м<sup>3</sup> важких вуглеводнів, називають «сухими», або «пісними». Це головним чином гази суто газових родовищ; вміст метану в них може складати 90–98%. При переробці жирні гази перш за все піддаються так званому «відбензинюванню» (видаленню бензину), в результаті якого з них виділяються вуглеводні, що входять до складу бензину. Отриманий в ході такого процесу бензин називається газовим. Після

відбензинювання нафтові супутні гази складаються переважно з метану, а також невеликих кількостей етану, пропану і бутану.

Нафтові супутні гази використовують як паливо і хімічну сировину. Енергетичне використання нафтових супутніх газів пов'язане з їх високою теплотворною здатністю, яка коливається від 9300 до 14000 ккал на 1 м<sup>3</sup> вуглеводневої частини газу. При електрокрекінгу з метану утворюється ацетилен; при конверсії метану перегрітою водяною паром або CO<sub>2</sub> у присутності каталізаторів – суміш CO і H<sub>2</sub>, що застосовується в багатьох органічних синтезах. Етан і пропан нафтових супутніх газів можуть служити джерелом отримання ацетилену, бутілену, ацетальдегіду, інших кисневмісних з'єднань. Бутан може бути використаний для отримання дивінілу, бутілових спиртів, метилетилкетона та інших сполук.

Гази нафтопереробки – гази, що виділяються при перегонці нафти або утворюються при крекінгу, піролізу, коксуванні, деструктивній гідрогенезації та інших процесах її переробки.

Таблиця 8.6. Склад супутніх газів, об. %

					Вищі вуглеводні	Інші гази: N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
Родовище	Метан	Етан	Пропан	Бутани		
Гуймазинське	41,9	20,0	17,3	7,9	3,3	9,6
Ромашкинське	37,0	20,0	18,5	8,2	4,7	11,6
Бугурусланське	72,5	9,8	7,5	8,3	–	1,9
Грозненське	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–
Сураханське	89,7	0,16	0,13	0,28	1,26	8,4

При перегонці нафти склад вуглеводнів не змінюється, відбувається лише процес термічного розділення її на окремі фракції: бензинову, гасову, газойлеву і т.ін. Співвідношення різних вуглеводнів в газах прямої перегонки нафти суттєво залежить від природи взятої сировини.

Гази нафтопереробки містять від 12 до 51% неграничних вуглеводнів. У газах рідкофазного крекінгу вміст метану знижується до 40–50%, в газах парофазного крекінгу – до 30% і в газах каталітичного крекінгу – до 10%. Гази каталітичного і термічного рідкофазного крекінгу за

загальним вмістом граничних вуглеводнів близькі між собою, але різко відрізняються за складом компонентів. Кількість неграничних газів цих двох процесів практично однакова, за складом компонентів вони близькі.

Гази вугільних пластів добуваються при розробці вугільних родовищ з метою запобігання їх виділенню в гірничі виробки.

В останні роки стає все більш очевидною об'єктивна необхідність добування і використання метану вугільних родовищ як енергоносія для промислових і комунальних потреб.

Основними джерелами виробництва зріджених вуглеводневих газів є супутні гази, гази стабілізації нафти, жирні природні гази газоконденсатних родовищ і гази нафтопереробки.

Кількість зріджених газів, отриманих з однієї тонни нафти, залежить від технологічної схеми нафтопереробки.

У практиці зрідженими вуглеводневими газами називають вуглеводні, які в чистому вигляді або у вигляді сумішей при невеликому підвищенні тиску і температури навколишнього середовища переходять в рідкий стан. До таких вуглеводнів відносяться пропан  $C_3H_8$ , бутан  $C_4H_{10}$  (ізобутан і н-бутан), пропілен  $C_3H_6$ , бутилен  $C_4H_8$ . Іноді гази називають «рідкими».

Пропан  $CH_3CH_2CH_3$  – це безбарвний, горючий, такий, що не має запаху, газ з молекулярною вагою 44,068. Температура плавлення пропану складає  $-187,69^{\circ}C$ , температура кипіння –  $(-42,07^{\circ}C)$ , температура займання –  $465^{\circ}C$ ; межі вибуховості в суміші з повітрям 2,1–9,5 об. %, теплота згоряння газу до рідкої води і  $CO_2$  – 120,34 ккал/кг ( $25^{\circ}C$ );  $\Delta H^{\circ}_{293} = 24,820$  ккал/моль ( $25^{\circ}C$ ), теплоємність  $C_{po} = 17,57$  кал/град·моль. Пропан міститься в природних газах, в супутніх газах нафтовидобутку і нафтопереробки, наприклад в газах каталітичного крекінгу, в коксових газах, газах синтезу вуглеводнів із  $CO$  і  $H_2$  по Фішеру – Тропшу. З промислових газів пропан виділяють ректифікацією під тиском, низькотемпературною абсорбцією в розчинниках під тиском, адсорбцією активним вугіллям, молекулярними ситами.

Пропан знайшов застосування як розчинник для депарафінізації і деасфальтування нафтопродуктів, в процесах полімеризації вінілових

ефірів і для екстракції жирів. Пропан застосовують також для отримання сажі; спільно з киснем – для різки металу. У суміші з бутаном в балонах пропан широко використовується як побутовий газ і як бездимне пальне для автомобілів.

Бутани – газоподібні насичені вуглеводні  $C_4H_{10}$ , без кольору і запаху, молекулярна вага 58,52. Відомо 2 ізомери: н-бутан  $CH_3(CH_2)CH_2CH_3$  та ізобутан  $(CH_3)_2CHCH_3$ . Бутани містяться в нафтових газах, у природному газі та газах нафтопереробки. Температура плавлення н-бутану –  $(-138,4^\circ C)$ , а ізобутану –  $(-159,6^\circ C)$ . Теплота випаровування н-бутану – 5035 ккал/моль  $(25^\circ C)$ , а теплота згоряння – 635,05 ккал/моль  $(p = const, 25^\circ C)$ .

Останнім часом стали зріджувати метан, етан та етилен. Їх зріджування, зберігання і транспортування здійснюються зазвичай під тиском, близьким до атмосферного, але при низьких температурах (від  $-161$  до  $-90^\circ C$ ).

Перехід зріджених вуглеводневих газів у газоподібний або рідкий стан залежить від тиску, температури, об'єму і складу. Зріджений пропан може бути використаний в температурному інтервалі від  $-35$  до  $+45^\circ C$ , а бутан в умовах з природним випаровуванням не може застосовуватися при температурі нижче  $0^\circ C$ .

При роботі зі зрідженими газами необхідно враховувати наступне:

- пари зрідженого газу важчі за повітря;
- суміш пари зріджених вуглеводневих газів з повітрям вибухонебезпечна. Межі вибуховості для пропану: нижній – 2%, верхній – 9,5%, для бутану: нижній – 1,8% і верхній – 8,5%. Якщо вміст пари пропану або бутану в повітрі вищий за верхню межу, то при піднесенні відкритого полум'я газоповітряна суміш спалахує, газ згоряє і, підходячи до верхньої межі, вибухає;
- при зберіганні зріджених вуглеводневих газів у відкритих посудинах газ випаровується, утворюючи з повітрям вибухонебезпечну суміш навіть за умови, що температура повітря децю нижча за температуру кипіння рідини;
- водяна пара в газоповітряній суміші знижує можливість її запалення;

- тиск насиченої пари зрідженого газу значно вищий за тиск пари бензину;
- за умови відбору пари зрідженого газу з ємності температура знижується, зменшується також тиск пари в ній; прискорений відбір рідини не знижує тиск в ємності;
- при підвищенні зовнішньої температури рідина значно розширюється, тому ємності сховищ, балонів не слід заповнювати повністю. Необхідно обов'язково контролювати, щоб ступінь наповнення не перевищив норму;
- при контакті із зрідженими газами під час їх відкачування або закачування в посудини внаслідок прискореної абсорбції тепла рідиною при її випаровуванні можливе обмороження рук або інших частин тіла.

Швидке зростання виробництва і споживання зріджених газів обумовлене їх властивостями. При порівняно невеликому тиску вони переходять в рідкий стан, що обумовлює економічність їх транспортування. Їх можна транспортувати в залізничних і автоцистернах, у танкерах, у балонах. При великих об'ємах перевезення іноді виявляється вигідніше транспортувати їх трубопроводами. У рідкому стані пропан зменшує свій об'єм в 290 разів, бутан – в 222 рази. Висока ефективність згоряння зріджених газів визначається теплотою згоряння компонентів (вища теплота згоряння пропану – 100 МДж/м<sup>3</sup>, бутану – 134 МДж/м<sup>3</sup>) і чистотою полум'я згоряння. У порівнянні з природним газом зріджені газу мають теплоту згоряння майже в 3 рази більшу, а в порівнянні зі штучним газом – в 6 разів більшу. ККД побутових приладів, що працюють на зрідженому газі, значно вище, ніж ККД приладів, що працюють на твердому і рідкому паливі. Відсутність сірки в зріджених газах зумовлює різке зниження вмісту шкідливих домішок в повітрі при згорянні газу і покращує умови праці обслуговуючого персоналу.

На сьогодні газ є одним з основних видів палива і хімічної сировини для низки найважливіших галузей промисловості. Застосування газу приводить до поліпшення якості продукції, що випускається, зростання продуктивності праці, зниження собівартості, підвищення культури виробництва, полегшення умов праці. Великі вигоди і зручності від використання газу на побутові потреби отримує населення. За останні роки різко збільшилося застосування зріджених

вуглеводневих газів для опалювання побутових і комунальних приміщень, сушки, різки і зварювання металів, як палива для двигунів внутрішнього згорання, автомобілів, тракторів, автотранспорту і легкових автомобілів. Величезне значення має використання газів у сільському господарстві для сушки зерна, тютюну, трави і ін.

#### 8.2.4. Метан вугільних пластів

Метан вугільних пластів, або, як його ще називають, шахтний метан, впродовж сотень років видобутку вугілля розглядався виключно як «ворог» шахтарів, джерело вибухів і раптових викидів вугілля і породи в шахтах. На боротьбу з ним з метою забезпечення безпеки гірничих робіт і збільшення продуктивності праці шахтарів витрачалися (і витрачаються) значні матеріальнотехнічні, енергетичні та трудові ресурси. Метан відноситься до парникових газів, він безперервно виділяється в процесі метаморфізму вугілля, а також в ході їх видобування і переробки. Інтенсивність поглинання довгохвильового випромінювання Землі метаном в 21 раз вища, ніж вуглекислим газом. Оцінка показує, що при середньому вмісту метану в донецькому вугіллі 15 м<sup>3</sup>/т і середньорічному рівні видобутку вугілля (80 млн. т), який склався в Україні, кількість метану (1,2 млрд. м<sup>3</sup>), що виділяється при видобуванні та транспортуванні вугілля, щодо внеску в парниковий ефект еквівалентна спалюванню 9 млрд. м<sup>3</sup> природного газу.

Як супутня корисна копалина шахтний метан використовується протягом більше 40 років, головним чином для задоволення енергетичних потреб шахт. Як самостійний енергетичний ресурс метан вугільних пластів почав розглядатися енергетиками з 70-х років минулого століття. Таким чином, проблема дегазації вугільних полів має три аспекти: забезпечення безпеки проведення гірничих робіт, видобування метану як енергоносія, зниження викидів метану в атмосферу.

Зважаючи на відсутність єдиних надійних методик визначення запасів шахтного метану дані про його запаси дуже відрізняються. Їх величину в головних вуглевидобувних країнах світу за одним з джерел наведено в табл. 8.7.

Ресурси шахтного метану в Україні за різними джерелами відрізняються від наведених в табл. 8.7. За даними колишнього Державного комітету України з

геології, ресурси метану, розраховані за шахтними полями і ділянками, що підлягають дегазації, тобто які містять більше 10 м<sup>3</sup> метану на 1 т гірської маси, складають 1083 млрд. м<sup>3</sup>, зокрема в робочих вугільних пластах 562 млрд. м<sup>3</sup>, в неробочих – 521 млрд. м<sup>3</sup> (1988 р.). З урахуванням газу, що міститься у вміщуючих породах і скупченнях, загальні запаси газу в українській частині Донбасу оцінювалися в 1,3 трлн. м<sup>3</sup>, з них ті, що видобуваються, можуть скласти 850 млрд. м<sup>3</sup>. Наведені дані належать до найбільш песимістичних, оскільки, на думку деяких геологів України, вони отримані при розвідці вугілля, яка виконана до глибини 1200 м і лише по деяких регіонах Донбасу – до глибини 1800 м. За оптимістичними прогнозами, при постановці спеціальних розвідувальних робіт на газ до глибин 5000–5500 м запаси метану вугільних родовищ можуть бути істотно збільшені. Розраховані за прийнятою, зокрема в США, методикою, в основу якої покладена щільність ресурсу на одиницю площі, ресурси шахтного метану в Україні оцінюються величиною близько 12 трлн. м<sup>3</sup> з урахуванням метану вміщуючих порід. При цьому середня щільність ресурсів метану у вугільних пластах південно-західної частини Донбасу за розрахунками українських і американських геологів складає від 90 до 107 млн. м<sup>3</sup>/км<sup>2</sup>. Проте більшість українських геологів оцінюють ресурси шахтного метану в Україні в 2,5–3,0 трлн. м<sup>3</sup>.

Таблиця 8.7. Запаси метану вугільних пластів в основних вугледобувних країнах світу

Країна	Запаси вугілля, млрд. т	Запаси шахтного метану, трлн. м <sup>3</sup>
Росія	6500	17–113
Китай	4000	30–35
Канада	7000	5,7–76
Австралія	1700	8,5–14,2
США	3900	11,3
Німеччина	320	2,8
Польща	160	2,8
Великобританія	190	1,7
Україна	140	1,7
Казахстан	170	1,1
ПАР, Зімбабве, Ботсвана	150	0,9
Індія	160	0,9

Метан у вугіллі знаходиться в сорбованому на поверхні вугільних частинок стані, а також у розчиненому в органіці вугільної речовини і вільному стані в транспортних і закритих каналах і порах. Середній вміст газу-метану у вугільних пластах залежно від марки вугілля характеризується наступними даними (м<sup>3</sup> на тонну сухої беззольної маси):

марка Д – довгополуменева	0–5
Г – газове	5–15
Ж – жирне	10–20
К – коксівне	10–25
Т – пісне	10–30
А – антрацити	15–35

Вміст газу у вугіллі залежить від глибини залягання пластів, ступеня метаморфізму вугілля, умов залягання (структури), багатьох інших чинників. Згідно з рядом досліджень середні значення природної метаноносності вугілля при переході його від довгополуменевого і газового до антрацитів зростають від 8–10 до 30–40, а в суперантрацитах різко знижуються до мінімальних значень – 0,3–0,5 м<sup>3</sup>/т сухої беззольної маси. Газоносність багатьох пластів складає 20–60 м<sup>3</sup>/т видобутого вугілля і більше.

Зміна метаноносності в окремо взятому пласті із зростанням глибини його залягання характеризується максимальним темпом збільшення в початковій стадії і сповільненим темпом при досягненні глибин 600–1000 м, де газоносність вугілля досягає сорбційної ємності та стабілізується.

Середні значення газоносності вміщуючих порід коливаються в межах від 0,2–0,3 до 1,0–1,5 м<sup>3</sup>/т порід, а максимальні значення досягають 1,6–3,6 м<sup>3</sup>/т. Враховуючи велику товщину пластів вміщуючих порід, загальний вміст метану в них може бути вельми значним і являти

промисловий інтерес для його видобутку. Вважається встановленим, що до глибин 1200–1300 м природна метаномісткість у вугільних пластах робочої потужності складає 40–50% загального об'єму ресурсів метану, на частку вугільних пластів і пропластків неробочої потужності (менше 0,5 м) припадає 20–30% ресурсу і на частку вміщуючих порід – 30–40%.

Вугільні пласти з високою газоносністю можуть розглядатися і розроблятися як комплексні родовища вугілля і газу, оскільки кількість газу, що виділяється, у ряді випадків наближається до 100 м<sup>3</sup>/т, що в перерахунку на теплотворну здатність складає більше 10% калорійності вугілля.

До останнього часу видобування метану вугільних пластів зумовлювалося винятково вимогами безпеки. Видобування метану здійснюється системами підземної і поверхневої дегазації через свердловини, пробурені в підземних гірничих виробках і з поверхні землі. У 80-ті роки минулого століття в Донецькому басейні дегазація здійснювалася на 115–120 шахтах з 272, ефективність видобування метану не перевищувала 25%. Із щорічно видобутих 800 млн. м<sup>3</sup> метану використовувалося не більше 10%, головним чином для опалювання шахтних котелень. Аналіз діяльності об'єднання «Донецьквугілля» за 10 років показав, що зі всієї кількості метану, що виділився при видобутку вугілля, 80% викинуто в атмосферу системами вентиляції шахт, 18% видобуто системами підземної дегазації шахт і 2% – через свердловини, пробурені з поверхні. Метан, що міститься у вентиляційній суміші, має концентрацію 0,2–0,6%. Така суміш може використовуватися як дуттьове повітря енергетичних установок, проте ця технологія не знайшла практичного застосування. В отриманій у процесі підземної дегазації метаноповітряній суміші його концентрація досягає на деяких шахтах 60%, але зазвичай знаходиться в межах 25–30%, що обмежує її використання в енергетичних цілях.

Реальні успіхи у видобуванні шахтного метану досягнуті в США. Промислове видобування шахтного метану

розпочалося в цій країні у 1984 р., коли було отримано 280 млн. м<sup>3</sup> газу через 284 свердловини. До 1997 р. було пробурено вже 7300 свердловин, а об'єм видобування досяг 32 млрд. м<sup>3</sup>, що склало 6% загального об'єму споживання газу. У 2000 р. число пробурених свердловин досягло 8000, а об'єм видобування склав 35 млрд. м<sup>3</sup>. Основна частина газу, що видобувається на вугільних родовищах США, отримується за рахунок застосування методів інтенсифікації припливу газу в свердловини, зокрема методу гідророзриву пластів. У той же час з полів діючих шахт видобувається і використовується 1,8 млрд. м<sup>3</sup>. Загальні запаси шахтного метану в США за останніми даними оцінюються в 27 трлн. м<sup>3</sup>, а видобувні, за різними оцінками, складають від 1,35 до 3,8 трлн. м<sup>3</sup>. Одним з найбільш вагомих чинників, що стимулюють початок активного видобування цього нетрадиційного ресурсу, було ухвалення в 1980 р. закону про альтернативні види палива, яким надавалася податкова знижка (tax credit), рівна приблизно 15–20 дол. на у. т. видобутого або використаного нетрадиційного ресурсу. Вартість газу на голові свердловини залежить від багатьох чинників – глибини залягання вугільного пласта, його товщини, проникності порід, використання методів інтенсифікації газовіддачі (табл. 8.8).

У 1992 р. податкові пільги були скасовані, проте на той час технологія видобування була розвинута настільки, що її вартість в більшості випадків стала в 2–3 рази меншою вартості видобування природного газу. Досвід США цікавий з ряду причин: основна частина газу видобувається на тих вугільних родовищах, де видобуток вугілля не проводиться або зовсім не передбачається; сама технологія видобутку газу досягла високого рівня – свердловини пробурюють за декілька днів, процес видобування повністю комп'ютеризований, вирішені проблеми підтримки високої якості газу і підключення свердловин до газопроводів, а також проблеми відкачування і відведення мінералізованих вод. Важливими є ухвалення законодавства про надання пільг в початковий період розробки родовищ, а також той

факт, що враховуючи розкиданість і порівняно невеликий обсяг родовищ їх розробка здійснюється малими компаніями.

Таблиця 8.8. Вартість видобутку шахтного метану в основних вугільних басейнах США (дані 2000р.)

Вугільний басейн	Штат	Щільність ресурсу, га/свердловину	Вартість буріння і облаштування свердловини, дол	Коефіцієнт видобутку початкових запасів	Вартість газу на голові свердловини, дол./тис. м <sup>3</sup>
Сан-Хуан	Колорадо, Нью-Мексико	128	750 000	0,8	4
Блек Уорріор	Алабама, Миссисипі	32	немає даних	0,65	9
Центральні Аппалачі	Вірджинія, Кентуккі, Теннесі	32	немає даних	0,5	немає даних
Пайсінс	Колорадо	16	834 000	0,15	44,7
Грейт-Грін-Рівер	Вайомінг, Колорадо	64	750 000	0,6	13
Рейтон	Колорадо, Нью-Мексико	64	330 000	0,55	6,5
Уїнта	Юта	64	400 000	0,5	9
Паудер-Рівер	Вайомінг, Монтана	32	65 000	0,5	9

При припиненні видобутку вугілля і закритті шахт у ряді західноєвропейських країн, а також в Україні відбуваються складні газодинамічні процеси.

При закритті шахти з порушеного гірничого масиву і ціликів, що залишилися, в шахтний простір продовжує виділятися метан, який поступово витісняє з нього повітря, при цьому в шахті створюється

газоповітряна суміш з концентрацією метану в середньому 50%. Одночасно відбувається складний газообмін між атмосферним повітрям і шахтним простором. Через неущільнений шахтний стовбур та інші нещільності при підвищенні атмосферного тиску повітря надходить у шахту, має місце і зворотний процес. Після зупинки шахти піднімається рівень шахтних вод. Якщо він досягає нижньої частини шахтного стовбура, метан або метаноповітряна суміш, тиск яких підвищується, шукають вихід в атмосферу через різні нещільності, а також накопичуються під щільними породами і куполами. Викиди в атмосферу трапляються в непередбачених місцях і можуть бути надзвичайно небезпечними.

Для запобігання негативним явищам, пов'язаним з поведінкою шахтного метану при закритті шахт, застосовують відкачування води з шахти; буріння дегазацийних шпурів (свердловин) у місця скупчення метану в шахтному просторі; встановлення зворотних клапанів у шахтному стовбурі, щоб уникнути підсосів повітря в шахту.

Найбільш радикальними для запобігання шкідливому впливу на навколишнє середовище викидів метану із закритих шахт є його організований видобуток і подача в газопроводи або використання як палива для котельних або енергоустановок. Позитивний багаторічний досвід утилізації метану із зупиненої шахти накопичений у Франції; останніми роками успішний комерційний видобуток газу із закритих шахт здійснюється у Німеччині.

В Україні можливий рівень видобутку шахтного метану оцінюється в 6–7 млрд. м<sup>3</sup>. Територіально родовища шахтного метану знаходяться поблизу потенційних споживачів теплової й електричної енергії, що збільшує перспективність його використання, зокрема в децентралізованій енергетиці.