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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
_____ Ю.Г. Слижов
«15» 06 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНЫХ СМОЛ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ НЕФТЯНОЙ ПАРАФИН

по основной образовательной программе подготовки магистров
направление подготовки 04.04.01 – Химия

Морозова Анастасия Владимировна

Зам. зав. каф. ВМС и НХ
канд. хим. наук, доцент
_____ Е. М. Березина
подпись
«13» июня 2017 г.

Научный руководитель ВКР
канд. хим. наук, доцент
_____ Г.И. Волкова
подпись
«13» июня 2017 г.

Автор работы
студент группы № 08100
_____ А.В. Морозова
подпись

Томск-2017

РЕФЕРАТ

УДК 532.135

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНЫХ СМОЛ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ НЕФТЯНОЙ ПАРАФИН

Работа содержит 81 страниц текста, 31 рисунок, 10 таблиц, 60 источников литературы.

НЕФТЯНОЙ ПАРАФИН, НЕФТЯНЫЕ СМОЛЫ, УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА, ВЯЗКОСТЬ, ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ, УДЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ РАЗРУШЕНИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА

Объекты исследования: нефтяной парафин, нефтяные смолы.

Цель работы: исследование влияния нефтяных смол на структурно-механические свойства растворов НП, обработанных ультразвуком, и определение структурно-группового состава смол в осадках нефтяного парафина.

Ультразвуковая обработка (частота 22 кГц, интенсивность излучения 6 Вт/см^2) растворов нефтяного парафина приводит к формированию сплошной кристаллической сетки, увеличению вязкости и температуры застывания. Внесение в раствор нефтяного парафина смол подавляет кристаллизацию углеводородов, способствует снижению структурно-механических и энергетических параметров системы. Комплексная обработка растворов нефтяного парафина, включающая ультразвуковое воздействие и добавку нефтяных смол, более интенсивно влияет на структурно-реологические характеристики: наблюдается значительное снижение вязкости, энергии активации вязкого течения, удельной энергии разрушения дисперсной системы и температуры золь-гель перехода.

Исследован структурно-групповой состав нефтяных смол, используемых в качестве модифицируемых добавок. Смолы, содержащиеся в осадке, выделенном из исследуемых растворов, характеризуются более высоким

содержанием нафтеновых структур, но меньшим ароматических и алифатических фрагментов по сравнению с исходными смолами.

Согласно полученным данным, ингибирование процессов осадкообразования осуществляется за счет алифатических фрагментов нефтяных смол, которые сорбируются на высокомолекулярных углеводородах нормального строения, а также ароматических структур, находящихся на периферии зародышей кристаллов и предотвращающих их агрегацию.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений 5
Введение 6
1 Литературный обзор 10
1.1 Терминология в области ультразвука 10
1.2 Понятие кавитации 12
1.3 Виды кавитации 15
1.4 Звукохимические реакции в неводных системах 16
1.4.1 Влияние ультразвуковой обработки на поведение парафинистых и высокопарафинистых нефтей 16
1.5 Структура и кристаллизация парафиновых углеводородов 20
1.6 Состав и свойства нефтяных смол 24
2 Экспериментальная часть 28
2.1 Объекты исследования 28
2.2 Методы исследования 28
2.2.1 Методика проведение ультразвуковой обработки 28
2.2.2 Расчет интенсивности ультразвука 28
2.2.3 Выделение нефтяных смол методом жидкостно-адсорбционной хроматографии 30
2.2.4 Определение температуры застывания растворов методом экспресс-анализа 30
2.2.5 Определение реологических характеристик растворов 31
2.2.6 Определение количества осадка методом «холодного стержня» 32
2.2.7 Методика проведения микроскопических исследований 32
2.2.8 Определение индивидуального состава осадков методом хроматомасс-спектрометрии 33
2.2.9 Метод инфракрасной спектроскопии 33
2.2.10 Метод протонного магнитного резонанса 34
2.2.11 Определение элементного состава 35
2.2.12 Определение молекулярной массы методом

криоскопии в бензоле 35
2.2.13 Структурно-групповой анализ смолистых компонентов осадков 36
3 Результаты и их обсуждение 38
3.1 Влияние условий обработки на вязкостно-температурные характеристики раствора нефтяного парафина в декане 38
3.2 Влияние условий обработки на прочностные характеристики раствора нефтяного парафина в декане 40
3.3 Влияние условий обработки на седиментационную устойчивость раствора нефтяного парафина в декане 42
3.4 Исследование осадков нефтяного парафина 43
3.4.1 Микроструктура осадков 43
3.4.2 Содержание и состав н-алканов 45
3.4.3 Структурно-групповой состав нефтяных смол 46
3.4.3.1 Определение структурных фрагментов нефтяных смол методом ИК-спектроскопии 46
3.4.3.2 Определение состава нефтяных смол методом ПМР-спектроскопии 49
3.4.3.3 Исследование элементного состава нефтяных смол 51
3.4.3.4 Расчет структурно-групповых параметров молекул нефтяных смол 52
3.4.3.5 Построение структурных формул молекул нефтяных смол 54
3.5 Влияние последовательности комплексной обработки на количество и состав осадков нефтяного парафина 56
3.6 Релаксация растворов нефтяного парафина в декане после обработки в ультразвуковом поле 60
4 Техника безопасности 63
4.1 Основные правила работы с легковоспламеняющимися жидкостями 64
4.2 Специальные требования работы с легковоспламеняющимися

жидкостями 64
4.3 Основные правила электробезопасности 64
4.4 Основные правила работы в химической лаборатории 65
Заключение 67
Список использованной литературы 69
Приложение А 76

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

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 – кажущаяся энергия активации вязкого течения

ИК-спектры – инфракрасные спектры

п. п. – полоса поглощения

ЛВЖ – легковоспламеняющиеся жидкости

ПДК – предельная допустимая концентрация

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых технологий добычи и транспортировки проблемных нефтей представляет для России и других нефтедобывающих стран важнейшую задачу поскольку доля таких нефтей в общем нефтяном балансе постоянно возрастает [1, 2]. В связи с этим проводятся многочисленные исследования различных вариантов снижения вязкости и температуры застывания углеводородного сырья. Улучшение структурно-механических характеристик добываемой и транспортируемой нефти достигается при использовании термической обработки, методов физического и химического воздействия, разбавление легкими фракциями нефти или растворителями различной природы [3-10]. Высокочастотная акустическая обработка является одним из наиболее экологически безопасных методов воздействия на нефтяные дисперсные системы, но характер изменения реологических и энергетических параметров после ультразвуковой обработки зависит от компонентного состава системы [11-13]. Исследования показали, что акустическое воздействие на высокопарафинистые дисперсные системы приводит к увеличению их структурно-реологических характеристик [14, 15]. Обработка таких дисперсных систем в присутствии полимерных депрессорных присадок нивелирует отрицательное влияние акустического воздействия и приводит к улучшению вязкостно-температурных характеристик за счет проявления синергетического эффекта [16].

Выявление особенностей поведения высокопарафинистых систем различного компонентного состава в ультразвуковом поле можно упростить, если использовать модельные системы.

Цель данной работы:

****

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

Объекты исследования:

- **********;
- **********.

Для решения поставленных задач использованы следующие приборы:

- ультразвуковая установка УЗДН (мощность 1 кВт, частота 22 кГц, интенсивность ультразвука 6 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:

**********;

****

.

Практическая значимость:

****

****

Основные результаты исследований отражены в следующих публикациях в рецензируемых журналах:

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

2. Петухова А. В., Калинина Т. В., Волкова Г. И. Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства раствора нефтяного парафина в декане // Вестник Томского государственного университета. Из-во ТГУ., г. Томск. – 2017. – № 7. –С. 35–44.

Апробация работы: результаты исследований обсуждались на следующих международных и российских конференциях:

1. Петухова А.В. Влияние высокочастотной акустической обработки на структурно-механические свойства растворов нефтяного парафина / А.В. Петухова, Р.В. Ануфриев, Г.И. Волкова // Труды IX Междунар.конф. «Химия нефти и газа», 22-25 сентября 2015г., г. Томск. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015. – С.446-450 (флэш презентация).

2. Петухова А. В. The relaxation of the crude oils after ultrasonic irradiation / А. В. Петухова, Р.В. Ануфриев, Г. И. Волкова // Труды XIII Междунар.конф. студентов и молодых ученых «Перспективы развития

фундаментальных наук», 26-26 апреля 2016 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С.361-363 (устный доклад).

3. Петухова А.В. Релаксация дисперсных систем, обработанных в ультразвуковом поле / А.В. Петухова, Р.В. Ануфриев, Г.И. Волкова // Труды XX Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященный 120-летию основания Томского политехнического университета, 4-8 апреля 2016 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С.454-455 (устный доклад).

4. Петухова А.В. Релаксация растворов нефтяного парафина, обработанных в ультразвуковом поле / Р.В. Ануфриев, Г.И. Волкова // Материалы 7-ой Всероссийской научно-практической конференции "Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа", 19-23 сентября 2016 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2016. – С.321-324 (стендовый доклад).

5. Петухова А. В. Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства раствора нефтяного парафина в декане / А. В. Петухова, Т. В. Калинина, Г.И. Волкова // Труды XXI Международного научного симпозиума студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», 3-7 апреля 2017 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017 (устный доклад).

6. Петухова А. В. Влияние нефтяных смол на свойства раствора нефтяного парафина, обработанного в ультразвуковом поле / А. В. Петухова, Т. В. Калинина, Г.И. Волкова // Труды XIV Междунар. конф. студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 25-28 апреля 2017 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – С.55-57 (устный доклад).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Терминология в области ультразвука

Ультразвуковыми принято называть акустические колебания с частотой выше 15-20 кГц [17]. Распространение ультразвуковых или акустических волн любого частотного диапазона связано с изменением состояния среды (возмущением) и переносом энергии, причем при этом практически не переносится вещество.

Оборудование. Ультразвуковые чистящие ванны и зонды состоят из двух главных частей: электрического генератора и ультразвукового преобразователя. Генератор подает на преобразователь импульсы высокого напряжения с необходимой частотой. Преобразователь является наиболее важной деталью системы. Подавляющее большинство современного ультразвукового оборудования использует пьезоэлектрические преобразователи. Слово «преобразователь» обозначает устройство, которое превращает один вид энергии в другой. Пьезоэлектрические преобразователи в чистящих ваннах и зондах превращают электрическую энергию в акустическую.

Частота. Большинство промышленно выпускаемого оборудования работает на частоте 20 или 35 кГц. Эти устройства не позволяют плавно менять частоту (в отличие от фотохимического оборудования) из-за того, что пьезоэлектрические преобразователи могут работать только на одной фиксированный частоте.

Интенсивность. Максимальную интенсивность ультразвука, действующего на реакционную систему, обычно определяют, как удельную мощность на излучающей поверхности ультразвукового преобразователя. Удельная мощность – электрическая мощность преобразователя, деленная на площадь ее поверхности (площадь наконечника ультразвукового зонда).

Амплитуда. Амплитуда – максимальная разница в положении излучающей поверхности преобразователя. При частоте 20 – 22 кГц она составляет около 1 – 20 мкм.

Теория. Действие акустического поля на жидкость порождает движущиеся сквозь среду звуковые волны, которые в свою очередь создают в среде некоторое звуковое давление (P_a). Оно будет действовать на систему в дополнение к постоянно присутствующему гидростатическому (барометрическому) давлению (P_h). Для большинства проводимых в химической лаборатории процессов этим небольшим по величине гидростатическим давлением можно пренебречь.

Звуковое давление является функцией времени и описывается уравнением (1):

$$P_a = P_A sin 2\pi f t \quad (1),$$

где f – частота колебаний (> 16 кГц для ультразвука) и P_A – максимальная амплитуда давления волны.

Можно считать, что интенсивность волны (I), т.е. энергия, проходящая в секунду через квадратный сантиметр среды, описывается уравнением (2):

$$I = \frac{P_A^2}{2pc} \quad (2),$$

где p – плотность среды, кг/см^3; с — скорость звука в среде, м/с.

Распространение звуковой волны сквозь среду вызывает колебания молекул относительно их положения покоя и, таким образом, кратковременно увеличивает значение их поступательной энергии. В принципе при упругих столкновениях эта энергия целиком может быть передана другим молекулам, что в свою очередь увеличит их поступательную энергию. В действительности же часть энергии теряется за счет: а) влияния вязкости (трения одной молекулы жидкости о другую) и б) теплового эффекта (переноса тепла из области высокой в область низкой поступательной энергии). Поэтому волновая энергия будет ослабевать при прохождении сквозь среду. Энергия любых акустических колебаний будет уменьшаться с расстоянием. Степень такого ослабления описывается уравнением (3):

$$I = I_0 \exp(-2al) \quad (3),$$

где a – коэффициент поглощения (затухания), I_0 – начальная интенсивность звуковой волны (энергия, проходящая через единичную площадь за единицу времени), I – интенсивность на расстоянии l от источника.

Коэффициент поглощения будет зависеть не только от природы и температуры среды, но и от частоты звука: чем выше частота, тем меньше пропускание. На первый взгляд такая зависимость от частоты является несколько неожиданной, но это результат того, что полная энергия системы складывается из многих составляющих (поступательной, вращательной, колебательной и конформационной энергий молекул). Часть из них растет с увеличением частоты колебаний, что и приводит к наблюдаемой зависимости.

Полное отрицательное давление ($P_c = P_a - P_h$), возникающее в цикле разрежения звуковой волны, увеличивает расстояние между молекулами. Оно может превысить некую критическую величину, необходимую для поддержания жидкости в конденсированном состоянии. При этом будут происходить разрывы среды, в которой будут возникать пустоты (кавитационные пузырьки) [18].

Основные физико-химические и химические эффекты, которые возникают в жидкости под действием акустических полей, обусловлены главным образом нелинейными эффектами, из которых наиболее важным является кавитация.

1.2 Понятие кавитации

При распространении акустических волн различного частотного диапазона происходит возмущение среды и перенос энергии практически без переноса вещества. Кавитация является одним из наиболее важных нелинейных эффектов, которые обуславливают основной физико-химический и химический фактор воздействия акустических волн на жидкость. Одна из характерных особенностей кавитации состоит в том, что она является весьма своеобразным и эффективным механизмом локального концентрирования относительно

невысокой средней энергии акустического поля в очень малом объёме, что приводит к созданию исключительно высокой плотности энергии [19].

Кавитация – это разрыв жидкости при создании в ней отрицательных давлений с образованием полостей, в которые после разрыва проникают пары жидкости и растворенные в ней газы. Если в жидкости создаются акустические колебания, то эти полости начинают пульсировать синфазно с полем и становятся кавитационными пузырьками, участвующими в осуществлении физико-химических процессов.

В момент схлопывания таких пузырьков, давление и температура газа достигают значительных величин (по некоторым данным до 100 МПа и 1000 ^{o}C). После схлопывания полости в окружающей жидкости распространяется сферическая ударная волна, быстро затухающая в пространстве.

В отличие от газа жидкость, так же, как и твердое тело, можно растягивать, и при определенном напряжении жидкость должна разрываться, образуя полости, в которые достаточно быстро проникают пары жидкости и растворенные в ней газы. Прочность жидкостей к растягивающим напряжениям должна быть весьма велика. Например, для образования в воде полости с радиусом порядка кинетического радиуса молекулы воды ($\approx 10^{-8}$ см) теоретически необходимо создать отрицательное давление порядка $2\sigma/r \approx 1{,}5 \cdot 10^{9}$ Па. По теории Зельдовича спонтанное образование тепловых флуктуаций в однородной жидкости приводит к разрыву жидкой фазы в «слабых» точках, и при этом прочность на разрыв уменьшается не менее, чем на порядок по сравнению с предельной прочностью. Однако многочисленные эксперименты показали, что прочность реальных жидкостей на разрыв не на один, а на 3-4 порядка ниже теоретического значения: в определенных условиях акустическая кавитация возникала уже при амплитудах звукового давления до 10 кПа, и лишь для специально подготовленных образцов воды достигнута кавитационная прочность 27,5 МПа [20].

Подобно тому, как прочность твердых тел на разрыв значительно понижается вследствие присутствия в них микронеоднородностей, нарушений

кристаллической решетки, дислокаций и т. д., относительно малую прочность реальных жидкостей к растягивающим нагрузкам также связывают с присутствием в них различных неоднородностей, нарушающих сплошность среды, главным образом, микроскопических пузырьков, которые являются зародышами кавитации. Другой тип кавитационных зародышей – микроскопические твердые частицы, в большом количестве присутствующие в жидкости и содержащие адсорбированные газы.

Для возникновения кавитации обычно бывает достаточно присутствия хотя бы одного микрозародыша в исследуемом объеме. Кавитационная прочность жидкостей зависит от способа приготовления образца, природы растворенных веществ, концентрации растворенного газа, объема жидкости и т. д. Подвергая исследуемую жидкость высоким статическим давлениям, можно получить более однородные образцы вследствие растворения части присутствующих в них микропузырьков.

Исследователи сталкиваются с парадоксом: при возникновении кавитации практически не осуществляется разрыв жидкости. Чаще всего происходит рост уже имеющихся в жидкости пузырьковых зародышей и резко возрастает поверхность раздела между жидкостью и кавитационными пузырьками. Уже при небольших интенсивностях в жидкости образуются многочисленные пульсирующие пузырьки, движение которых обусловливает большинство физико-химических и химических эффектов. Эти пузырьки, не образовавшиеся при разрыве жидкости, тем не менее обычно называются кавитационными.

Таким образом, первоначальное определение кавитации практически не отражает физическую сущность явления, наблюдаемого в большинстве экспериментов. Для преодоления этого затруднения Флин Г. [17] предложил называть кавитацией совокупность явлений, характеризующихся движением пузырьков в звуковом поле, вызывающим такие эффекты, как химические реакции, эрозия, сонолюминесценция и излучение звука. Хотя это определение основано на изучении ряда эффектов, которые осуществляются независимо

друг от друга и возникают при различных условиях, в разные моменты времени и т. д., оно больше отражает реальные процессы, чем рассуждения о разрыве однородной жидкости.

В отличие от движения обычных пузырьков, которые могут либо спонтанно образовываться (кипение, протекание химической реакции с выделением газа), либо искусственно барботироваться в жидкость, для кавитационных пузырьков должна существовать фаза, и когда давление внутри них становится выше, чем давление в жидкости, они расширяются. Если в жидкости создаются акустические колебания, то и упомянутые выше обычные равновесные пузырьки с размером порядка резонансного могут пульсировать синфазно с полем и становиться кавитационными пузырьками, участвующими в осуществлении физико-химических и химических процессов.

1.3 Виды кавитации

Понижение давления, приводящее к возникновению кавитации, может осуществляться различными способами: созданием потока жидкости при обтекании препятствия или высокой скорости твердых тел относительно жидкости, растяжением жидкости поршнем, быстрым отрывом поршня от жидкости, передачей в жидкость ударных нагрузок, охлаждением жидкости в полностью заполненном замкнутом сосуде и т. д. Распространение в жидкости акустических волн также может приводить к возникновению кавитации вследствие создания в жидкости отрицательных давлений. Соответственно в жидкости возникает гидродинамическая или акустическая кавитация. При гидродинамической кавитации парогазовые пузырьки, которые иногда называют полостями или кавернами, могут достигать больших размеров (нескольких сантиметров) [21]. В отличие от гидродинамической кавитации при распространении ультразвуковых волн давление меняет знак с удвоенной частотой поля, и поэтому кавитационные пузырьки весьма малы (10^{-5}-10^{-1} см, что соответствует резонансным размерам пузырьков).

1.4 Звукохимические реакции в неводных системах

Химическое действие ультразвуковых (УЗ) волн обнаружено впервые в 1927 г. Приблизительно до 70-х гг. прошлого столетия большинство исследователей считали, что звукохимические реакции могут осуществляться только в водных растворах, так как вода является наиболее благоприятной средой для генерирования радикалов в кавитационных полях. Однако первые успешные работы по звукохимии неводных систем дали толчок для большого количества новых исследований. Для звукохимических реакций в неводных системах характерны значительное увеличение скорости и повышение селективности.

1.4.1 Влияние ультразвуковой обработки на поведение парафинистых и высокопарафинистых нефтей

В настоящее время в балансе добычи нефтей наблюдается тенденция к увеличению доли тяжелой нефти и в этой связи возникают проблемы, связанные с ее транспортом по магистральному нефтепроводу. Нефть и нефтепродукты в условиях добычи, транспорта, переработки и потребления часто находятся в коллоидно-дисперсном состоянии. Для обозначения структурного элемента нефтяной дисперсной системы (НДС) принят термин сложная структурная единица (ССЕ). ССЕ – это элемент дисперсной структуры нефтяных систем преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при данный неизменных условиях. В составе ССЕ различают ядро – более упорядоченную внутреннюю область, которая в большинстве случаев образована из высокомолекулярных алканов, полиареновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ, и сольватную оболочку из менее склонных к межмолекулярным взаимодействиям компонентов нефти [27].

При действии ультразвука происходит разрушение надмолекулярной структуры сложных структурных единиц. Для ССЕ, где центром является

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. А 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 [22].

В работах [23, 24] 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 смолисто-асфальтеновых компонентов в процессах транспортировки и переработки высоковязкой нефти.

Работа [25] посвящена изучению влияния ультразвуковой обработки (УЗО), а также комплексного воздействия УЗО и химических добавок на реологические свойства вязких нефтей в процессе добычи в горизонтальных скважинах.

В работе [26] изучено влияние УЗО на вязкость и температуру застывания парафинистых и высокопарафинистых нефтей с различным содержанием САК. Как показали исследования, ультразвуковое воздействие на смолистую парафинистую нефть в течение 15 мин позволило снизить температуру застывания на 16 ^{o}C, вязкость – в 6 раз. Релаксация вязкостно-температурных характеристик нефтей протекает в течение нескольких суток, причем нефтяная система полностью не восстанавливается, тем самым частично сохраняя влияние ультразвукового воздействия.

В работе [27] представлены результаты исследования температуры насыщения нефти парафинами в зависимости от содержания САК. Показано влияние содержания смолистых веществ на интенсивность выпадения асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) на холодном стержне. В качестве объекта исследования были выбраны 5 проб нефти одного из месторождений, осложненного выпадением АСПО. Путем смешивания проб были получены модели нефти, отличающиеся друг от друга в первом случае концентрацией асфальтенов, при одинаковом содержании смол и парафинов (модель А и модель Б) и во втором случае – количеством смол при одинаковом содержании асфальтенов и парафинов (модель В и модель Г). Результаты экспериментальных исследований показывают, что содержащиеся в высокопарафинистой малосмолистой нефти асфальтены и смолы могут выступать в роли природных депрессоров. При увеличении концентрации асфальтенов в составе модельных нефтей от 1,9 до 2,6 % мас. температура насыщения нефти парафинами снизилась на 1,8 ^{o}C. Повышение концентрации смол (от 3,5 до 6,2 % мас.) приводит к снижению температуры насыщения нефти парафинами на 5 ^{o}C.

В работе [28] исследовано влияние УЗО, а также комплексного воздействия УЗО и химических реагентов на реологические свойства нефтей четырех месторождений с различным содержанием САК. Как показали исследования, комплексное воздействие толуола (1 % мас.) и ультразвука позволяет снизить вязкость нефти Русского месторождения в 2,4 раза. Депрессия вязкости этой нефти при использовании раствора NaOH в изобутиловом спирте и ультразвука составляет 1,75 раза. Максимальное снижение вязкости нефти Лузановского месторождения (более чем в 2 раза) получено при совместном использовании растворителя Р-12 (3 % мас.) и УЗО (2 мин). Воздействие ультразвука на нефти Верхне-Салатского и Усинского месторождений менее эффективно.

В работе [29] изучено влияние УЗО, обработки химическим реагентом и комплексного воздействия на отложения различной природы. Показано, что

увеличение температуры среды в результате ультразвукового воздействия оказывает положительное влияние на структурно-реологические параметры исследуемых парафинистых систем.

Работа [30] посвящена изучению влияния процесса кавитации на реологические свойства айзербайжанской нефти. На основании проведенных исследовании характера воздействия кавитации на нефть, автор утверждает, что кавитация приводит к разрушению парафинов и надмолекулярных структур нефти, ассоциатов, мицелл и способствует уменьшению их размера, что приводит к снижению вязкости. Эксперименты показали, что в результате кавитациооных процессов динамическая вязкость айзербайджанской нефти снизилась на 9 % отн. Также автором работы были сформулированы рекомендации по совершенствованию конструкций кавитационной установки. Однако утверждение о разрушении парафинов в результате кавитационных процессов в нефти, является достаточно смелым, если принять во внимание опубликованную ранее (в 2010 году) работу [31]. Авторами данной работы проведено иследование влияния ультразвуковой и гидродинамической кавитации на химические процессы крекинга органических соединений различной природы: линейных алканов, карбоновых кисло, спиртов. Анализ продуктов превращения углеводородов методами газожидкостной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, ЯМР-спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии позволил установить, что кавитационная обработка любого из вышеуказанных классов органических соединений приводит к превращениям с глубиной, не превышающей 1,1 % отн. Энергетическая эффективность кавитационного аппарата при проведении крекинга алканов в эндотермических условиях оценивается в 0,002 %. Основная же часть звуковой энергии диссипирует в теплоту, включая нагрев обрабатываемой жидкости и блока излучателя и конвективные тепловые потери в окружающую среду.

Одним из наиболее распространенных вопросов, при использовании УЗО при транспорте нефти является вопрос износа стенок трубопровода и

сохранение его целостности в результате процесса кавитации. В 2011 году была опубликована статья [32], в которой были представлены результаты исследования аномалий магнитного поля технологического нефтепровода до и после использования излучателя при помощи комплекса дистанционно электромагнитной диагностики. В результате работы было установлено, что процесс кавитации не является столь разрушительным, как это предполагают многие исследователи. Процесс изменения структуры трубопровода имеет место, но серьезного разрушения внутренней поверхности трубопровода не наблюдается, эти изменения лишь характеризуются небольшим увеличением напряженного состояния нефтепровода. Таким образом, на структуру трубопровода процесс кавитации негативное влияние не оказывает.

1.5 Структура и кристаллизация парафиновых углеводородов

Суспензии, в частности парафина в нефти, характеризуются такими параметрами как кинетическая и агрегативная устойчивость [33]. Агрегативная устойчивость – способность суспензии сохранять степень дисперсности взвешенных в жидкой фазе частиц во времени. Стремление систем к уменьшению их свободной поверхностной энергии может быть реализовано, в какой-то степени, за счет слипания частиц друг с другом при их контакте. Частицы сближаются друг с другом как в результате броуновского движения, так и в связи с неравномерной скоростью движения частиц в жидкой фазе. Столкновение частиц друг с другом может сопровождаться их слипанием. Процесс агрегации частиц протекает с тем большей скоростью, чем больше величина свободной поверхностной энергии на границе раздела дисперсная фаза – дисперсионная среда. Форма и размер кристаллических образований определяются условиями кристаллизации, в частности концентрацией и скоростью охлаждения дисперсной системы. В маловязких системах подвижность молекул достаточно высока, поэтому возможно образование регулярных надмолекулярных образований. Гораздо чаще кристаллизация развивается в условиях малой подвижности молекул: из концентрированных

растворов, при низкой температуре. В таких условиях скорость укладки молекул в кристалл значительно превышает скорость диффузии, поэтому кристаллы будут иметь иной размер и форму.

При снижении температуры парафиновые углеводороды претерпевают фазовые переходы – плавление, кристаллизацию, переход из одной кристаллической модификации в другую, растворение одной фазы в другой, насыщение или пересыщение одной фазы в другой [33]. Процесс кристаллизации складывается из двух стадий: стадия образования центров кристаллизации (или зародышей) и стадия роста этих центров. Вторая стадия кристаллизации многоступенчатый процесс, который по различным причинам может останавливаться на любой промежуточной стадии. Монокристаллы образуются только в особых условиях. Обе стадии кристаллизации сильно зависят от температуры. Понижение температуры благоприятствует образованию зародышей кристаллизации, но в то же время уменьшает молекулярную подвижность, а вместе с ней и скорость роста кристаллов, поэтому температурная зависимость скорости кристаллизации проходит через максимум.

Установлено, что алифатические углеводороды способны к образованию цепных молекул большой длины. Связь между молекулами в этом случае осуществляется за счет дисперсионных сил Ван-Дер-Ваальса между метиленовыми группами или концевыми метильными группами. Молекулы углеводородов в растворах могут существовать не только в виде прямолинейных цепей, но и иметь сетку зацеплений, тогда и кристаллическая структура будет разнообразной. Это могут быть пластические монокристаллы, фибриллы и кольцевые или сферические сферолиты.

В более ранней работе [34] изучение микрофотографий индивидуальных углеводородов показало, что скорость охлаждения не влияет на форму кристаллов н-алканов, однако дисперсность кристаллов, образовавшихся при быстром охлаждении растворов, значительно выше дисперсности кристаллов, выросших в медленно охлаждаемых растворах. Исследования свидетельствуют

о том, что индивидуальные парафиновые углеводороды в широком интервале концентраций, а также растворителях различной природы кристаллизуются только в виде пластинок, а игольчатые структуры не образуются.

Практически в то же время [35] отмечается, что в зависимости от числа атомов углерода в молекуле и температуры кристаллизации индивидуальные н-алканы, относящиеся к полиморфным соединениям, могут кристаллизоваться в четырех формах: гексагональной – α-форма, орторомбической – β-форма, моноклинной – γ-форма и триклинной – δ-форма.

При температурах, лежащих выше температуры полиморфного перехода, все н-алканы с нечетным числом атомов углерода образуют гексагональную структуру кристаллов, а ниже этой температуры – орторомбическую. Для н-алканов с четным числом атомов *C,* начиная с C_{24}, в высокотемпературной области образуется гексагональная кристаллическая структура, которая при понижении температуры переходит в триклинную для C_{18}-C_{26} и моноклинную для C_{26}-C_{36} [34].

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 выделения твердой фазы из раствора на образовавшихся центрах кристаллизации в значительной мере зависит от вязкости среды,

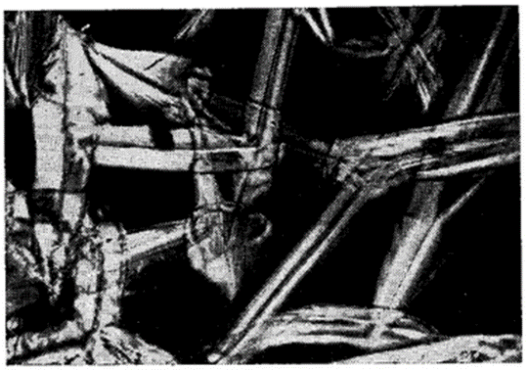
средней длины диффузионного пути молекул к центрам кристаллизации, среднего радиуса молекул твердых углеводородов и разности между концентрацией раствора и растворимостью выделившейся твердой фазы при температуре кристаллизации.

Температура кристаллизации алканов сильно различается в зависимости от их химического строения даже в пределах одного гомологического ряда при одинаковой молекулярной массе. Изоалканы кристаллизуются при более низкой температуре, чем их аналоги нормального строения.

Если твердая фаза состоит из углеводородов различных гомологических рядов и растворимость соединений в охлаждаемой жидкой фазе такова, что в момент кристаллизации выделяются углеводороды более одного типа, то твердая фаза образует либо смешенные кристаллы, либо не четко выраженную кристаллическую форму.

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

Важнейшей особенностью парафинов, наиболее сильно отличающей их друг от друга и имеющей в практике большое значение, является кристаллическая форма модификаций и внешний вид кристаллов. Кристаллы гексагональной сингонии (α-модификация) являются довольно длинными и относительно крупными. По внешнему виду они напоминают волокна, возможно, шестигранного сечения, заканчивающиеся пирамидами (рисунок 1.1 а). Кристаллы ромбической сингонии (β-модификация) имеют форму протяженных тонких пластинок с контуром (в неискаженном виде) ромбов, а иногда продолговатых шестигранников (рисунок 1.1 б) [36].



а

б

Рисунок 1.1 – Микрофотографии кристаллов: а – характерный образец кристаллов гексагональной сингонии; б – характерный образец кристаллов ромбической сингонии

Исследование кристаллической структуры твердых углеводородов нефти является сложной проблемой из-за многокомпонентности системы. Даже кристаллическая структура н-алканов – наиболее простых по строению молекул среди остальных компонентов группы твердых углеводородов – установлена только в последнее время.

В [37] исследовано влияния УЗО (частота 22 кГц, мощность 700 Вт) на размеры кристаллов, образующихся при понижении температуры дизельного топлива. В результате ультразвукового воздействия крупные кристаллы парафинов разрушаются до размеров зародышей, однако через 4 суток зародыши вновь агрегируют и укрупняются. С течением времени происходит рекристаллизация мелких кристаллов в более крупные. В данной статье диспергирующее действие ультразвука объясняют ранее упомянутым явлением кавитации, делая акцент на схлопывании каверн главным образом на поверхности раздела фаз.

1.6 Состав и свойства нефтяных смол

Нефтяные смолы – это смесь разнообразных по химическому строению высокомолекулярных соединений нефти, весьма изменчивых химически и

трудно разделимых на более однородные узкие фракции близких по строению веществ.

Смолы представляют собой вещества, окрашенные в темный цвет, заметно различающиеся по консистенции (от тягучей липкой массы до твердого хрупкого аморфного вещества) и молекулярной массе (от 500 до 2000 а.е.м.). Они хорошо растворяются во всех нефтяных углеводородах, в том числе и в легких предельных углеводородах C_5-C_6 [38].

Состав и свойства нефтяных смол в большей степени зависят от химической природы нефти, из которой они выделены, методов выделения и характера ее обработки. Смолы относятся к классу гетероорганических высокомолекулярных соединений, в состав которых входят, кроме углерода и водорода, сера, кислород, азот и другие элементы, в том числе металлы (Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co и др.) [39, 40].

В смолах почти всех нефтей сера и кислород присутствуют в значительных количествах (от 1-2 до 7-10 % мас.), тогда как азот является не постоянной составной частью, однако содержание его в смолах некоторых нефтей достигает 2 % мас. и больше. Длина молекул смол составляет 0,00764-0,00831 мкм, поперечный размер – 0,00127-0,00156 мкм, а поверхностное натяжение -25,0-31,2 дин/см [41].

Анализируя данные по исследованиям смолистых веществ нефтей [40-44], можно сделать следующие выводы по строению смол:

- смолы неоднородны по составу и представляют собой сложную смесь соединений, которые различаются многими физико-химическими свойствами (растворимостью в феноле, способностью тормозить окисление других нефтяных компонентов и др.);
- в основном являются конденсированными системами, в углеводородной части которых содержатся ароматические и нафтеновые циклы, парафиновые цепочки. В зависимости от происхождения смолы могут отличаться большей или меньшей ароматичностью. В первом случае

преобладают ароматические кольца и короткие боковые цепи, во втором – длинные боковые цепи и нафтеновые кольца;

- смолы содержат кислород, а также серу и азот. Эти элементы входят главным образом в состав циклов, то есть смолы являются соединениями гетероциклического характера.

Более подробно структурно-групповой состав и макроструктурные характеристики нефтяных смол описаны в работе [45], в которой обобщены экспериментальные данные из более, чем 180 образцов нефтей различных месторождений Евразии. 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.

Структурные единицы в молекулах смол содержат в основном конденсированные би- и триареновые ядра, на периферии которых находятся алициклические и алифатические фрагменты, развитые по-разному в зависимости от природы нефти, но так, что общее число атомов углерода в блоке редко выходит за рамки интервала C* = 25-35. Число атомов углерода, непосредственно связанных с ароматическими ядрами, C*, в большинстве случаев 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.

Смолы составляют до 90 % мас. всех гетероорганических соединений нефти. Содержание смол в наиболее тяжелых высокосмолистых нефтях достигает 30-50 % мас. По содержанию углерода (79-87 % мас.) смолы мало отличаются от асфальтенов, но при этом богаче водородом на 1-2 % мас. Большую часть нефтяных смол составляют химически нейтральные вещества, меньшую – вещества кислого характера [46].

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 полностью растворимы 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 [47]. 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. Кроме конденсированных циклов в них содержится больше алифатических мостиков и заместителей, чем в бензольных смолах [41].

Взаимодействуя с парафиновыми углеводородами, смолы образуют с их молекулами достаточно прочные ассоциативные комплексы с упорядоченной структурой, снижая, таким образом, температуру начала кристаллизации твердых углеводородов в нефтях, и, как следствие, смещая начало процесса кристаллизации парафиновых углеводородов в область более низких температур [48].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

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

Для модификации кристаллической структуры НП использовали нефтяные смолы, выделенные из высокосмолистой нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методика проведение ультразвуковой обработки

Ультразвуковую обработку образцов проводили на установке УЗДН на рабочей частоте 22±1,65 кГц. Принцип действия таких установок заключается в генерации ультразвуковой энергии и ввода ее в жидкость. В реактор вносили 40 г образца и обрабатывали в течение заданного времени. Длительность обработки составляла 10 мин. Для того, чтобы исключить влияние температурного фактора, ячейку прибора термостатировали.

2.2.2 Расчет интенсивности ультразвука

Энергию, вносимую в среду, а значит и соответствующую ей мощность ультразвука определяли методом калориметрии. Измеряли температуру дистиллированной воды после того, как она выдерживалась в помещении до тех пор, пока не приходила в тепловое равновесие с окружающей средой. Дистиллированную воду объемом 40 см^3 наливали в сосуд и обрабатывали трижды в течение 60, 180 и 300 с. В течение всей серии измерений трижды измеряли температуру необработанной ультразвуком воды, после чего показания усредняли. Затем проводили усреднение показаний термометра при каждом времени обработки:

$$\bar{t}_i = \frac{\sum_{k=1}^{n} t_i^k}{n} \quad (4),$$

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

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

$$Q_i = mc(\bar{t}_i - \bar{t}_{\text{воды}} \quad (5),$$

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

Мощность ультразвукового воздействия рассчитывали по формуле (6):

$$\overline{N} = \frac{\frac{Q_{60}}{60} + \frac{Q_{180}}{180} + \frac{Q_{300}}{300}}{3} \quad (6)$$

Таблица 2.1 – Результаты тестирования установки УЗДН

Время УЗО, с	Средняя температура воды, ^{o}C
0	22,42
60	37,17
180	61,95
300	69,17

Энергия (Дж), затраченная на нагрев 0,04 кг воды в течение 60, 180 и 300 с:

Q_{60c}=0,04*4183 (37,17-22,42)=2467,97

Q_{180c}=0,04*4183(61,95-22,42)=6614,16

Q_{300c}=0,04*4183(69,17-22,42)=7822,21

Подставляем рассчитанные значения Q_{60}, Q_{180}, Q_{300} в уравнение (6) получаем $\overline{N}$ = 34,64. Интенсивность поля рассчитываем по уравнению (7):

$$I = \frac{34{,}64}{5{,}72} = 6{,}06 \text{ (Вт/см}^2 \quad (7),$$

где 5,72 площадь излучателя, см^2.

2.2.3 Выделение нефтяных 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 T=250 ^{o}C в течение 6 ч). Масляную фракцию выделяли элюированием растворителем (гексан:толуол при соотношении 9,5:0,5). Нефтяные смолы десорбировали из хроматографической колонки комплексным растворителем этиловый спирт:толуол при соотношении 1:1.

2.2.4 Определение температуры застывания растворов методом экспресс-анализа

Температуру застывания растворов нефтяного парафина в декане (НП-д) определяли на приборе «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 температуры пробы составляет ± 0,2 °C.

2.2.5 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 ^{o}/мин.

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 [49]. 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.

Расчет кажущейся энергии активации вязкого течения

Энергию активации вязкого течения рассчитывали по линейному участку вязкостно-температурной зависимости в интервале температур от 10 до 17 ^{o}С.

Для расчета использовали уравнение Аррениуса-Френкеля-Эйринга (8):

$$\eta = \mathrm{A}\exp(\frac{E}{RT}), \qquad (8),$$

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

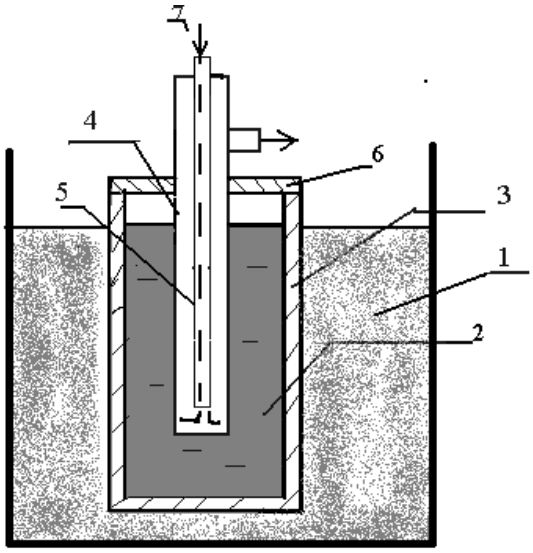
Е – энергетический барьер процесса флуктуационного перехода (энергия активации вязкого течения),

R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль),

Т – температура в градусах Кельвина.

2.2.6 Определение количества осадка методом «холодного стержня»

Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, разработанной на основе известного метода “холодного стержня” [50]. 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 ^{o}C и 30 ^{o}C 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 2.1 – Схема установки по определению количества осадка методом “холодного стержня”

2.2.7 Методика проведения микроскопических исследований

Исследование микроструктуры осадков нефтяного парафина проводили с использованием метода оптической микроскопии в проходящем свете на

микроскопе AXIO LAB.A1 Carl Zeiss. Полученные микрофотографии обрабатывали с помощью программы Zen и Axio Vision от Zeiss.

2.2.8 Определение индивидуального состава осадков методом хроматомасс-спектрометрии

Осадки, выделенные из растворов НП-д, анализировали методом хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометрической квадрупольной системе GSMS-DFS “Termo Scientific” по методу MIM (multiple ion monitoring), сканируя масс-хроматограммы по характеристичным ионам в режиме программирования температуры: начальная температура 80 ^{o}C, конечная 300 ^{o}C, скорость 4 °/мин. Использовали капиллярную кварцевую колонку длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой DB-5MS (толщина пленки 0,35 мкм). В качестве стандарта был использован дейтероаценафтен. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur.

2.2.9 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 [51-53]. 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_{1600}/D_{720}
Условное отношение содержания моноциклических ароматических структур к общему содержанию ароматики	D_{710}/D_{1600}
Условное отношение содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию ароматики	D_{818}/D_{1600}
Условное содержание ароматических структур	D_{1600}/D_{1465}
Условное соотношение парафиновых структур и дизамещенных производных бензола	D_{818}/D_{750}
Условное содержание конденсированной ароматики	D_{750}/D_{720}
Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур	D_{975}/D_{720}
Условное содержание нафтеновых структур	D_{975}/D_{1460}
Условное содержание парафиновых структур	D_{720}/D_{1460}
Коэффициент разветвленности – условное содержание CH3-групп	D_{1380}/D_{1465}
Условное содержание C=O	D_{1700}/D_{1465}
Кислородсодержащие соединения к $–CH_2$ - окисленность нефти	D_{1700}/D_{1465}
Условное содержание эфира	$D_{1100}/D_{1465+1600}$
Условное содержание кислоты, спирта, фенола	$D_{3200}/D_{1465+1600}$

2.2.10 Метод протонного магнитного резонанса

Анализ распределения протонов в смолах, выделенных из осадков растворов НП-д с добавкой 0,3 % мас. нефтяных смол до и после УЗО, 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. Площади областей H_{ar}, H_{α}, H_{β},

H_γ, пропорциональные количеству протонов, дающих эти сигналы, определяли по значениям интегральной кривой полученного спектра [54].

2.2.11 Определение элементного состава

Элементный состав исследуемых образцов определяли методом сожжения [55]: C, H, N – в реакторе Покровского с последующим газохроматографическим анализом продуктов деструкции; S – колбовым методом по Шенигеру [56]. Кислород определяли по разности.

2.2.12 Определение молекулярной массы методом криоскопии в бензоле

Измерение молекулярной массы образцов выполняли методом криоскопии с использованием бензола в качестве растворителя. Метод основан на измерении депрессии температуры – разницы температур кристаллизации чистого растворителя и раствора пробы, которая затем используется для расчета молекулярной массы пробы по формуле (9):

$$M = K \cdot \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{G_1}{G_2} \cdot 1000 \qquad (9),$$

где M – молекулярная масса пробы, г/моль;

K – табличное значение криоскопической постоянной растворителя, °С·г/моль;

ΔT – депрессия температуры, °С;

G_1 – масса пробы, г;

G_2 – масса растворителя, г.

Измерения проводили на установке крион-1 (рисунок 2.2). Бензол высокой частоты получали дробной кристаллизацией из этанола с последующей перегонкой.

Готовили растворы различных концентраций от 0,2 до 1 % мас. Для каждого исследуемого раствора определяли температуру застывания точно так же, как и температуру застывания чистого растворителя.

Рисунок 2.2 – Установка крион-1

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 %.

2.2.13 Структурно-групповой анализ смолистых компонентов осадков

Для смол, выделенных из исходных и обработанных в ультразвуковом поле образцов, проводили структурно-групповой анализ (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН [57].

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 [57, 58]:

- f_a, $f_н$ 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_a – среднее число структурных блоков в молекуле;
- σ_a – 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 Влияние условий обработки на вязкостно-температурные характеристики раствора нефтяного парафина в декане

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

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

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

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

3.4 Исследование осадков нефтяного парафина

3.4.1 Микроструктура осадков

****

****

****

3.4.2 Содержание и состав н-алканов

****

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

3.4.3 Структурно-групповой состав нефтяных смол

3.4.3.1 Определение структурных фрагментов нефтяных смол методом ИК-спектроскопии

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

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

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

****

****

****

****

****

****

****

****

****

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

3.4.3.3 Исследование элементного состава нефтяных смол

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

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

3.4.3.4 Расчет структурно-групповых параметров молекул нефтяных смол

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

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

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

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

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

3.4.3.5 Построение структурных формул молекул нефтяных смол

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

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

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

3.5 Влияние последовательности комплексной обработки на количество и состав осадков нефтяного парафина

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

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

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

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

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

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

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

****
****

3.6 Релаксация растворов нефтяного парафина в декане после обработки в ультразвуковом поле

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

****
****

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

****

****

****

4 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В химической лаборатории часто приходится иметь дело с ядовитыми соединениями, легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ), различными электроприборами. Опыт, накопленный в течение многих лет, показывает, что при несоблюдении определенных мер предосторожности и правил поведения, работа в лаборатории не безопасна для здоровья не только самого экспериментатора, но и окружающих людей. Поэтому прежде чем приступить к работе, необходимо тщательно изучить правила техники безопасности и строго выполнять их.

Нефть. Длительная работа с нефтью оказывает неблагоприятное воздействие на организм в целом. Наркотическое действие углеводородов, составляющих основную массу естественных нефтяных газов (летучих веществ) – сравнительно слабое. Значительно сильнее действуют пары менее летучих жидких составных частей нефти. Именно они определяют характер действия сырых нефтей – их пары вызывают наркоз и судороги. Высокое содержание ароматических углеводородов может угрожать хроническими отравлениями с изменениями крови и кроветворных органов. Сернистые соединения в нефти могут быть причиной острых и хронических отравлений. Летучие нефти вызывают повышенную заболеваемость органов дыхания; функциональные изменения со стороны центральной нервной системы: астеновегетативный синдром, церебро-астенический синдром. Типичны также нарушения нервной парасимпатической системы; возможны паленевриты, нарушение желудочной секреции с наклонностью к её понижению, поражение печени, повышенное содержание холестерина в крови. При контакте кожи с нефтью отмечают её сухость, пигментацию, кератозы, фолликулиты, угри. Для предотвращения кожных поражений необходимо использовать предохранительные мази; для смывания нефти и масел - сульфинированное касторовое или прованское масло. Для защиты органов дыхания применяют противогаз марки А.

4.1 Основные правила работы с легковоспламеняющимися жидкостями

К легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ) в соответствии с ГОСТ 12004-76 относятся жидкости, способные самостоятельно гореть после удаления источника зажигания и имеющие температуру вспышки не выше 61 ^{0}С (в закрытом тигле) или 66 ^{0}С (в закрытом тигле).

Работа с ЛВЖ должна проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции с использованием предохранительных очков и экранов. Содержание ЛВЖ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК.

4.2 Специальные требования работы с легковоспламеняющимися жидкостями

ЛВЖ необходимо хранить в отдельных помещениях, соблюдая все меры предосторожности, предусмотренные специальными инструкциями. Постоянное хранение ЛВЖ в лабораториях запрещается, в помещениях должны находиться количества, не превышающие норму в потребности в ЛВЖ.

В лабораториях запрещается нагревать или перегонять в стеклянной посуде более 1 литра ЛВЖ одновременно. Перегонка жидкостей не должна проводиться до полного испарения из колбы, так как она может лопнуть и произойдет загорание нагретых паров жидкости.

Не допускается работа с ЛВЖ в помещениях, где есть открытый огонь. Запрещается выливать ЛВЖ и продукты их содержащие в канализацию. Отработанные жидкости следует собирать в специальную герметически закрывающуюся тару, которую в конце рабочего дня необходимо удалять из лаборатории для последующей регенерации или уничтожения.

4.3 Основные правила электробезопасности

При первичном включении или введении в работу электрических приборов, устройств необходимо ознакомится с содержанием паспорта этого прибора. В дальнейшем при каждом включении электроприборов в сеть

(розетку) необходимо проверить исправность вилки, питающего шнура и розетки.

Во время работы электроприборов необходимо применять такие приемы труда и располагаться относительно потенциально, опасных объектов так, чтобы была исключена возможность одновременного прикосновения к питающему шнуру с одной стороны и прибору с металлическим корпусом, трубопроводу или отопительному прибору с другой стороны.

При работе с электроприборами запрещается:

-прикасаться к металлическому корпусу, когда он включен в сеть, даже если рядом нет других потенциально опасных объектов;

-перегибать и защемлять питающие шнуры;

-разбирать и ремонтировать самостоятельно электроприборы;

-чистить от пыли экран дисплея или корпус какого-либо прибора, включенного в сеть, даже если его корпус выполнен из электроизоляционного материала;

-открывать электрические шкафы, щитки, сборки;

-оставлять без присмотра включенные в сеть какие-либо электрические приборы.

По окончании работы необходимо отключить электроприборы от сети коммутационным аппаратом прибора, затем вынуть вилку из розетки. Оставлять включенной в розетку вилку прибора, даже если он отключен собственным внутренним коммутационным аппаратом не рекомендуется, если это не лабораторный щиток, который может быть обесточен общим вводным автоматом лабораторного электрощита.

4.4 Основные правила работы в химической лаборатории

Перед началом работы в химической лаборатории необходимо ознакомиться со свойствами химических реактивов, продуктов реакций и синтезируемых веществ, их токсичностью, пожаро- и взрывоопасностью,

мерами первой помощи. Необходимо надеть спецодежду и иметь при себе индивидуальные средства защиты.

Работать в химической лаборатории разрешается только при наличии исправной приточно-вытяжной вентиляции. Приточно-вытяжная вентиляция включается за 30 мин до начала работы и выключается по окончании рабочего дня. Все работы, связанные с выделением вредных паров и газов должны проводиться в вытяжных шкафах.

По окончании работы, использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие или ядовитые вещества, нужно освободить от остатков химических веществ и сразу вымыть. Остатки и отходы химических веществ перед сливом в бутыль следует нейтрализовать. Сливать в раковину химические вещества запрещается. По окончании работы необходимо тщательно проверить своё рабочее место, убрать его. Выключить все газовые, электрические и др. приборы.

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. 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.

17. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция / М.А.Маргулис. – М.: Химия, 1986. – 288 с.

18. Химия и ультразвук. Пер. с англ. / Т. Мэйсон [и др] // Под. Ред. Т. Мейсона. – М.: Мир, 1993. – 191 с.

19. Аракелян В.Г. Кавитационное воздействие на изоляционные жидкости электрооборудования // Электрохимия. – 2009. – № 5. – С. 44-55.

20. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) / М.А. Маргулис. – М.: Высш. шк. – 1984. – 245 с.

21. Mason T.J. Sonochemistry: Theorie, Application, and Uses of Ultrasound in Chemistry / T.J. Mason, P.J. Larimer // New-York: Ellis Harwood. – 1988. – 155 p.

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

23. 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.

24. 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.

25. Bjorndalen N. The effect of microwave and ultrasonic irradiationon crude oil during production with a horizontal well / N. Bjorndalen, M.R. Islam // Petroleum Science and Engineering. – 2004. – Vol. 49 – № 3. – P. 139-150.

26. Волкова Г.И. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик / Г.И. Волкова, И.В. Прозорова, Р.В. Ануфриев, Н.В. Юдина, М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 2. – С. 3-6.

27. 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.

28. Муллакаев М.С. Исследование влияния ультразвукового воздействия и химических реагентов на реологические свойства вязких нефтей / М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов, Г.И. Волкова, И.В. Прозорова, Н.В. Юдина //

Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2010. – № 5. – С. 31-34.

29. 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.

30. Нурулаев В.Х. Из негатива в позитив. Кавитация в нефтепроводах улучшает свойства нефти / В.Х. Нурулаев // Oil&Gas journal Russia. – 2016. – № 9. – С. 88-92.

31. Яковлев В.А. Исследование химических превращений органических соединений при кавитационном воздействии / В.А. Яковлев, С.Г. Заварухин, В.Т. Кузавов, С.И. Стебновский, Н.В. Малых, Л.И. Мальцев, В.Н. Пармон // журнал химическая физика. – 2010. – Т.29. – № 3 – С. 43-51.

32. Крапивский Е.И. Исследование влияния ультразвуковой кавитации на состояние нефтепровода при помощи комплекса дистанционной электромагнитной диагностики / Е.И. Крапивский, П.А. Пахотин, М.В. Козачок // Журнал горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – №. 9 – С. 386-390.

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

34. Гольденберг Н.Г. Влияние поверхностно – активных примесей на кристаллизацию n – парафинов / Н.Г. Гольденберг, Т.П. Жузе // Коллоидный журнал. – 1951. – Т. XIII. – № 3. – С. 175-181.

35. Казакова Л.П. Физико–химические основы производства нефтяных масел / Л.П. Казакова. – М.: Химия, 1978. – 320 с.

36. Квашнин А.Б. Исследование процесса кристаллизации нормальных парафинов в дизельных топливах в условиях отрицательных температур / А.Б. Квашнин, А.Н. Приваленко, И.В, Вингерт, С.В. Дунаев, Н.Н. Пуляев // Международный технико-экономический журнал. – 2013. – № 4. – С. 95-103.

37. 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.

38. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.Н. Талалаев. – М.: Наука, 1979. – 269 с.

39. 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.

40. Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефти / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 237 с.

41. 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.

42. Батуева И.Ю. Химия нефти / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.

43. Сергиенко С.Р. Состав и свойства высокомолекулярных соединений нефти / С.Р. Сергиенко, И.О. Делоне, Б.Э. Давыдов, М.П. Тетерина // Труды института нефти АН ССР. – 1956. – VIII. – С. 35-47.

44. Сергиенко С.Р. Очерк развития химии и переработки нефти. – М., Изд-во АН СССР, 1955. – 310 с.

45. 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.

46. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р Сергиенко. – М.: Гос. научно–техническое изд. Нефтяной и горно-топливной литературы, 1959. – 411с.

47. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти / Ю.В. Поконова. – Л.: Изд. Ленинградского университета, 1980. – 171 с.
48. 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.
49. 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.
50. 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.
51. Калугина Н.П. Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменестана) / Н.П. Калугина – Ашхабад: Ылым, 1986. – 156 с.
52. Иогансен А.В. Структурно-групповой анализ по инфракрасным спектрам // ХТТМ. – 1962. – №5. – С. 16-22.
53. 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.
54. 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.
55. 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.

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

57. 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.

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

59. Матвеенко В.Н. Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Выбор уравнения течения / В.Н. Матвеенко, Е.А. Кирсанов, С.В. Ремизов. // Коллоидный журнал. – 1994. – Т.56. – № 3. – С. 393-399.

60. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

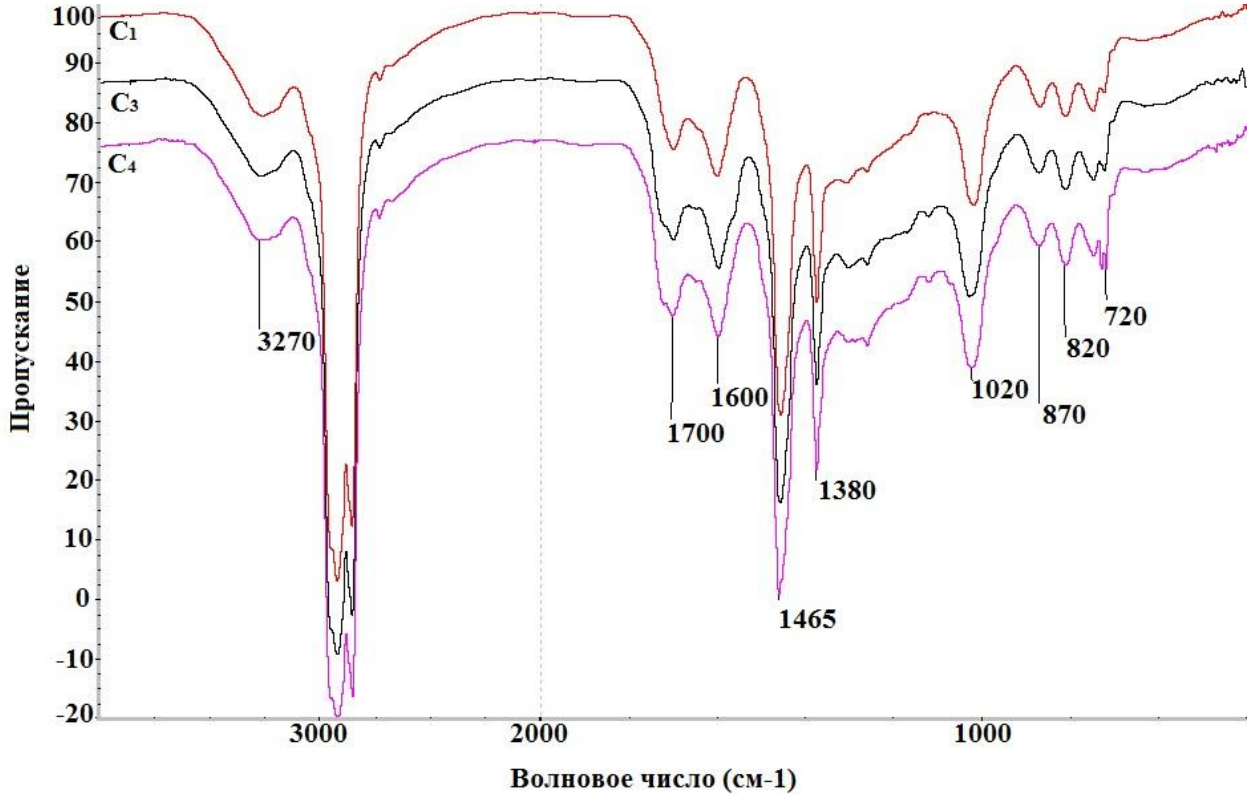


Рисунок А.1 – ИК-спектры образцов C_1, C_3, C_4

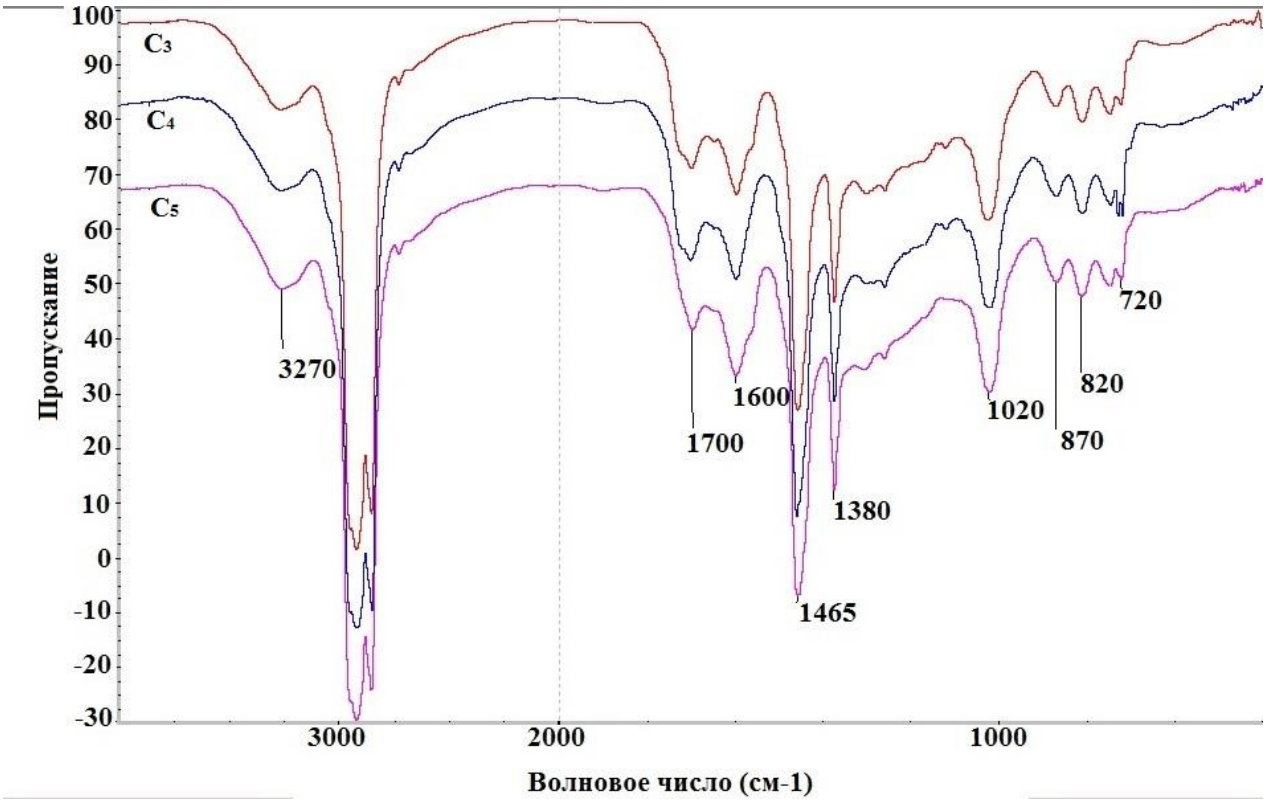


Рисунок А.2 – ИК-спектры образцов C_3, C_4, C_5

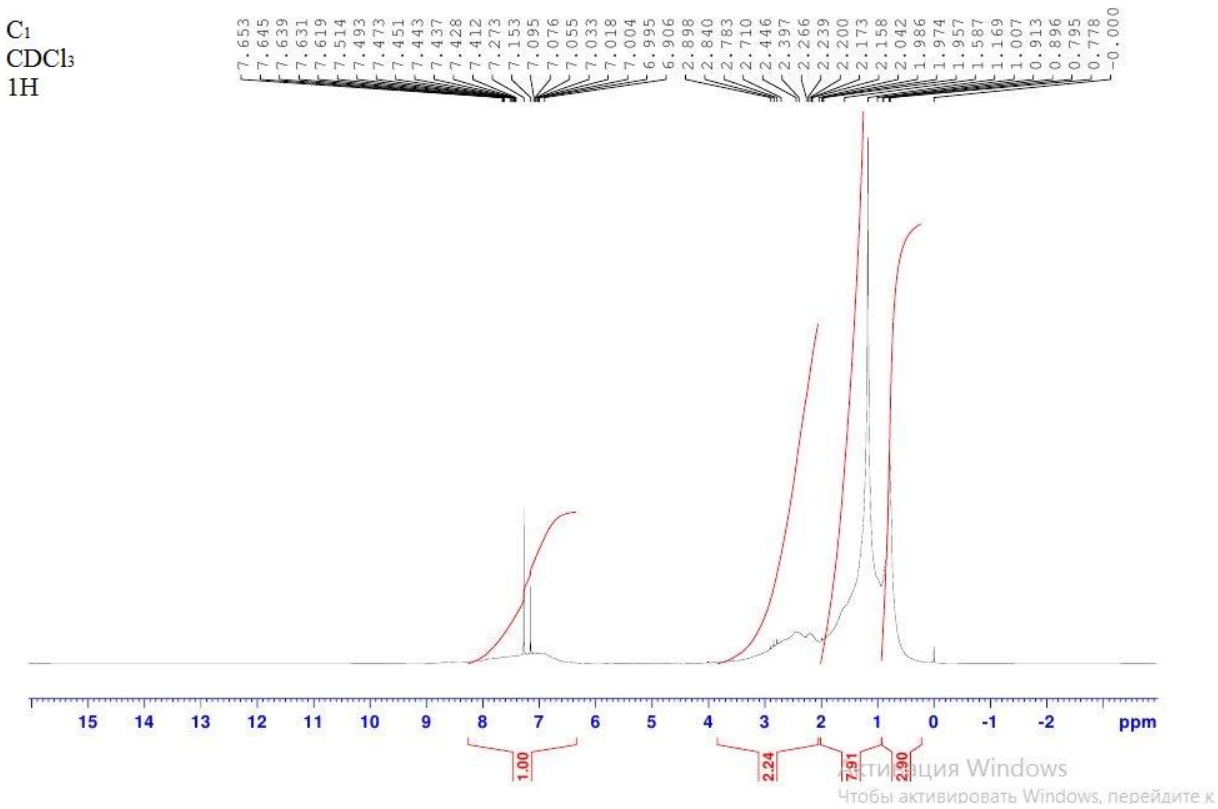


Рисунок А.3 – ПМР-спектр образца C_1

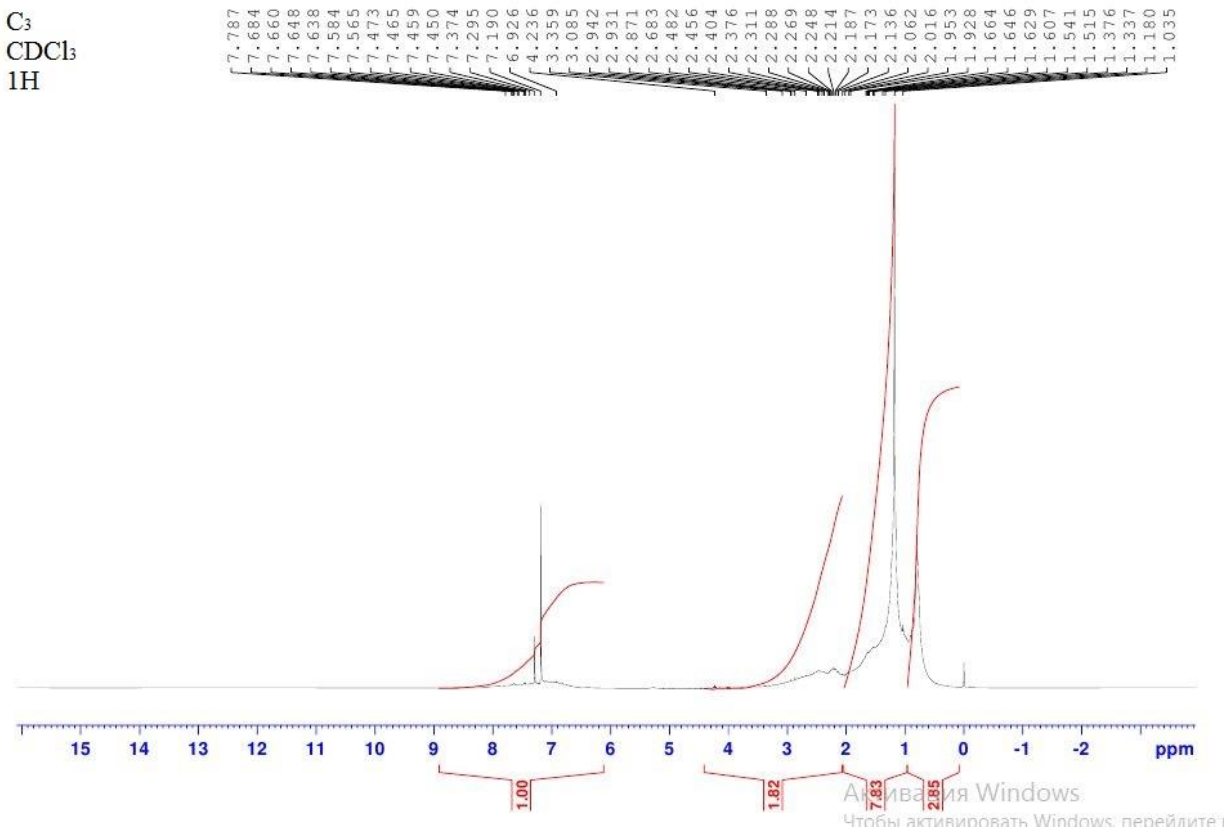


Рисунок А.4 – ПМР-спектр образца C_3

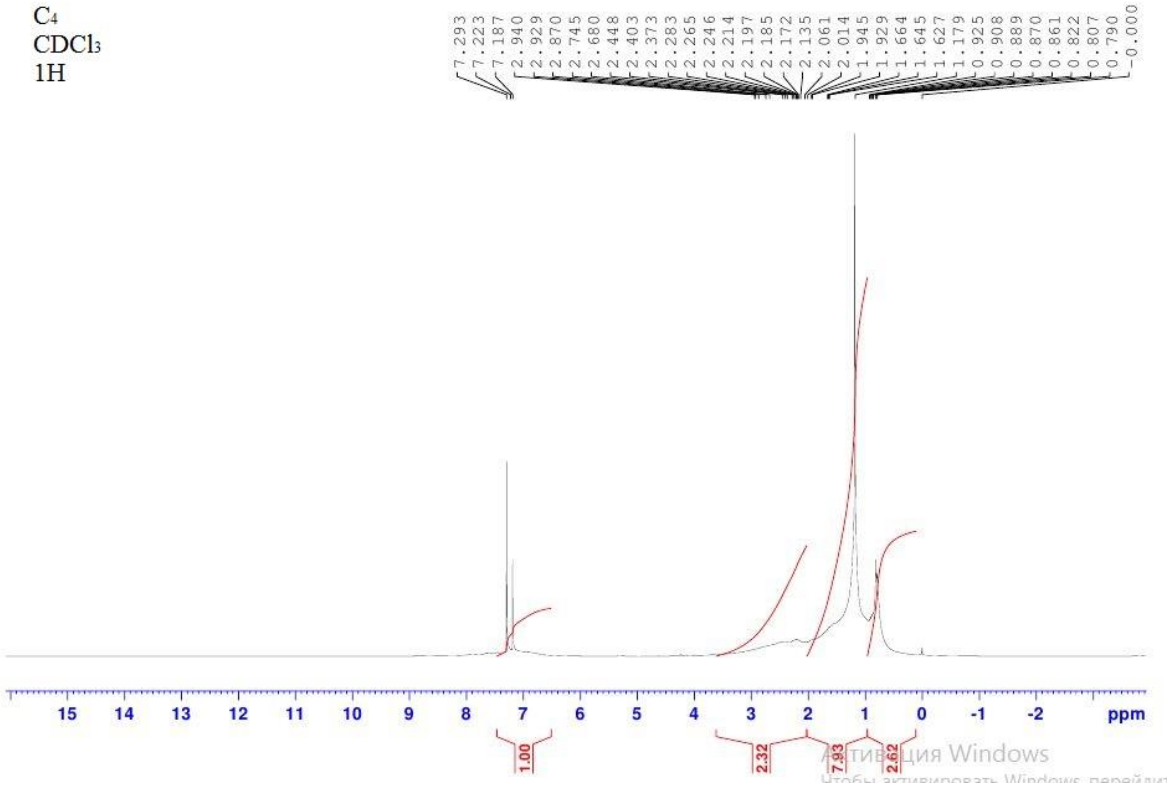


Рисунок А.5 – ПМР-спектр образца C_4

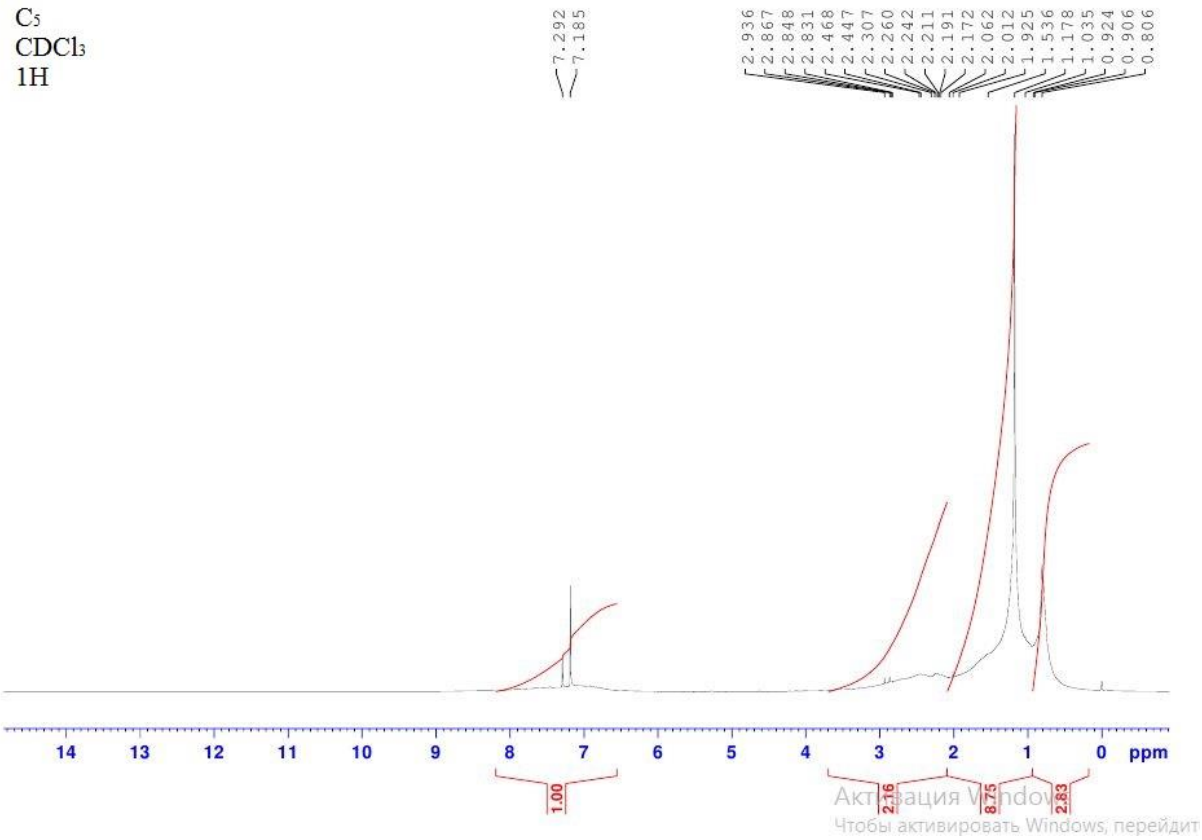


Рисунок А.6 – ПМР-спектр образца C_5

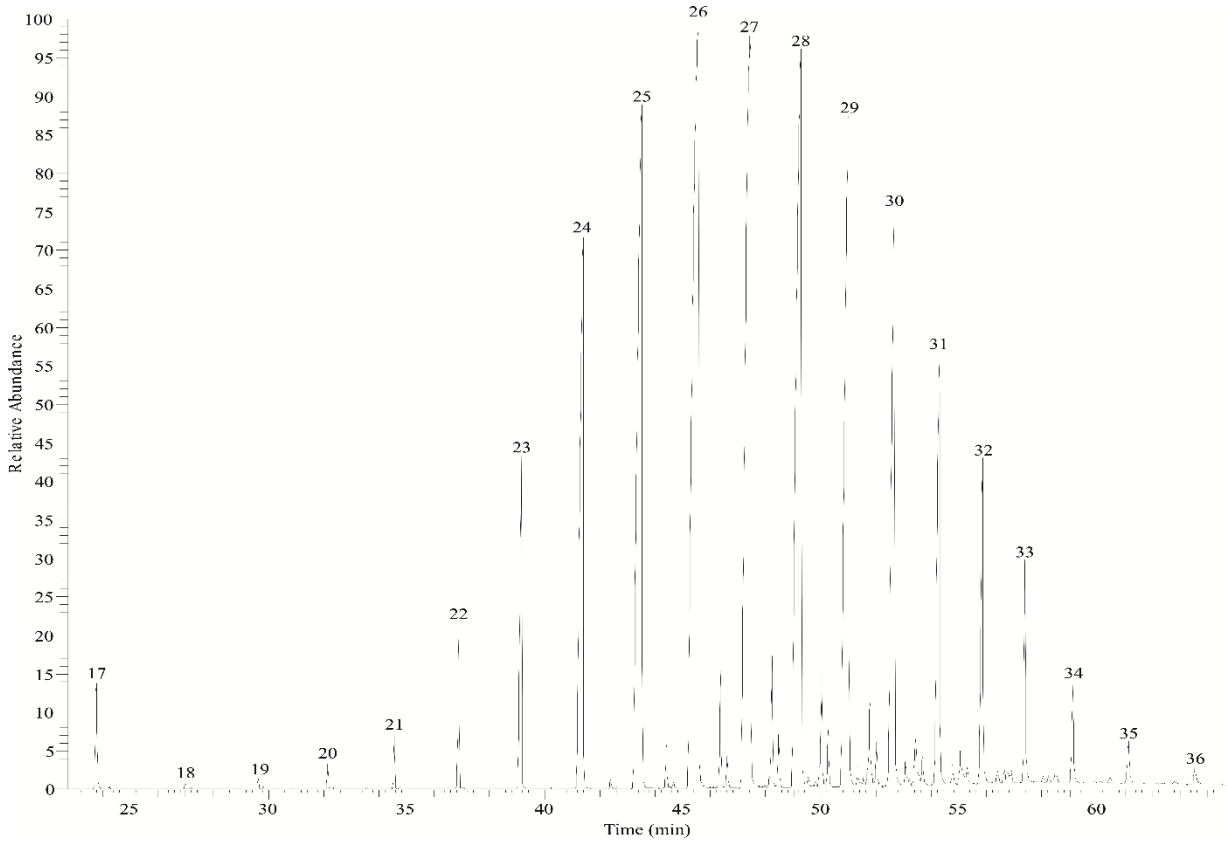


Рисунок А. 7 – Масс-хроматограммы нефтяного парафина, выделенного из осадка O_1

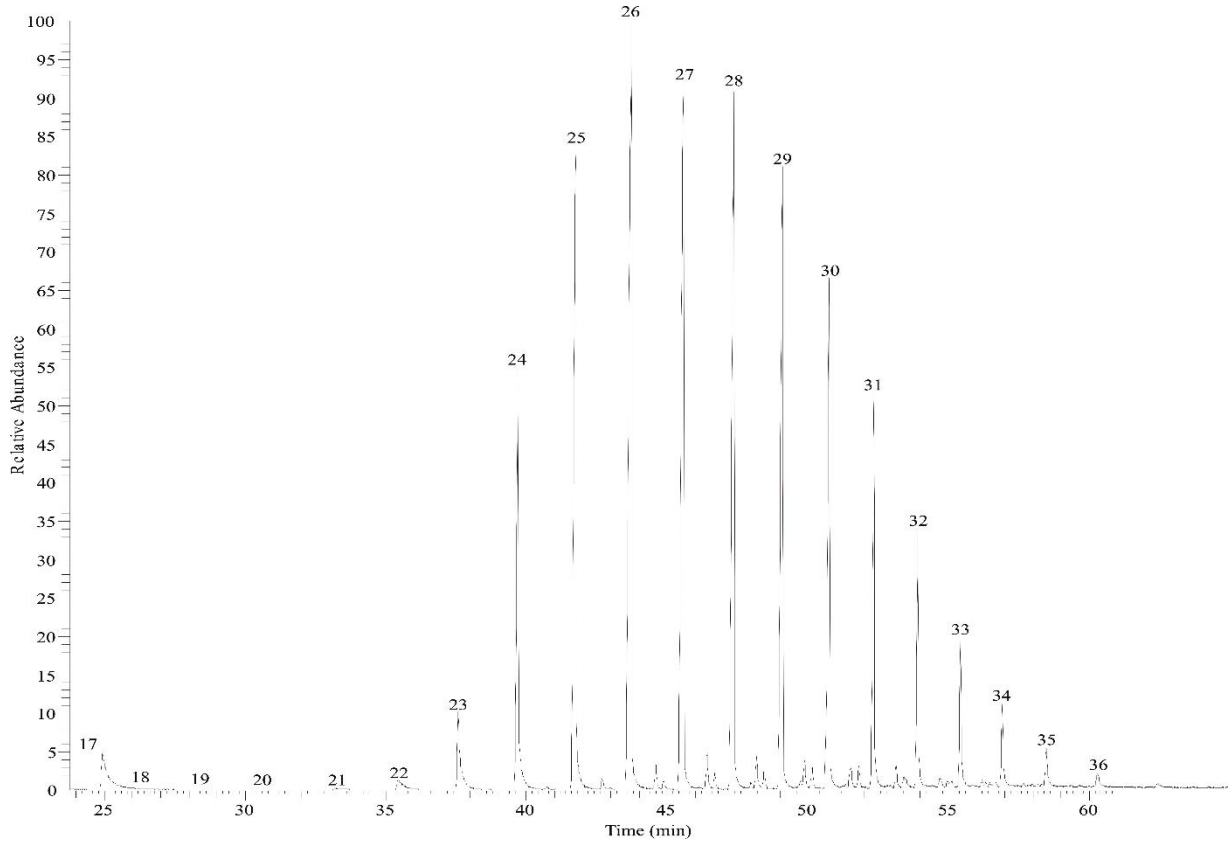


Рисунок А. 8 – Масс-хроматограммы нефтяного парафина, выделенного из осадка O_2

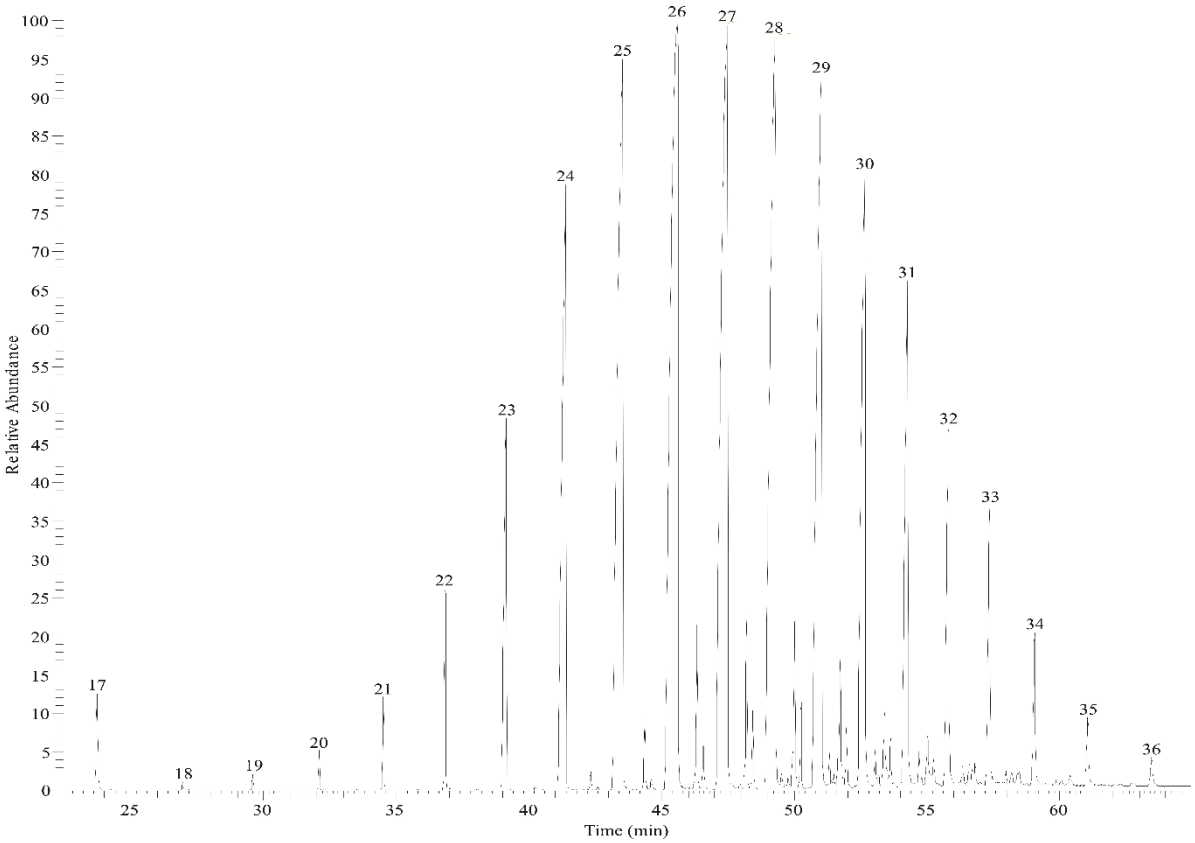


Рисунок А. 9 – Масс-хроматограммы нефтяного парафина, выделенного из осадка O_3

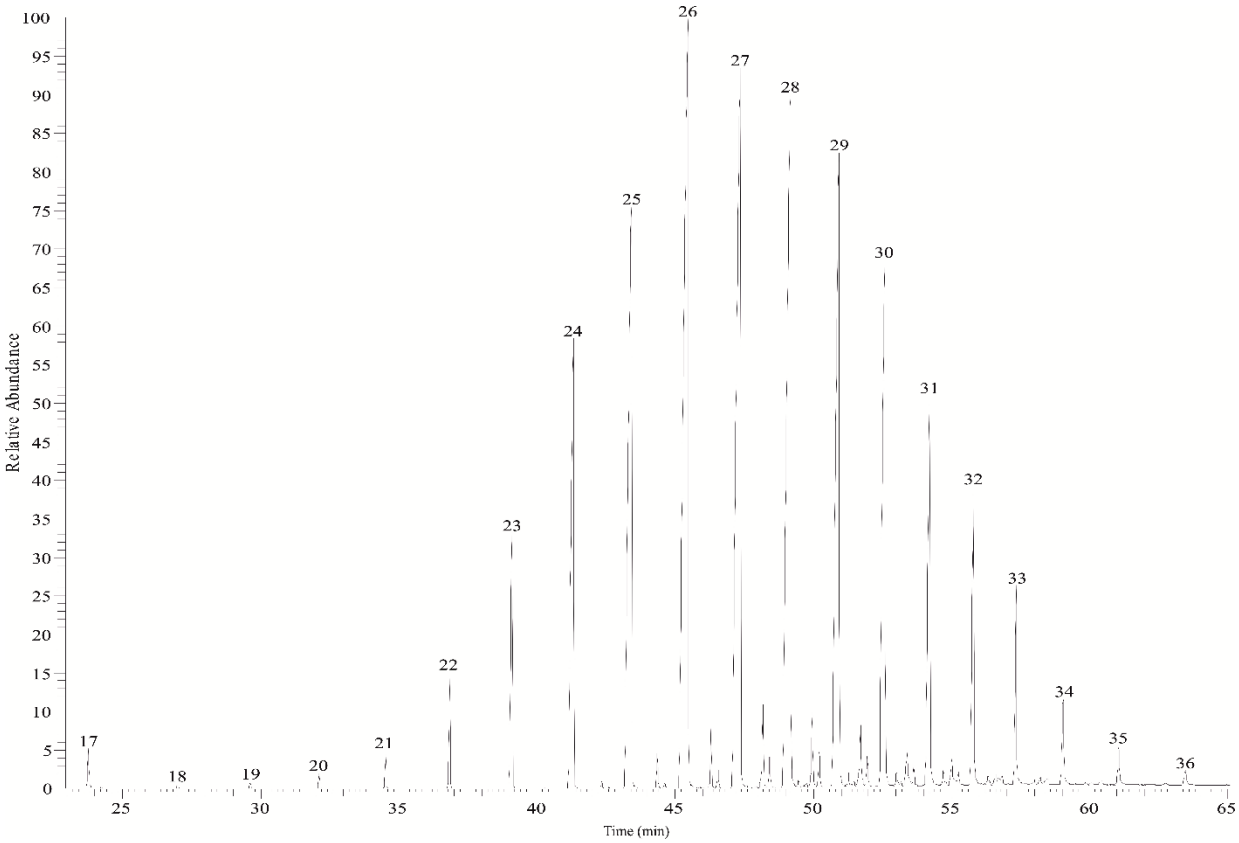


Рисунок А. 10 – Масс-хроматограммы нефтяного парафина, выделенного из осадка O_4

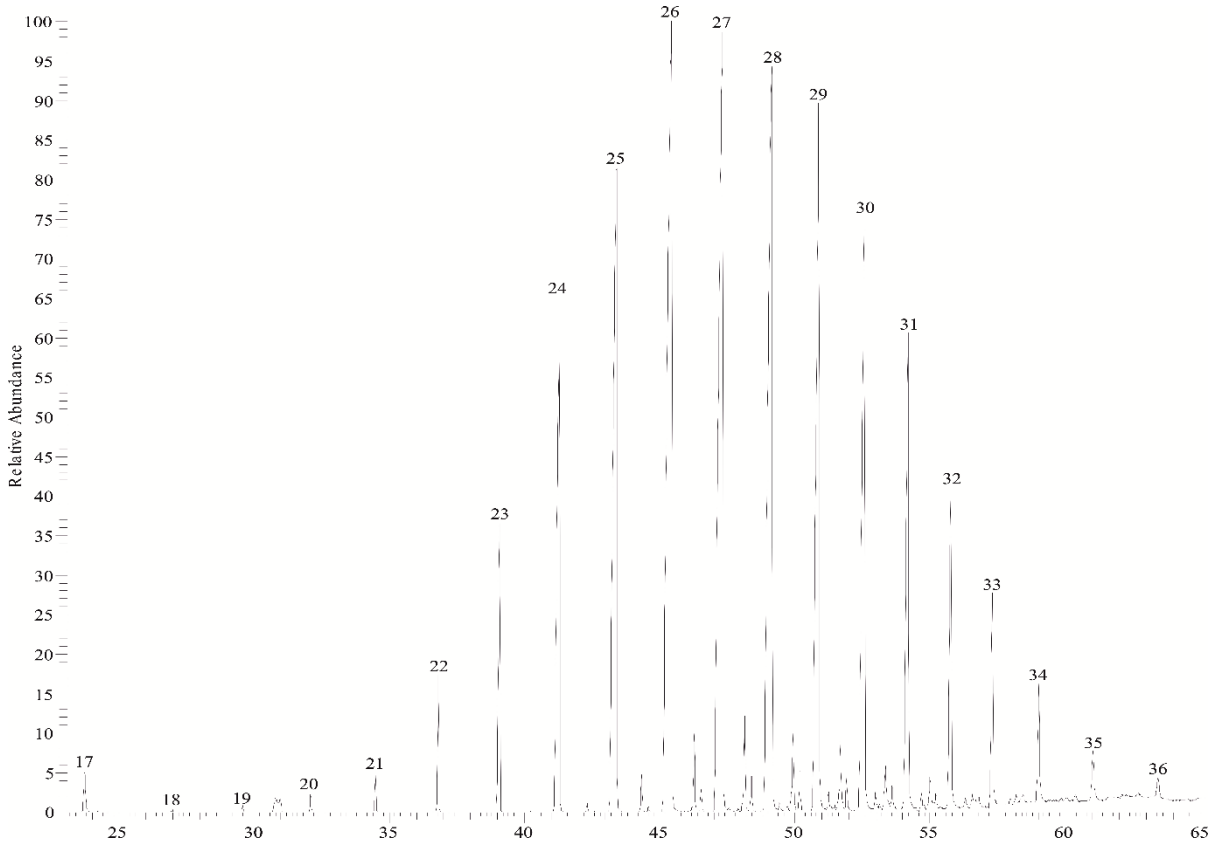


Рисунок А. 11 – Масс-хроматограммы нефтяного парафина, выделенного из осадка O_5

Уважаемый пользователь! Обращаем ваше внимание, что система «Антиплагиат» отвечает на вопрос, является ли тот или иной фрагмент текста заимствованным или нет. Ответ на вопрос, является ли заимствованный фрагмент именно плагиатом, а не законной цитатой, система оставляет на ваше усмотрение.

Отчет о проверке № 1

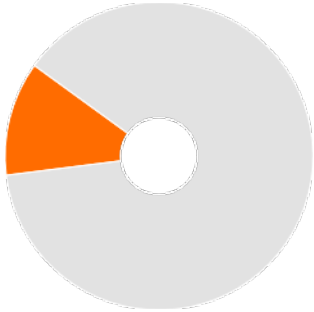
ФИО: Морозова Анастасия
дата выгрузки: 15.06.2017 11:22:19
пользователь: snakiss@mail.ru / ID: 4353257
отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»
на сайте http://www.antiplagiat.ru

Информация о документе

№ документа: 18
Имя исходного файла: А.В. Морозова ВКР.docx
Размер текста: 4195 кБ
Тип документа: Не указано
Символов в тексте: 103466
Слов в тексте: 12423
Число предложений: 584

Информация об отчете

Дата: Отчет от 15.06.2017 11:22:20 - Последний готовый отчет
Комментарии: не указано
Оценка оригинальности: 88.14%
Заимствования: 11.86%
Цитирование: 0%



Оригинальность: 88.14%
Заимствования: 11.86%
Цитирование: 0%

Источники

Доля в тексте	Источник	Ссылка	Дата	Найдено в
2.11%	[1] Поконова Ю. Химия нефти - Стр 19	http://studfiles.ru	26.07.2016	Модуль поиска Интернет
1.33%	[2] Download issue PDF	http://izvestiya.tpu.ru	12.11.2016	Модуль поиска Интернет
1.25%	[3] СТРУКТУРА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ОЗОНИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РАЗНОГО ТИПА - Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований	http://applied-research.ru	09.09.2016	Модуль поиска Интернет