Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии (ВМС и НХ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ ГЭК

Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
_____ В. В. Шелковников
«14» 06 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ВЛИЯНИЕ СПИРТОБЕНЗОЛЬНЫХ СМОЛ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА РАСТВОРА НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА В ДЕКАНЕ

по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки 040301 – Химия

Упыренко Евгений Витальевич

Зав. каф. ВМС и НХ
д-р хим. наук, профессор
_____ А. В. Восмериков
подпись
«14» 06 2019 г.

Руководитель ВКР
канд. хим. наук, доцент ТГУ
_____ Г. И. Волкова
подпись
«20» июня 2019 г.

Автор работы
студент группы № 08505
_____ Е. В. Упыренко
подпись

Томск–2019

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов, в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП В.В. Шелковников

РЕФЕРАТ

Работа содержит 65 страниц текста, 14 рисунков, 6 таблиц, 79 источников литературы.

В дипломной работе изучено влияние спиртобензольных смол, ультразвуковой обработки и комплексного воздействия на структурно-механические свойства, седиментационную и агрегативную устойчивость раствора нефтяного парафина в декане.

В качестве объектов исследования использовали нефтяной парафин и спиртобензольные смолы, выделенные из высокосмолистой нефти Усинского месторождения методом колоночно-адсорбционной хроматографии.

Основные методы, используемые в работе: колоночно-адсорбционная хроматография, ультразвуковая обработка, ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, элементный анализ, ротационная вискозиметрия, метод «холодного стержня», экспресс-анализ низкотемпературных показателей.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....5

ВВЕДЕНИЕ .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1. Литературный обзор.....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.1 Асфальтосмолопарафиновыеотложения .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.1.1 причины образования аспо .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.1.2 Механизм образования АСПО .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.1.3 Борьба с отложениями АСПО .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.2 Состав и характеристика САВ.....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.2.1 Нефтяные смолы .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.2.2 Асфальтены .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.3 Нефтяные дисперсные системы .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.3.1 Устойчивость НДС .....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.3.2 Реологические свойства НДС.....**Ошибка! Закладка не определена.**

1.4 Структура и кристаллизация парафиновых углеводородов**Ошибка! Закладка не определена.**

1.4.1 Исследование состава и свойств парафинистых систем**Ошибка! Закладка не определена.**

1.5 Влияние ультразвуковой обработки на свойства парафинистых систем..... **Ошибка! Закладка не определена.**

1.5.1 Влияние на кристаллизацию.....**Ошибка! Закладка не определена.**

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 6

2.1 Объекты исследования 25

2.2 Методы исследования 25

2.2.1 Методика проведения ультразвуковой обработки 26

2.2.1.2 Расчет интенсивности ультразвукового дезинтегратора УЗДН 2Т 26

2.2.2 Определение температуры застывания растворов методом экспресс-анализа 28

2.2.3 Определение реологических характеристик растворов.....28

2.2.3.1 Расчет энергии разрушения дисперсной системы.....28

2.2.3.2 Расчет энергии активации вязкого течения.....29

2.2.4 Определение количества осадка методом «холодного стержня» 29

2.2.5 Методика проведения микроскопических исследований**Ошибка! Закладка не определена.**

2.2.6 Метод инфракрасной спектроскопии 30

2.2.7 Метод протонного магнитного резонанса.....**Ошибка! Закладка не определена.**

2.2.8 Определение элементного состава 32

2.2.9 Определение молекулярной массы методом криоскопии в нафталине 32

2.2.10 Структурно-групповой анализ смолистых компонентов осадков 34

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 36

3.1 Влияние условий обработки на прочностные характеристики раствора нефтяного парафина в декане 42

3.2 Влияние условий обработки на вязкостно-температурные характеристики раствора нефтяного парафина в декане 45

3.3 Влияние условий обработки на свойства кристаллизации раствора нефтяного парафина в декане 46

3.4 Влияние условий обработки на седиментационную устойчивость раствора нефтяного парафина в декане. 48

Структурно-групповой состав нефтяных смол ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.5.3.1 Определение структурных фрагментов нефтяных смол методом ИК-спектроскопии ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.4.3.2 Определение состава нефтяных смол методом ПМР-спектроскопии ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.4.3.3 Исследование элементного состава нефтяных смол**Ошибка! Закладка не определена.**

3.4.3.4 Расчет структурно-групповых параметров молекул нефтяных смол ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

3.4.3.5 Построение структурных формул молекул нефтяных смол**Ошибка! Закладка не определена.**

Заключение 48

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 55

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВПН – высокопарафинистые нефти

НП – нефтяной парафин

НП-д – раствор нефтяного парафина в декане

УЗ – ультразвук

УЗО – ультразвуковая обработка

НДС – нефтяная дисперсная система

САК – смолисто-асфальтеновые компоненты

АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения

ССЕ – сложная структурная единица

СГА – структурно-групповой анализ

$T_з$ – температура застывания

ΔW – удельная энергия разрушения дисперсной системы

ΔE_a – энергия активации вязкого течения

ИК-спектры – инфракрасные спектры

п. п. – полоса поглощения

ЛВЖ – легковоспламеняющиеся жидкости

ПДК – предельная допустимая концентрация

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с выработкой крупнейших высокопродуктивных месторождений легкой нефти и вводом в эксплуатацию месторождений высокопарафинистой нефти (ВПН) со значительным содержанием высокомолекулярных углеводородов нормального строения [1, 2] все больше внимания уделяется разработке новых технологий добычи и транспортировки таких нефтей.

Высокопарафинистые нефти (ВПН) – это реологически сложные жидкости, обладающие высокой вязкостью и высокой температурой застывания. Такие нефти теряют текучесть уже при положительных температурах в результате кристаллизации парафиновых углеводородов. Кроме этого, при добыче и транспортировке ВПН возникают осложнения, связанные с асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО) на поверхности нефтепромыслового и трубопроводного оборудования, которые существенно снижают дебит скважины, фильтрационные характеристики пласта, закупоривают поры, уменьшают полезное сечение насосно-компрессорных труб, и, как следствие, сильно осложняют добычу нефти, увеличивают расход электроэнергии при добыче, приводят к повышенному износу оборудования. Для решения проблем, возникающих при добыче и транспортировке ВПН, существуют различные методы воздействия: механические, тепловые, физические, химические и комплексные [3-10]

В настоящее время особо широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки (УЗО), так как она является наиболее экологически безопасной как для недр, так и для окружающей среды. Однако, характер влияния УЗО зависит от компонентного состава системы и требует дополнительных исследований [11-13].

Исследования показали, что непосредственно ультразвуковое воздействие на высокопарафинистые дисперсные системы приводит к увеличению их структурно-реологических характеристик [14, 15].

При комплексном воздействии на такие дисперсные системы в присутствии полимерных депрессорных присадок [16] нивелируется негативное влияние ультразвуковой обработки, и, как следствие, улучшаются вязкостно-температурные параметры из-за синергетического эффекта [17].

Изучение поведения высокопарафинистых систем различного компонентного состава можно упростить, если использовать модельные системы.

Цель данной работы: исследование влияния спиртобензольных нефтяных смол и ультразвуковой обработки на свойства 6 % мас. раствора нефтяного парафина в декане, используемого в качестве модели ВПН.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выделить спиртобензольные смолы из высокосмолистой нефти Усинского месторождения методом колоночно-адсорбционной хроматографии.
2. Определить структурно-групповой состав смол с использованием метода ИК-спектроскопии; Провести структурно-групповой анализ молекул нефтяных смол с использованием методов ПМР-спектроскопии, элементного анализа и значений молекулярной массы.
3. На основе данных структурно-группового анализа построить гипотетические формулы молекул СБС.
4. Изучить влияние ультразвуковой обработки, добавки спиртобензольных смол и комплексного воздействия на реологические свойства раствора нефтяного парафина в декане.
5. Исследовать влияние способа воздействия на агрегативную и седиментационную устойчивость раствора нефтяного парафина в декане.

Объекты исследования:

- нефтяной парафин;
- спиртобензольные нефтяные смолы.

Для решения поставленных задач использованы следующие приборы:

- ультразвуковая установка УЗДН (мощность 1 кВт, частота 22 кГц, интенсивность ультразвука 18 Вт/см^2);
- ротационный вискозиметр HAAKE Viscotester IQ;
- микроскоп AXIO LAB.A1 Carl Zeiss;
- газожидкостный хроматограф «Perkin-Elmer SIGMA 2B»;
- ИК-Фурье-спектрометр Nicolet-5700-22 фирмы Bruker;
- радиоспектрометр ЯМР фирмы Bruker;
- CHNS-анализатор Vario el cube
- измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов «Кристалл» (ИХН СО РАН).

Степень новизны результатов научного исследования:

- определен структурно-групповой состав исходных спиртобензольных смол;

впервые выявлено влияние ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства раствора нефтяного парафина в декане в присутствии спиртобензольных смол;

Практическая значимость:

- результаты исследований позволяют оценить поведение дисперсных систем различного компонентного состава, обработанных акустическим полем, и прогнозировать образование парафиновых отложений на нефтяном оборудовании;
- получены новые знания о химической природе спиртобензольных нефтяных смол, что имеет большое значение для объяснения их поведения при добыче и транспорте углеводородного сырья.

Апробация работы: по результатам исследований сделан устный доклад на международной конференции:

1. Упыренко Е. В. Влияние спиртобензольных смол и ультразвуковой обработки на свойства раствора нефтяного парафина в декане / Е. В. Упыренко, А. В. Морозова, Г. И. Волкова // Труды XXIII Международного научного симпозума студентов и молодых ученых им. Академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр»,

8-12 апреля 2019 г., г. Томск – Томск: Изд-во ТПУ, 2019 (устный доклад).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Асфальтосмолопарафиновые отложения

1.1.1 Причины образования асфальтосмолопарафиновых отложений

Отложения на поверхности нефтяного оборудования, образованные такими высокомолекулярными компонентами, как парафины, смолы и асфальтены, создают большие проблемы в нефтедобывающей промышленности [18].

При борьбе с образованием АСПО используются два направления: профилактика (предотвращение и замедление образования) отложений и удаление уже сформировавшихся отложений.

Вероятность образования отложений в системе транспорта, сбора и подготовки нефти зависит от таких факторов, как [19, 20]:

– снижение давления в области забоя;

– интенсивное газовыделение;

– уменьшение температуры в пласте и стволе скважины;

– изменение скорости движения газожидкостной смеси и отдельных её компонентов;

– состав углеводородов в каждой фазе смеси;

– соотношение объёмов фаз (нефть-вода).

Отложению АСПО способствует снижение давления и температуры, разгазирование нефти, шероховатость стенок и наличие в системе твердых примесей [21].

Хотя АСПО, извлеченные из скважин с разным групповым углеводородным составом нефтей и имеют различный химический состав, имеется определенная зависимость между содержанием асфальтосмолистых и парафиновых компонентов: чем больше в АСПО доля асфальтосмолистых

веществ, тем меньше будет содержаться парафинов. Выяснено, что перед высаживанием парафина на поверхности скважинного оборудования его кристаллы образуют сплошную решётку подобно широкой ленте. Такая форма кристаллических образований усиливает адгезионные свойства парафина [22].

В случае, если нефть богата смолами (4-5 % и выше) проявляется их депрессорное действие. Смолы являются при этом центрами кристаллообразования, а парафиновые молекулы участвуют в сокристаллизации с алкильными цепочками смол, образуя множество точечных структур. Как следствие, парафин перераспределяется между большим количеством этих зародышевых центров и образование сплошной решетки с выделением парафинов на поверхности уменьшается.

Температура насыщения нефти парафином находится в прямой зависимости от массовой концентрации смол и в обратной от концентрации асфальтенов. С увеличением параметра А/С, показывающим отношение содержания асфальтовых (А) и смолистых (С) компонентов, температура насыщения будет снижаться, так как асфальтены не будут стабилизироваться в достаточном количестве смолами, что приводит к уменьшению температуры насыщения. При невысоких значениях А/С, наоборот, температура насыщения увеличивается – асфальтены стабилизированы и не оказывают воздействия на парафинообразование, парафин свободно выделяется из нефти [23].

1.1.2 Механизм образования асфальтосмолопарафиновых отложений

Добавлено примечание ([p1]): Заголовки без абзаца?

АСПО образуются за счет сцепления с поверхностью имеющихся в потоке частиц твердой фазы или зарождения и дальнейшего роста кристаллов на поверхности нефтепромыслового оборудования [24] за счет подпитки из нефтяного раствора [16]. Вероятность фиксации частиц парафина на поверхности эксплуатируемого оборудования мала, так как парафиновая частица должна сначала закрепиться на ней механически [24].

Образование таких отложений возможно при наличии некоторых условий: наличия в нефти высокомолекулярных н-алканов; снижения температуры и осаждение твердой фазы; наличия подложки с пониженной температурой, на которой достаточно прочно сцепляются и кристаллизуются углеводороды. Выяснено, что на вероятность образования АСПО влияет структура образующегося осадка. Рыхлые и полужидкие кристаллические отложения, содержащие углеводороды с разветвленными структурами (ароматические, нафтеновые и изоалкановые), срываются нефтяным потоком в ходе эксплуатации нефтепромыслового оборудования. Плотные и прочные отложения, сформированные из н-алканов, в основном, высокомолекулярных парафинов, наоборот, создают серьезные осложнения [24].

1.1.3 Борьба с асфальтосмолопарафиновыми отложениями

Борьба с АСПО предусматривает профилактику образования отложений или непосредственное удаление АСПО. Наиболее эффективно предотвращение образования АСПО, так как при этом не нарушается и не останавливается работа нефтепромыслового оборудования. Существующие методы не способны удовлетворить всем множеству условий разработки месторождений и параметров нефтепродуктов, что требует исследования и внедрения новых методов.

Один из способов улучшить реологические характеристики НДС – внесение смол, которые сочетают в себе депрессорное и ингибирующее действие. Смолы уменьшают поверхностную энергию, улучшают вязкостно-температурные характеристики, обладают высокой растворяющей способностью, предотвращая агрегирование растворенных веществ, а также имеют высокую степень ингибирования парафиновых отложений за счет низкой энергии межмолекулярных связей с парафинами [18].

Смолы способны выступать кристаллизационными центрами, связывающими молекулы твердых углеводородов [16]. При этом затрудняется диффузия молекул парафина к поверхности кристалла, поэтому образуются мелкие кристаллы неправильной формы [25].

Таким образом, смолы снижают адгезию частиц парафина друг с другом и с поверхностями другой природы [18]. В итоге, в системе образуются рыхлые структуры, образованные мелкими кристаллами, которые легче удерживаются в объеме и не осаждаются.

Смолы, которые не содержат длинных алкильных цепей, могут адсорбироваться на поверхности твердых углеводородов, поскольку обладают поверхностной активностью. В процессе кристаллизации адсорбция смол на кристаллах вызывает поверхностные перенапряжения, которые при снижении температуры усиливаются из-за одновременного сжатия и роста кристаллов, вследствие чего происходит смещение слоев и поверхность деформируется. В результате образуются активные участки, которые служат центрами кристаллизации, и формируются дендритные кристаллы [26]. В зависимости от условий кристаллизации могут возникать и сферолитные кристаллические структуры.

1.2 Состав и характеристика смолисто-асфальтеновых веществ

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) – сложная смесь гетероатомных высокомолекулярных соединений, содержащих азот, серу, кислород и металлы [27, 28]. САВ отличаются значительными молекулярными массами, наличием в их составе различных гетероэлементов, полярностью, парамагнетизмом, значительной склонностью к межмолекулярным взаимодействиям и образованию ассоциатов, полидисперсностью и проявлением выраженных коллоидно-дисперсных свойств.

До 98 % САВ составляет ароматические и нафтеновые структуры [29, 30]. Пространственная сетка молекул смол и асфальтенов образует углеводородный каркас, на который приходится 70-90 % от общего веса молекул. В генетическом связанном ряду углеводороды–смолы–асфальтены наблюдается постепенная тенденция обеднения водородом и обогащения углеродом; растет доля ароматических элементов структуры, и повышается степень их конденсированности; уменьшается доля атомов углерода в периферийной части; повышается удельный вес атомов в конденсированной полиядерной части молекул.

В смолах выше содержание кислорода, а в асфальтенах - азота. В зависимости от природы нефти и содержания в ней твердых углеводородов, а также в зависимости от места отбора проб состав отложений включает [31-33]: парафины – 9-77 %; смолы – 5-30 %; асфальтены – 0,5-70 %; связанную нефть до 60 %; механические примеси – 1-10 %; воду – от долей до нескольких процентов; серу – до 2 %. Даже в нефтях различных месторождений содержание углерода и водорода в смолах изменяется слабо (в % мас.): С –79-87, Н – 9-11. В смолах нефтей различных месторождений содержание кислорода колеблется от 1 до 7 % мас., серы от десятых долей процента до 7-10 % мас. Также в некоторых смолах содержится азот до 2 % мас.

1.2.1 Нефтяные смолы

Смолы - полутвердые темно-коричневого или черного цвета вещества, составляющие от 70 до 90 % всех гетероорганических соединений нефти. Чаще всего, смолы химически нейтральны, иногда обладают кислым характером [34]. Относительная плотность смол от 0,99 до 1,08 г/см3. Молекулярная масса смол может достигать 1200 [35]. Смолы хорошо растворяются во всех нефтепродуктах и органических растворителях, кроме этанола и метанола. В среднем смолы содержат до

15-17 % мас. кислорода, серы, азота. С повышением молекулярной массы смол содержание кислорода, серы и азота снижается.

Смолы представляют собой конденсированную поликарбоциклическую сетку ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец, на периферии которых находятся алициклические и алифатические фрагменты, со средним общим числом атомов углерода в блоке 25-35. Число атомов углерода, непосредственно связанных с ароматическими ядрами, чаще всего больше 4; это указывает на то, что содержащиеся в структурных единицах ароматические и нафтеновые циклы, как правило, сконденсированы между собой. Парафиновые фрагменты молекул смол представляют собой линейные или слаборазветвленные алифатические цепочки. В работе [36] показано, что большинство молекул нефтяных смол включают 1-3 структурных блока, каждый из которых содержит 0-3 ароматических и 0-5 нафтеновых циклов в таких сочетаниях, что общее число колец в блоке не превышает 5-6.

Углеводородные радикалы, присоединенные к конденсированной системе смол (алифатические, циклические и смешанные) могут нести функциональные группы (-OH, -SH, $-NH_2$, =CO и др.). При нагреве до 260-350 °C смолы уплотняются, образуя асфальтены. Повышенная концентрация смол в растворе в зависимости от их химической природы может, с одной стороны, замедлять рост кристаллических образований, а с другой, – способствовать возникновению на них новых центров кристаллизации из-за деформации поверхности кристаллов. В результате формируются кристаллы парафиновых углеводородов различной формы и размеров [20].

Бензольные смолы – это сложная смесь ароматических углеводородов с длинными цепями, нафтеноароматических и конденсированных ароматических углеводородов с короткими цепями, фенольных и азотистых оснований, серо-кислород-азотсодержащих соединений. Они хорошо

растворяются в нефтяных фракциях, гексане и петролейном эфире, обладают полужидкой или жидкой консистенцией, их плотность около единицы. В нефтях, богатых ароматическими углеводородами, находится наибольшее количество бензольных смол. Они обладают интенсивной темно-красной окраской и высокой красящей способностью [29]. Для бензольных смол характерны более низкие молекулярные массы (457-520 а. е. м.).

Более высокими молекулярными массами (946-2000 а. е. м.) отличаются спиртобензольные смолы, содержащие больше алифатических мостиков и заместителей [37].

Смолы образуют с молекулами парафинов прочные упорядоченные ассоциаты, из-за чего смещается начало кристаллизации парафинов в область более низких температур [38].

В работе [39] показано влияние нефтяных смол на вязкость растворов НП-д. Обработка модельной парафинистой дисперсной системы в присутствии смол уменьшает вязкость на длительное время. Данное явление объясняется предотвращением развития сплошной кристаллической структуры, и, как следствие, ингибированием процесса образования кристаллических структур. Таким образом, внесение даже следовых количеств нефтяных смол снижает вязкость парафинсодержащих систем на 2-3 суток, что упрощает процессы транспортировки.

1.3 Нефтяные дисперсные системы

Добавлено примечание ([p2]): М.б. сначала это, а затем про САВ?

Нефть и нефтепродукты являются нефтяными дисперсными системами (НДС). НДС характеризуются наличием частиц дисперсной фазы, дисперсионной среды и межфазной границей раздела фаз, а, следовательно, обладают коллоидно-химическими и структурно-механическими свойствами, гетерогенностью, дисперсностью и лиофильностью [40] Дисперсная фаза образуется при ассоциации нефтяных

компонентов из-за межмолекулярного взаимодействия (ММВ) и фазовых переходов. Образование новой фазы состоит из двух этапов: зарождения частиц критических размеров и их последующего роста [41].

1.3.1 Устойчивость нефтяных дисперсных систем

Лиофильные дисперсные системы являются термодинамически устойчивыми в противоположность термодинамически неустойчивым лиофобным дисперсным системам. Лиофильными нефтяными дисперсными системами являются, в первую очередь, масляные фракции в процессе селективной очистки, а также остаточные фракции в процессе деасфальтизации. Остальные системы нефтяного происхождения, которых большинство, лиофобные, термодинамически неустойчивы и поэтому не могут самопроизвольно образоваться путем диспергирования и характеризуются различной устойчивостью в процессе разделения на макроскопические фазы. Для принципиально термодинамически неустойчивых лиофобных НДС различают два вида устойчивости: агрегативную и седиментационную.

Нефть, находящаяся в пластовых условиях долгое время, имеет высокую агрегативную и седиментационную устойчивость. Агрегативная устойчивость - это способность системы сохранять межфазную поверхность и соответственно поверхностную энергию границ раздела частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Агрегативная устойчивость определяется способностью дисперсных систем сопротивляться процессам, приводящим к уменьшению межфазной поверхности, в особенности, процессам изотермического укрупнения малых частиц, коалесценции и коагуляции.

Агрегативная устойчивость НДС является термодинамической характеристикой системы, но при этом не имеет практического значения, так как не может предсказать, как долго будет находиться в равновесии дисперсная система. В связи с этим, важна другая характеристика дисперсного

состояния нефтяной системы – ее кинетическая, или, седиментационная устойчивость. Потеря агрегативной устойчивости ведет к кинетической (седиментационной) неустойчивости системы, вследствие чего происходит расслоение, разрушение системы в результате выделения коагулятов, которые в зависимости от соотношения плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды могут осаждаться или всплывать. Таким образом, кинетическая устойчивость - это способность дисперсной системы поддерживать в течение определенного времени одинаковое распределение частиц дисперсной фазы в каждой точке дисперсионной среды. Тонкодисперсные НДС седиментационно-устойчивы, а грубодисперсные − седиментационно-неустойчивы.

Критерий кинетической устойчивости НДС – фактор устойчивости (Фу), представляющий собой отношение концентраций дисперсной фазы, которое устанавливается за определенное время в двух слоях, расположенных на определенном расстоянии друг от друга в направлении сил осаждения. Сильно осложняет процесс нефтедобычи деасфальтизация нефтей в пласте, так как может приводить к закупорке пор и уменьшению проницаемости нефтяного пласта. Кинетическая неустойчивость нефтяных систем значительно осложняет их транспортировку, хранение и применение. Возможно образование значительных осадков в резервуарах за реально наблюдаемое время пребывания нефтей в них, измеряемое сутками и месяцами. Нефть в резервуарах содержит значительное количество диспергированной твердой фазы, которую составляет выкристаллизовывавшиеся отложения, парафин в результате механической очистки трубопроводного оборудования, а также парафиновая масса после пропарок и промывок горячей нефтью нефтепромыслового оборудования. Эта диспергированная масса за время нахождения в резервуаре осаждается в виде рыхлого вещества, постепенно уплотняясь у днища. Слой, отложившийся у днища, за несколько месяцев

обычно достигает 1,8-2 м и занимает до 10 % резервуара, что также искажает данные замеров и затрудняет использование оборудования.

1.3.2 Реологические свойства нефтяных дисперсных систем

Реологические свойства нефтей определяются содержанием и соотношением в них САВ. При их высокой концентрации и низких температурах реологические свойства зависят от скорости движения жидкости и напряжения сдвига. Нефти при этом проявляют неньютоновские свойства, что сказывается на особенностях их добычи и транспортировки [16].

Закономерности структурообразования в нефтяных системах и их реологического поведения являются основной задачей физико-химической механики НДС. В нефтепромысловой отрасли при добыче, транспортировке, переработке нефти и использовании нефтепродуктов приходится управлять различными, иногда противоположными структурно-механическими свойствами и параметрами НДС. При добыче и транспортировке, для облегчения переработки стремятся к понижению предельного напряжения сдвига и вязкости нефтей.

В работе [42] показано, что нефтяные системы становятся неньютоновскими жидкостями при охлаждении. В области температур выше температуры плавления парафина нефтяная система является псевдопластичной жидкостью. Из-за пересыщения раствора при увеличении концентрации или в результате охлаждения, происходит переход молекул из молекулярного состояния в агрегированное, образование зародышевых центров и их рост. При приближении к температуре кристаллизации, кристаллическая структура разрастается, образуя трехмерную сетку, вследствие этого меняются структурно-механические свойства и НДС становится вязкопластичной жидкостью [43].

Предполагается, что ММВ полиароматических структур смолистых и асфальтеновых компонентов также приводят к высокой вязкости и проявлению структурно-механических свойств высоковязкими нефтяными системами [44-47].

Тиксотропные свойства высокопарафинистых систем проявляются в виде петель гистерезиса. Петли гистерезиса выражаются в виде изменении напряжения сдвига при увеличении и уменьшении скорости сдвига (γ), а также в виде уменьшения эффективной вязкости (μ) при увеличении скорости сдвига (γ.) Зависимость эффективной вязкости от значений скорости сдвига объясняется процессом разрушения структурированной системы при повышении скорости сдвига и восстановлением при снижении скорости сдвига. Явление гистерезиса объясняется запаздыванием процесса восстановления разрушенной структурированной системы [48].

1.4 Структура и кристаллизация парафиновых углеводородов

Под парафиновыми углеводородами обычно понимают углеводородную составляющую образований. Хотя данная часть отложений образована, в основном, н-парафинами, [49], в нее также входят нафтеновые (циклоалкановые) и ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями [50]. Парафины обладают микрокристаллической структурой, в отличие от нафтенов, имеющих макрокристаллическую структуру, образованную присоединенными к конденсированной части макромолекулы длинными алкильными периферийными цепями [33].

При уменьшении температуры парафины претерпевают фазовые переходы, как, например, плавление, кристаллизацию, переход из одной кристаллической модификации в другую, растворение одной фазы в другой, насыщение или пересыщение одной фазы в другой [51]. Процесс кристаллизации включает в себя два этапа, зависящих от температуры: образование центров кристаллизации (или зародышей) и рост этих центров.

Рост образовавшихся кристаллов может останавливаться на любой промежуточной стадии.

Так, при понижении температуры увеличивается количество центров кристаллизации, но из-за уменьшения молекулярной подвижности уменьшается скорость роста кристаллических образований, поэтому температура максимальной скорости кристаллизации парафинов определяется положением максимума.

Для низкомолекулярных алканов температура перехода одной кристаллической структуры в другую на десятки градусов ниже температуры плавления, в то время как для высокомолекулярных алканов этот интервал составляет всего 3-16 ^{o}C, а для некоторых вообще не обнаруживается. При кристаллизации из неполярных растворителей, в том числе из неполярных фракций, образуются кристаллы орторомбической формы. Характерна ступенчатая слоистость кристаллов, то есть каждый новый слой кристаллизуется на предыдущем, образуя пирамиду из параллельных ромбических плоскостей.

В кристаллическом состоянии могут быть не только алифатические, но и нафтеновые, и даже ароматические углеводороды. Однако из всех углеводородов наибольшие размеры кристаллов и число ромбических плоскостей имеют нормальные алканы.

Скорость роста кристаллов зависит от вязкости среды, средней длины диффузионного пути молекул к центрам кристаллизации, среднего радиуса молекул твердых углеводородов и разности между концентрацией раствора и растворимостью выделившейся твердой фазы при температуре кристаллизации.

Температура кристаллизации алканов сильно зависит от их разветвленности. Разветвленные насыщенные углеводороды образуют кристаллы при более низкой температуре, чем аналогичные н-алканы.

При нахождении в растворе гомологов различных типов углеводородов с одинаковой температурой начала кристаллизации, будут образовываться смешанные кристаллы или кристаллы, не имеющие строгой кристаллической структуры.

Характер кристаллов технических парафинов и их размеры (при неизменных условиях охлаждения) зависят от соотношения твердых углеводородов разных рядов и от типа углеводорода, образующего зародыш.

1.5 Влияние ультразвуковой обработки на свойства парафинистых систем

В последнее время широко изучается возможность улучшения структурно-механических характеристик высокопарафинистых нефтяных систем с помощью воздействия акустическим полем. Принцип такой обработки заключается в уменьшении сил сцепления между фазами, увеличении дисперсности нефтяной системы и, как следствие, удержании в нефтяном потоке.

Практическим путем было установлено [52], что ультразвуковая обработка влияет на скорость кристаллизации, диффузии, может изменять агрегатное состояние вещества, эмульгировать, диспергировать его, интенсифицировать технологические процессы и химические реакции, а значит и степень упорядоченности дисперсной системы при определенных параметрах воздействия. Ультразвуковое воздействие позволяет уменьшить энергетические затраты благодаря снижению вязкости нефти, увеличению проницаемости призабойной зоны пластов и депарафинизация [53].

Действие ультразвука объясняется кавитацией, которая приводит к увеличению скорости химической реакции за счет выделения энергии в локальных областях системы и последующего охлаждения. В работах [54, 55], влияние акустического поля объясняется разрушением алкилароматических

углеводородов с длинными периферийными цепями, а также высокомолекулярных молекул НДС разветвленного и линейного строения, которые дают свободные радикалы. В работе [54] показано, что при УЗО ароматической нефти дисперсность системы уменьшается из-за образования свободными радикалами после снятия ультразвуковой нагрузки конденсированных ароматических и парафинонафтеновых углеводородов, асфальтенов и смол.

В работе [56] показано, что увеличение температуры среды в результате УЗО положительно сказывается на реологических параметрах исследуемых парафинистых систем.

1.5.1 Кристаллизация парафинов после ультразвукового воздействия

Нефть и нефтепродукты в обычных условиях представляют собой коллоидно-дисперсные системы. Для обозначения структурного элемента НДС принят термин сложная структурная единица (ССЕ). ССЕ – это элемент дисперсной структуры нефтяных систем преимущественно сферической формы, который способен к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях. В составе ССЕ различают ядро – более упорядоченную внутреннюю область, которая в большинстве случаев образована из полиареновых углеводородов, САК и высокомолекулярных алканов, и сольватную оболочку из менее склонных к межмолекулярным взаимодействиям компонентов нефти [57].

При действии ультразвуковых волн происходит разрушение надмолекулярной структуры ССЕ. Для сложных структурных единиц, где центром являются парафины, происходит их диспергирование, т.е. увеличение удельной поверхности, в результате чего возрастает поверхностная энергия. Естественное, самопроизвольное стремление системы к минимальному значению энергии приводит к тому, что

возбужденная в акустическом поле система достигает равновесного состояния за счет уменьшения поверхности раздела фаз. В нефтях с высоким содержанием САК снятие поверхностного натяжения осуществляется за счет адсорбции смол на кристаллах парафина. Для высокопарафинистых нефтей, в которых содержание САК низкое, снижение избыточной поверхностной энергии происходит в процессе кристаллизации н-алканов, что приводит к образованию сплошной пространственной сетки [58].

В работах [59, 60] исследуют взаимосвязь структурообразования с реологическими свойствами систем и механизмы структурообразования в НДС под воздействием внешних факторов. Авторы описывают связь между условиями формирования и разрушения надмолекулярных структур в НДС и поведением САК в процессах транспортировки и переработки высоковязкой нефти.

В работе [61] исследовали влияние УЗО на парафинистые нефти при низких температурах. Как отмечалось выше, при незначительном понижении температуры вязкость таких нефтей сильно повышается, происходит кристаллизация и высаживание осадка парафиновых отложений, что отрицательно сказывается на товарных и технологических качествах нефти. Хорошие результаты показало использование мощного акустического поля.

Исследование кристаллической структуры парафинов осложняется многокомпонентностью системы. Авторы работы [62] исследовали влияние УЗО (частота 22 кГц, мощность 700 Вт) на размеры кристаллов, образующихся при понижении температуры дизельного топлива. В результате диспергирующего действия УЗО и кавитации крупные кристаллы парафинов разрушаются до размеров зародышей, однако через 4 суток зародыши вновь агрегируют и со временем рекристаллизуются в более крупные.

Таким образом, воздействие УЗО на физико-химические свойства нефти можно использовать для регулирования степени дисперсности маловязкой

нефтяной системы. Звукохимические реакции в процессе кавитации изменяют структурную организацию системы за счет деформации и разрыва слабых межмолекулярных связей и разрушения надмолекулярных образований. В результате интенсивного ультразвукового воздействия на парафинистые нефти с высоким содержанием САК улучшаются структурно-механические свойства при определенном времени воздействия.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Объектом исследования выбран нефтяной парафин (ГОСТ 23683-89). Готовили раствор нефтяного парафина (НП) концентрацией 6 % мас. в декане (ТУ 6-09-3614-74).

Для исследования влияния способов обработки на состав, кристаллическую структуру и реологические свойства НП использовали спиртобензольные нефтяные смолы, выделенные из высокосмолистой нефти Усинского месторождения методом колоночно-адсорбционной хроматографии.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Выделение спиртобензольных смол методом жидкостно-адсорбционной хроматографии

Навеску высокосмолистой нефти растворяли в 40-кратном объеме гексана для выделения асфальтенов. По окончании растворения колбу закрывали пробкой и оставляли на ночь в темном месте при 15-20 ^{o}C для выпадения асфальтенов. На другой день раствор фильтровали. Навеску деасфальтезата, растворенную в гексане, помещали в хроматографическую колонку (высотой 75 см и диаметром 1 см), которая была наполнена сухим

силикагелем (прокаливали при Т=250 °С в течение 6 ч). Масляную фракцию выделяли элюированием растворителем (гексан:толуол при соотношении 9,5:0,5). Бензольные смолы десорбировали из хроматографической колонки толуолом (бензолом). Спиртобензольные смолы – комплексным растворителем этиловый спирт:толуол (бензол) при соотношении 1:1.

2.2.2 Методика проведения ультразвуковой обработки

Исследуемые образцы подвергали ультразвуковой обработке на установке УЗДН на рабочей частоте 22±1,65 кГц. Основной принцип акустической обработки заключается в генерации ультразвуковой энергии и ввода ее в исследуемую систему. В реактор вносили 40 г образца и обрабатывали в течение 10 мин.

2.2.2.1 Расчет интенсивности ультразвукового дезинтегратора

Калориметрическим методом определяли внесенную в среду энергию, с помощью которой рассчитывали мощность ультразвука. Проводили измерение температуры дистиллированной воды после термостатирования при комнатной температуре. 100 см^3 воды заливали в реактор ультразвуковой установки УЗДН 2Т и обрабатывали три раза в течение 15, 30 и 45 с, снимая показания температуры до и после УЗО.

После проводили усреднение снятых показаний при каждом времени обработки:

$$\bar{t}_i = \frac{\sum_{k=1}^{n} t_i^k}{n} \quad (2.1)$$

где n – число последовательных измерений для i-й продолжительности обработки ультразвуком.

Далее вычисляли энергию, затраченную на нагрев воды для каждого значения i:

$$Q_i = mc(\bar{t}_i - \bar{t}_{воды}) \qquad (2.2)$$

где m – масса нагретой воды, с – удельная теплоемкость воды, 4183 Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$.

Мощность ультразвукового воздействия рассчитывали по формуле:

$$\overline{N} = \frac{\frac{Q_{15}}{15} + \frac{Q_{30}}{30} + \frac{Q_{45}}{45}}{3} \qquad (2.3)$$

Таблица 2.1 – Результаты тестирования установки

Время УЗО, с	Средняя температура воды, °С
0	22,54
15	23,90
30	25,60
45	27,31

Энергия (Дж), затраченная на нагрев 100 см³ воды в течение 15, 30 и 45 с:

Q_{15c}=0,1*4183 (23,90-22,54) = 569

Q_{30c}=0,1*4183(25,60-22,54) = 1280

Q_{45c}=0,1*4183(27,31-22,54) = 1995

Мощность ультразвукового воздействия:

$$= \overline{N} = \frac{\frac{569}{15} + \frac{1280}{30} + \frac{1995}{45}}{3} \quad 41{,}69 \text{ Вт}$$

Интенсивность ультразвука при радиусе торца 0,86 см

$I = \frac{41{,}69}{2{,}29} = 18$ Вт/см^2

2.2.3 Определение температуры застывания растворов методом экспресс-анализа

Измерение температуры застывания растворов исследуемых модельных растворов нефтяного парафина в декане (НП-д) проводили с помощью прибора «Кристалл». Прибор предназначен для определения температуры помутнения и застывания дизельных топлив и температуры кристаллизации авиационных керосинов в лабораторных и заводских условиях.

Принцип измерения основан на просвечивании пробы инфракрасным светом в ближнем диапазоне волн. Текущая информация отображается на жидкокристаллическом дисплее. Обработка результатов измерения осуществляется встроенным микропроцессором. Криостат изготовлен на элементах Пельтье. Охлаждение радиатора батареи Пельтье водяное. Точность измерения прибора составляет ± 0,2 °С.

2.2.4 Определение реологических характеристик растворов

Для определения реологических характеристик исходного и обработанных растворов сняты зависимости вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига на ротационном вискозиметре HAAKE Viscotester IQ при температуре 10 °С. Обработка измерений осуществлялась с помощью программного обеспечения Rheowin.

Температуры фазовых переходов объектов исследования оценивали с помощью реологического метода. Для этого снимали температурные зависимости вязкости при скорости сдвига 1 $с^{-1}$ при снижении температуры со скоростью 0,3 °/мин.

2.2.4.1 Расчет энергии разрушения дисперсной системы

Удельную энергию разрушения дисперсной системы под действием механического сдвига рассчитывали по площади петли гистерезиса, полученной на ротационном вискозиметре HAAKE Viscotester IQ [63]. Для

этого снимали изотермические кривые течения исследуемых образцов при возрастании (кривые прямого хода) и снижении (кривые обратного хода) скорости сдвига. В результате были получены петли гистерезиса, характерные для тиксотропных жидкостей.

2.2.4.2 Расчет энергии активации вязкого течения

Энергию активации вязкого течения рассчитывали по линейному участку вязкостно-температурной зависимости в интервале температур от 10 до 17 ºС.

Для расчета использовали уравнение Аррениуса-Френкеля-Эйринга (2.4):

$$\eta = A\exp(\frac{E}{RT}), \qquad (2.4),$$

где A – предэкспоненциальный член, включающий в скрытом виде зависимость вязкости от других параметров структуры, в частности молекулярной массы;

E – энергетический барьер процесса флуктуационного перехода (энергия активации вязкого течения),

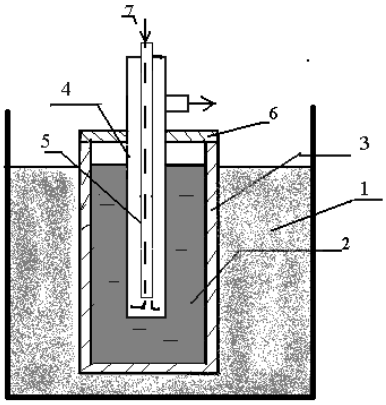
R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль),

T – температура в градусах Кельвина.

2.2.5 Определение количества осадка методом «холодного стержня»

С помощью установки, основанной на принципе “холодного стержня” осуществляли количественную оценку процесса осадкообразования [30]. Установка (рисунок 2.1) состоит из металлического стержня, охлаждаемого до заданной температуры. В качестве теплоносителя использовали дистиллированную воду в термостате. Условия проведения эксперимента: температура стержня и теплоносителя составляли 8 ºС и 30 ºС соответственно; время эксперимента 1 ч; навеска образца – 40 г. Результатом является среднее арифметическое трех параллельных опытов. Количество осадка,

образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически, и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора.



1 – теплоноситель; 2 – раствор НП-д; 3 – стакан металлический; 4 – стержень металлический; 5 – трубка металлическая; 6 – пробка корковая; 7 – хладагент (охлаждающая жидкость)

Рисунок 1.1 – Схема установки по определению количества осадка методом “холодного стержня”

2.2.6 Метод инфракрасной спектроскопии

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) смол были сняты в тонком слое на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 в области 400-4000 см$^{-1}$. Образцы смол наносили в виде пленки на стекла из KBr. При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимумами пропускания в области 650 и 1800 см$^{-1}$. Соотнесение полос с наличием в исследуемых объектах тех или иных структурных фрагментов проводили на основе литературных данных [64-66]. Для характеристики нефтяных смол используют спектральные коэффициенты, приведенные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Спектральные коэффициенты для характеристики нефтяных смол

Спектральные коэффициенты	
Коэффициент ароматизированности Баттачариа	D_{1610}/D_{725}
Условное отношение содержания моноциклических ароматических структур к общему содержанию ароматики	D_{710}/D_{1610}
Условное отношение содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматики	D_{818}/D_{1610}
Условное содержание ароматических структур	D_{1610}/D_{1465}
Условное соотношение парафиновых структур и дизамещенных производных бензола	D_{818}/D_{750}
Условное содержание конденсированной ароматики	D_{750}/D_{725}
Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур	D_{975}/D_{725}
Условное содержание нафтеновых структур	D_{975}/D_{1465}
Условное содержание парафиновых структур	D_{725}/D_{1465}
Коэффициент разветвленности – условное содержание CH3-групп	D_{1380}/D_{1465}
Условное содержание C=O	D_{1710}/D_{1465}
Кислородсодержащие соединения к $–CH_2\delta_s$ - окисленность нефти	D_{1740}/D_{1465}
Условное содержание эфира	$D_{1100}/D_{1465+1600}$
Условное содержание кислоты, спирта, фенола	$D_{3200}/D_{1465+1600}$

2.2.7 Определение элементного состава

Элементный состав исследуемых образцов определяли методом сожжения [67]: C, H, N – в реакторе Покровского с последующим газохроматографическим анализом продуктов деструкции; S – колбовым методом по Шенигеру [68]. Кислород определяли по разности.

2.2.8 Определение молекулярной массы методом криоскопии в нафталине

Молекулярные массы молекул асфальтенов определяли криоскопическим методом в нафталине на приборе «Крион» (разработка ИХН СО РАН) [69]. Навеску нафталина 6,5 г, помещали в ячейку, герметизировали ее с помощью накидного фланца и гайки. Собранную ячейку помещали в печь предварительного нагрева и выдерживали ее до полного плавления. Затем ячейку быстро переставляли в переворачиваемый измерительный блок. Блок закрывали крышкой, включали перемешивание и производили запись кривой кристаллизации. Таким образом проводили измерения 3-5 раз. Количество навески исследуемого вещества составляло до 0,05 г. для веществ с молекулярной массой от 100 до 3000 а.е.м. навеску помещали в ячейку с уже измеренным нафталином, и повторяют измерения по аналогии с чистым нафталином.

Результатом определения является среднее из двух полученных значений молекулярной массы. Для светлых нефтепродуктов между двумя параллельными определениями допускается расхождение ± 1,5 %, для масел и других высокомолекулярных соединений - до ± 3 %.

2.2.9 Метод ПМР-спектроскопии

Для характеристики структуры спиртобензольных смол сняты ПМР-спектры. Метод ядерного магнитного резонанса является одним из основных методов установления структуры органических соединений. Использование

ЯМР-спектроскопии позволило накопить большой материал о положении сигналов разных функциональных групп на шкале химических сдвигов, что позволяет обоснованно проводить отнесение различных структурных единиц, как для индивидуальных соединений, так и для сложных органических смесей, какими являются НДС.

Спектр ПМР разделяют на 4 области (рисунок 2.2). Область А соответствует положению сигналов ароматических протонов; область В – положению сигналов при непредельных связях CH_2=, –CH=; область α – сигналам протонов CH-, CH_2-, CH_3-групп, находящихся в α-положении к ароматическому ядру; область β – сигналам метиновых и метиленовых протонов в нафтеновых циклах и алкильных цепях, находящихся в более удаленных положениях, чем α, и метильных протонов в β-положении к ароматическому ядру; область γ – сигналам протонов метильных групп, более удаленных от ароматических колец. Площади областей пропорциональны количеству протонов, дающих эти сигналы. Разделение площадей проводится по вертикалям, опускаемым из минимума спектральной кривой на основание (нулевую линию), или значениям интегральной кривой спектра [70].

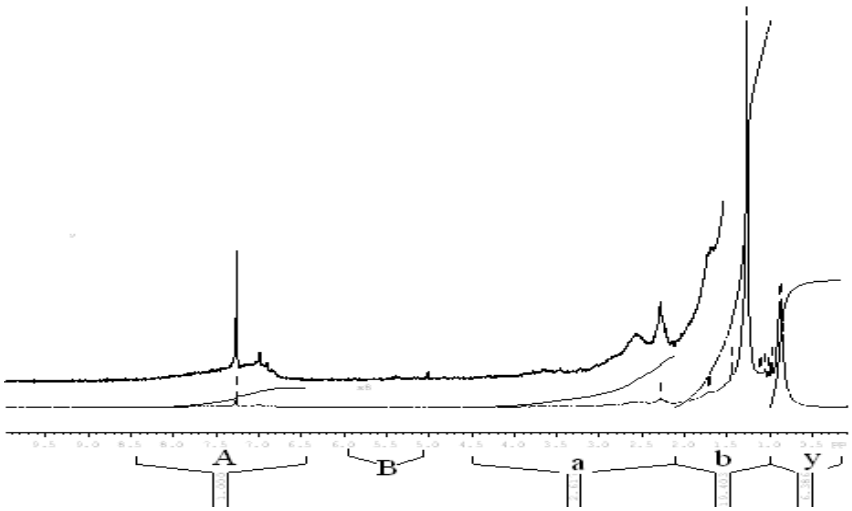


Рисунок 2.2 – Спектр ЯМР (ПМР) легкокипящей фракции нефти

Анализ распределения протонов в СБС, выделенных из нефти Усинского месторождения, проводили согласно спектрам, полученным на 1Н ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE III HD 400 фирмы Bruker (Германия). Спектры записывали в растворах $CDCl_3$, химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре.

2.2.10 Структурно-групповой анализ спиртобензольных смол

Для смол, выделенных из исходных и обработанных в ультразвуковом поле образцов, проводили структурно-групповой анализ (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН [71].

СГА на основе данных ПМР-спектроскопии, элементного анализа и сведений о молекулярной массе позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул высокомолекулярных соединений нефти. Такое распределение дает информацию о строении молекул, составе и количестве различных структурных групп. Обозначения структурных параметров идентичны применявшихся в работах [71, 72]:

- $f_а$, $f_н$ и $f_п$, – доли углеродных атомов в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах;
- $К_о$ – общее число колец, $К_а$ и $К_н$ – количества ароматических и нафтеновых циклов;
- $m_а$ – среднее число структурных блоков в молекуле;
- $\sigma_а$ – степень замещенности периферических атомов углерода в ароматических ядрах.

Параметры для средних структурных блоков помечены надстрочными звездочками: $К_о^*$, $К_а^*$, $К_н^*$, $С^*$, $С_а^*$ $С_н^*$, $С_п^*$, $С_\alpha^*$, $С_\gamma^*$.

Согласно данным структурно-группового анализа предложены структурные формулы молекул нефтяных смол.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Структурно-групповой анализ спиртобензольных смол

3.1.1 Определение структурных фрагментов спиртобензольных смол методом ИК-спектроскопии

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
*
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****

****
****
****

****
****
****
****
****
****
****

3.1.3 Исследование элементного состава спиртобензольных смол

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****

****
****
****
****
****
****
****
****
*****

3.1.4 Расчет структурно-групповых параметров молекул спиртобензольных смол

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
*****

****
****
****

3.1.5 Построение структурных формул молекул спиртобензольных смол

****

3.2 Влияние условий обработки на структурно-механические характеристики раствора нефтяного парафина в декане

****

****
****
****

3.3 Влияние условий обработки на вязкостно-температурные характеристики раствора нефтяного парафина в декане

****

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
*****

3.4 Влияние условий обработки на кристаллизацию нефтяного парафина

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
*****

3.5 Влияние условий обработки на седиментационную устойчивость раствора нефтяного парафина в декане

****

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
*****

4 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В химической лаборатории часто приходится иметь дело с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ), токсичными веществами, электрическими приборами. Работа в лаборатории требует соблюдения определенных правил техники. Перед работой необходимо ознакомиться с техникой безопасности и строго следовать им в ходе проведения экспериментов.

Длительная работа с нефтью отрицательно влияет на организм. Углеводороды естественных нефтяных газов оказывают слабое действие, но пары менее летучих жидких составляющих нефти способны вызывать судороги и обморок. Ароматические углеводороды, содержащиеся в нефти, вызывают сильное отравление и негативно влияют на кроветворную систему и кровь. Содержащиеся сернистые соединения также являются причиной хронических и острых отравлений. Бессернистые и летучие нефти поражают органы дыхания, а также нервную систему, могут вызывать поражение печени, нарушение желудочной секреции, повышенное содержание холестерина в крови. При контакте кожи с нефтью отмечают её пигментацию, сухость, кератозы, угри, фолликулиты, для чего необходимо использовать предохранительные мази; для смывания масел и нефти – сульфинированное прованское или касторовое масло. Для защиты органов дыхания применяют противогаз марки А [66].

4.1 Основные правила работы с легковоспламеняющимися жидкостями

К ЛВЖ в соответствии с ГОСТ 12004-76 относят жидкости способные к самовозгоранию после удаления источника зажигания. Они имеют температуру вспышки не более 61 ºС (в закрытом тигле) или 66 ºС (в открытом тигле). Работа с ЛВЖ должна осуществляться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции с использованием предохранительных экранов и

очков. Содержание ЛВЖ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимой концентрации (ПДК).

4.2 Специальные требования работы с легковоспламеняющимися жидкостями

ЛВЖ хранят в отдельных помещениях, в соответствии с предписанными инструкциями мерами безопасности. В лабораториях должны находиться количества, которые не превышают норму в потребности в ЛВЖ, постоянное хранение ЛВЖ запрещено.

В лабораториях не допускается перегонять или нагревать в стеклянной посуде больше 1 литра ЛВЖ одновременно. Перегонка жидкостей проводится до неполного испарения, поскольку колба может треснуть и произойдет возгорание нагретых паров жидкости.

Не допускается работа с ЛВЖ в помещениях, где есть открытый огонь. Запрещено выливать легковоспламеняющиеся жидкости в канализацию. Отработанные жидкости рекомендуется собирать в специальную герметически упакованную тару, которую в конце рабочего дня требуется удалять из лаборатории для последующего уничтожения или регенерации [67].

4.3 Основные правила электробезопасности

При первичном введении в работу или включении электрических устройств и приборов, необходимо ознакомиться с содержанием их паспортов. В дальнейшем при их каждом включении в сеть (розетку) необходимо проверять исправность розетки, питающего шнура и вилки.

Во время работы электрических приборов и нахождения относительно потенциально опасных объектов не допускается касаться к прибору с металлическим корпусом с одной стороны и питающему шнуру с другой стороны. При работе с электрическими приборами запрещается:

- прикасаться к металлическому корпусу, когда он включен в сеть;
- защемлять и перегибать питающие шнуры;
- ремонтировать и разбирать самостоятельно электроприборы;

• чистить от пыли корпус или экран дисплея прибора, включенного в сеть, даже если он выполнен из электроизоляционного материала;

• открывать щитки, электрические шкафы, сборки;

• оставлять без присмотра включенные в сеть электрические приборы.

По окончании работы необходимо отключить электроприборы от сети коммутационным аппаратом прибора, после чего вынуть вилку из розетки. Запрещено оставлять включенной в розетку вилку прибора, даже если он отключен собственным коммутационным аппаратом.

4.4 Основные правила работы в химической лаборатории

Перед началом работы в лаборатории необходимо надеть специальную одежду, а также иметь при себе индивидуальные средства защиты, ознакомиться с физико-химическими свойствами реактивов, синтезируемых веществ и продуктов реакций, их токсичностью, взрыво- и пожароопасностью, правилами оказания первой помощи. Работать в лаборатории разрешается при наличии исправной приточновытяжной вентиляции, которая включается за 30 минут до начала работы и выключается в конце рабочего дня. Все работы, связанные с выделением вредных газов и паров должны проводиться в вытяжных шкафах. По окончании работы использованные приборы и химическую посуду, содержащие щелочи, кислоты и другие едкие и токсичные соединения, нужно освободить от остатков веществ и сразу вымыть. Отходы и остатки химических соединений перед сливом в бутыль нейтрализуют. Сливать в раковину химические вещества запрещено. В конце рабочего дня необходимо убрать рабочее место, выключить электрические, газовые и другие приборы [68].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

****
****
****

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
*****

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ященко И.Г. Вязкие и тяжелые нефти Российской Арктики: проблемы рационального использования // Экологический вестник России. – 2015. – № 8. – С. 32-36.

2. Эдер Л.В. Добыча, переработка и экспорт нефти и нефтепродуктов в России / Л.В. Эдер, И.В. Филимонова, В.Ю. Немов, И.А. Проворный // Вестник Тюменского государственного университета. Науки о Земле. – 2014. – № 4. – С 83-97

3. Loskutova Yu.V. Improving the structural-rheological properties of high-paraffin crude oil using chemical reagents and vibrational treatment / Yu.V. Loskutova, I.V. Prozorova, N.V. Yudina // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2011. – Vol. 47. – № 5. – P. 358-361.

4. Musina N.S. Application of Magnetic Treatment to Changing the Composition and Physicochemical Properties of Crude Oil and Petroleum Products / N.S. Musina, T.A. Maryutina // Journal of Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 71 – № 1. – P. 27-34.

5. Лоскутова Ю.В. Результаты обработки высокосмолистых нефтей переменным ассиметричным током / Ю.В. Лоскутова, А.М. Ивлева, Н.В. Юдина, Г.Е. Ремнев // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2012. – № 4. – С. 103-107.

6. Савиных Ю.В. Воздействие электронного пучка на вязкостные характеристики нефти / Ю.В. Савиных, В.М. Орловский, Ю.В. Лоскутова // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 9/3. – С. 131-134.

7. Ганиева Т.Ф. Механико-акустическое воздействие на высоковязкую нефть / Т.Ф. Ганиева, Р.З. Фахрутдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 4. – С. 10-12.

8. Abramov V.O. Sonochemical approaches to enhanced oil recovery / V.O. Abramov, A.V. Abramova, V.M. Bayazitov, L.K. Altunina, A.S. Gerasin, D.M. Pashin, T.J. Mason // Ultrasonics Sonochemistry. – 2015. – Vol. 25. – P. 76-81.
9. Litvinets I.V. Effect of ammonium-containing polyalkyl acrylate on the rheological properties of crude oils with different ratio of resins and waxes / I.V. Litvinets, I.V. Prozorova, N.V. Yudina, O.A. Kazantsev, A.P. Sivokhin // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2016. – Vol. 146. – P. 96-102.
10. Волкова Г.И. Влияние природы разбавителей на вязкость смолистых нефтей / Г.И. Волкова, Н.Н. Шелест, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 1. – С. 17-20.
11. Promtov M.A. Cavitation technology for quality improvement of hydrocarbon fuels // Chemical and Petroleum Engineering. – 2008. – № 1-2. – P. 63-66.
12. Volkova G.I. Effect of ultrasonic treatment on the composition and properties of waxy high-resin oil / G.I. Volkova, R.V. Anufriev, N.V. Yudina // Petroleum Chemistry. – 2016. – Vol. 56 – № 8. – P. 683-688.
13. Mullakaev M.S. Development of ultrasonic equipment and technology for well stimulation and enhanced oil recovery // Journal of petroleum science and engineering. – 2015. – № 125. – P. 201-208.
14. Anufriev R.V. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field / R.V. Anufriev, G.I. Volkova // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670. – P. 55-61.
15. Ануфриев Р.В. Влияние ультразвука на структурно-механические свойства нефтей и процесс осадкообразования / Р.В. Ануфриев, Г.И. Волкова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 10. – С. 50-58.
16. Волкова Г.И. Подготовка и транспорт проблемных нефтей (научно-практические аспекты) / Г.И. Волкова, Ю.В. Лоскутова, И.В. Прозорова, Е.М. Березина. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. – 136 с.

17. Anufriev R.V. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge / R.V. Anufriev, G.I. Volkova, A.A. Vasilyeva, A.V. Petukhova, N.V. Usheva // Procedia Chemistry. – 2015. – Vol. 15. – P. 2-7

18. Ибрагимов Н.Г. Коллоидно-химические основы возникновения и удаления асфальто-смоло-парафиновых отложений при разработке нефтяных месторождений: учебное пособие / Ибрагимов Н.Г., Крупин С.В. – Казань: Изд. Казан. гос. технол. ун-та 2008. – 130 с.].

19. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1970. 192 с., Каюмов М.Ш., Тронов В.П., Гуськов И.А.,

20. Липаев А.А. Учет особенностей образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки нефтяных месторождений // Нефтяное хозяйство. 2006. №3. С. 48-49

21. Сорокин А.В., Табакаева А.В. Влияние газосодержания нефти на формирование АСПО в подъемнике скважины // Бурение и нефть. 2009. №2. С. 25-26.

22. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Сулейманов А.Т. Особенности состава и строения нефтяных отложений // Технологии нефти и газа. 2006. №6. С.19-24.

23. Горошко С.А. Влияние ингибиторов парафиноотложений на эффективность транспорта газового конденсата месторождения “Прибрежное”. Автореферат дисссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук:. Краснодар, 2003.

24. Зевакин Н.И., Мухаметшин Р.З. Парафиноотложения в пластовых условиях горизонта Д1 Ромашкинского месторождения / Сборник научных трудов ТатНИиПИНефть. ВНИИОЭГ, 2008

25. Черножуков Н.И. Химия минеральных масел / Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн, Б.В. Лосиков. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 415 с.

26. Казакова Л.П. Физико-химические основы производства нефтяных масел. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
27. Смольянинова Н.М. Исследование смолисто-асфальтеновых веществ Нижневартовских нефтей / Н.М. Смольянинова, Л.Д. Кригер, Л.А. Игумнова // Известия Томского политехнического института. – 1977. – Т. 300. № 2. – С. 16-22.
28. Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефти / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 237 с.
29. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти / Ю.В. Поконова. – Л.: Изд. Ленинградского университета, 1980. – 171 с.
30. Агаев С.Г. Процесс парафинизации и его ингибирование при добыче и транспорте нефти / С.Г. Агаев, З.Н. Березина, А.Н. Халин, Г.В. Кравченко // Известия ВУЗов. “Нефть и газ”. – 1997. – С. 89-92.
31. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2000. 653 с.
32. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Таталаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1959. 412 с.
33. G.A. Mansoori. Paraffin/Wax and Waxy Crude Oil. The Role of Temperature on Heavy Organics Deposition from Petroleum Fluids. UIC/TRL Heavy Organics Deposition home page. URL: http://www.uic.edu/~mansoori/Wax.and.Waxy.Crude_html
34. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р Сергиенко. – М.: Гос. научно–техническое изд. Нефтяной и горно-топливной литературы, 1959. – 411с.
35. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964. 540 с
36. Головко А.К. Закономерности в структурно-групповом составе высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей / А.К. Головко,

Л.В. Горбунова, В.Ф. Камьянов // Журнал геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 3. – С. 364-374.

37. Руденская И.М. Состав, структура и физико-механические свойства нефтяных дорожных битумов / И.М. Руденская, А.В. Руденский // Журнал Дороги и мосты. – 2009. – № 22. – С. 278-295.

38. Бешагина Е.В. Состав и структурно-реологические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений в зависимости от условий их образования и химического типа нефти: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. / Е.В. Бешагина – Томск, 2009. – 133 с.

39. Морозова А.В. Влияние нефтяных смол на процесс релаксации растворов нефтяного парафина, обработанных в ультразвуковом поле / А.В. Морозова, М.А. Шаповалова, Г.И. Волкова // Труды XXII Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – 340-341 с.

40. Сафиева, Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1) : учебное пособие / Р.З. Сафиева. – М. : РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. – 112 с.

41. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М. : Агар, 2003. – 317 с.

42. Иктисанов В. А. Реологические исследования парафинистой нефти при различных температурах / В. А. Иктисанов, К. Г. Сахабутдинов К.Г. // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61, № 6. – С. 776–779.

43. Структурно-механические свойства парафинонаполненных нефтяных дисперсных систем / З. И. Сюняев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1979. – № 10. – С. 12–14.

44. Особенности структурообразования в высоковязких парафинистых нефтях / А. Н. Ратов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 1. – С. 22-24.

45. Ратов, А. Н. Механизмы структурообразования и аномалии реологических свойств высоковязких нефтей и битумов / А. Н. Ратов // Российский хим. журн. – 1995. – Т. 39, № 5. – С. 106–113.

46. Ратов, А. Н. Физико-химическая природа структурообразования в высоковязких нефтях и природных битумах и их реологические различия / А. Н. Ратов // Нефтехимия. – 1996. – Т. 36, № 3. – С. 195–208.

47. Ратов, А. Н. Структурообразование в высоковязких нефтях и природных битумах / А. Н. Ратов, Б. М. Ужинов // Химия и технология топлив и масел. –1997. – № 3. – С. 36–38.

48. Cheng, D. C. -H. Phenomenological characterization of the rheological behavior of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids / D. C. -H. Cheng, F. Evans // British Journal of Applied Physics. – 1965. – V. 16. – P. 1599–1617

49. Петрова Л.М., Форс Т.Р., Юсупова Т.Н., Мухаметшин Р.З., Романов Г.В. Влияние отложения в пласте твердых парафинов на фазовое состояние нефтей в процессе разработки месторождений // Нефтехимия. 2005. Т.45. №3. С. 189-195.

50. Агаев С.Г., Землянская Е.О., Гультяев С.В. Парафиновые отложения Верхнесалатского месторождения нефти Томской области // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №3. С. 8-12., Ибрагимов Н.Г. и др. Осложнения в нефтедобыче. Уфа, 2003. 302 с.

51. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними / В.П. Тронов. – М.: Недра, 1969. – 192 с.].

52. Slyadnev G.E. The application of ultrasound treatment to reduce fuel consumption specific diesel / G.E. Slyadnev, S.M. Ovcharenko // Materials of the International scientific and practical conference " Architectural and construction and road transport complexes: problems, prospects, innovations". – Omsk: OSTU, 2016. – 708-712 p.

53. Ануфриев Р.В. Влияние ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства и состав нефтяных дисперсных систем: дис. … канд. хим. наук / Р.В. Ануфриев. – Томск, 2017. – 170 с.

54. Владимиров А.И. Разработка волновой технологии и оборудования для транспорта высоковязких нефтей и нефтепродуктов // Учетный номер в БД источника 022000500271. № госрегистрации. 01200307565. 17.01.2005.

55. Волкова Г.И. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик / Т. П. Клокова, Ю. А. Володин, О. Ф. Глаголева. Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем //Химия и технология топлив и масел.- 2006.-№1.- С. 32-34.

56. Wang Zh. Research on ultrasonic excitation for the removal of drilling fluid plug, paraffin deposition plug, polymer plug and inorganic scale plug for near – well ultrasonic processing technology / Zh. Wanga, J. Zengb, H. Songc, F.Li // Procedia Chemistry. – 2017. – № 36. – P. 162-167.

57. Коробов Г.Ю. Исследование влияния асфальто-смолистых компонентов в нефти на процесс образования асфальтосмолопарафиновых отложений / Г.Ю. Коробов, М.К. Рогачев // Журнал нефтегазовое дело. – 2015. – № 3. – С. 162-173

58. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сюняев, Р.З. Сафиева. – М.: Химия, 1990. – 226 с

59. Roh Nam-Sun. Rheological behavior of coal-water mixtures. Effect of surfactants and temperature / Nam-Sun. Roh, Dae-Hyan. Shin, Dong-Chan. Kim, Jong-Duk. Kim // Fuel. – 1995. – Vol. 74 – № 9. – P. 1313.

60. Mullakaev M.S. Effect of ultrasound on the viscosity-temperature properties of crude oils of various compositions / M.S. Mullakaev, G.I. Volkova, O.M. Gradov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 49 – № 3. – P. 287-296

61. Доломатов М.Ю. Влияние ультразвука на коллоидную структуру судовых топлив / М.Ю. Доломатов, В.Н. Гордеев, А.Г. Афанасьев, М.И. Браславский // Химия и технология топлив и масел. – 1994. – № 5. – С. 8-12.

62. Шарипов Р.Р. Исследование кристаллообразования в дизельном топливе при низких температурах / Р.Р. Шарипов, Р.З. Фахрутдинов, Б.Р. Вагапов, Д.А. Куряшов, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 15. – С. 277-280

63. Энергетика гидромеханического разрушения структуры высокопарафинистых. Автоматизация и информационное обеспечение технологических процессов в нефтяной промышленности нефтей / В.П. Выговской [и др.] // под ред. А.К. Хорькова. – Томск : Изд- во Том. ун-та, 2002. – Т. 2. – 408 с.

64. Калугина Н.П. Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменестана) / Н.П. Калугина – Ашхабад: Ылым, 1986. – 156 с.

65. Иогансен А.В. Структурно-групповой анализ по инфракрасным спектрам // ХТТМ. – 1962. – №5. – С. 16-22.

66. Aske N. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. / N. Aske, H. Kallevik, J. Sjöblom // Energy & Fuels. – 2001. – Vol. 15 – № 5. – P. 1304-1312.

67. Захарьева М.А. Определение элементного состава углеродистых материалов: Сб. «Методы и аппартура для исследования свойств углеграфитовых материалов и углеродистого сырья» / М.А. Захарьева, М.С. Горпиненко, В.А. Шапошникова – М: Цветметинформация, 1969. – 139 с

68. Гельман Н.Э. Методы количественного органического элементного микроанализа / Н.Э. Гельман, Е.А. Терентьева, Т.М. Шалина. – М.: 1987, – 296 с

69. Исследование асфальтенов из ненасыщенных земель Азербайджана / Ф.И. Самедова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 4. – С. 25–27

70. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей / В.Д. Огородников // В сб. «Инструментальные методы исследования нефти». Под ред. Г. В. Иванова. – Новосибирск : Наука, 1987. – С. 49-67.].

71. Камьянов, В. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. № 4. – С. 450–459

72. Бейко, О.А. Химический состав нефтей Западной Сибири / О. А. Бейко, [и др.]. // отв. ред. Г. Ф. Большаков. – Новосибирск: Наука, 1988. – 287 с.

73. Агаев С.Г. Процесс парафинизации и его ингибирование при добыче и транспорте нефти / С.Г. Агаев, З.Н. Березина, А.Н. Халин, Г.В. Кравченко // Известия ВУЗов. “Нефть и газ”. – 1997. – С. 89-92.

74. Петрова Л.М. Фракционирование асфальтенов из тяжелой нефти полярным растворителем и их характеристика / Л.М. Петрова, Н. А. Аббакумова, И. М. Зайдуллин, Д. Н. Борисов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. № 2. – С. 94-100.

75. Дмитриев Д.Е. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – № 3. – С. 177-187

76. Шарипов Р.Р. Исследование кристаллообразования в дизельном топливе при низких температурах / Р.Р. Шарипов, Р.З. Фахрутдинов, Б.Р. Вагапов, Д.А. Куряшов, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 15. – С. 277-280.37

77. Фукс Г. И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов / Г. И. Фукс. – Москва - Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. – 328 с.

78. Лазарев Н. В. Вредные вещества в промышленности / Н. В. Лазарев. – Л. : Химия, 1976. – Т. 1. – 590 с.
79. Евсеева Л. В. Химические опасности и токсиканты. Принципы безопасности в химической лаборатории / Л. В. Евсеева, И. А. Журавель, У. М. Датхаев, Р. М. Абдуллабекова. – М. : Литтерра, 2016. – 136 с.

Поиск заимствований в научных текстах[β]

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран... **Выбрать файл...**

Укажите год публикации: **2019**

Выберите коллекции

- **Все**
- **Рефераты**
- **Авторефераты**
- **Иностранные конференции**
- **PubMed**
- **Википедия**
- **Российские конференции**
- **Иностранные журналы**
- **Российские журналы**
- **Энциклопедии**
- **Англоязычная википедия**

Анализировать

Проверить по расширенному списку коллекций системы Руконтекст (http://text.rucont.ru/like)

Обработан файл:
BKP_1806(3).docx.

Год публикации: 2019.

Оценка оригинальности документа - 96.07%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 3.93%

Время выполнения: 22 с.

Документы из базы

Источники заимствования	В списке литературы	Источники Заимствования
1. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения (http://ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf) Авторы: Иванова Л.В. Буров Е.А. Кошелев В.Н.. Год публикации: 2011. Тип публикации: статья научного журнала. http://ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf (http://ogbus.ru/authors/IvanovaLV/IvanovaLV_1.pdf) Показать заимствования (8)	—	1.87%

2. **Крекинг тяжелой нефти в присутствии цеолита Y, модифицированного нанопорошком никеля (http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/2311/3095/1/murzagaleev.pdf)**

Авторы: Мурзагалеев, Т.М. ; Murzagaleev, Tagir M. ; Восмериков, А.В. ; Vosmerikov, Alexander V. ; Головко, А.К. ; Golovko, Anatoly K. ; Федущак, Т.А. ; Feduschak, Taina A. ; Огородников, В.Д. ; Ogorodnikov, Vladimir D..
Год публикации: 2012. Тип публикации: статья научного журнала.
http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/2311/3095/1/murzagaleev.pdf (http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/2311/3095/1/murzagaleev.pdf)
Показать заимствования (3)

1.09%

3. **НОВЫЕ РЕГУЛЯТОРЫ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОСМОЛИСТОЙ НЕФТИ (http://ogbus.ru/authors/Fahretdinov/Fahretdinov_1.pdf)**

Авторы: Фахретдинов П.С. Борисов Д.Н. Романов Г.В..
Год публикации: 2007. Тип публикации: статья научного журнала.
http://ogbus.ru/authors/Fahretdinov/Fahretdinov_1.pdf (http://ogbus.ru/authors/Fahretdinov/Fahretdinov_1.pdf)
Показать заимствования (3)

0.97%

Дополнительно

Значимые оригинальные фрагменты

Библиографические ссылки

Искать в Интернете

© 2015 2019 Институт системного анализа Российской академии наук (http://www.isa.ru/index.php?lang=ru)