

УДК [665.62/.644.097.3:66.086]:[534.8:537.612]

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛНОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ (ОБЗОР)

© 2019 г. Н. А. Пивоварова*, **

ФГБОУ ВО Астраханский государственный технический университет, Астрахань, 414056 Россия

*E-mail: nadpivov@live.ru

**E-mail: nadpivov@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.10.2017 г.

После доработки 07.12.2018 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

В обзоре обобщена информация по влиянию волновых воздействий на различные процессы в химии и нефтехимии. Приведена их классификация по природе и по физическим основам протекающих при этом процессов. Рассмотрены основные этапы в технологии переработки нефти (добыча, первичная и глубокая переработка нефти, применение топлив, проблемы экологии), в которых волновая обработка играет существенную роль. Обсуждаются вопросы механизма воздействия волновых процессов на нефтяные системы.

Ключевые слова: переработка нефти, нефтяные дисперсные системы, волновые воздействия, электромагнитные и магнитные поля, ультразвук

DOI: 10.1134/S002824211907013X

Одним из ключевых вызовов российской нефтяной отрасли является повышение глубины переработки нефти до 90% и обеспечение глубокой переработки не менее третьей части добываемого газа к 2035 г. Планируется увеличить выход светлых из нефти до 74% и повысить производство сырья для нефтехимии. Эту задачу усложняет постоянное ухудшение физико-химических характеристик нефти, а, именно, утяжеление ее состава и повышение доли серы. В связи с этим возрастает необходимость комплексной модернизации и развития отрасли на базе передовых отечественных технологий для добычи и переработки нефти и газа [1, 2].

Традиционные пути решения задачи по увеличению глубины переработки нефти – применение новых технологических, конструкционных и технических решений, разработка новых типов катализаторов, реагентов и т.п. Как правило, это требует больших капитальных вложений, значительного времени и осуществимо, главным образом, на этапе проектирования и при вводе в строй новых установок.

Перспективным направлением интенсификации переработки углеводородного сырья, являются волновые технологии, реализуемых на основе физических принципов: электрических, магнитных, радиационных, акустических, кавитационных, микроволновых, вибрационных, лазерных воздействий. Используется также энергия взрыва, плаз-

ма низкой плотности, барьерный разряд, ионизирующее излучение. Год от года возрастает количество публикаций, свидетельствующих об успехах исследования и применения волновых методов в процессе переработки углеводородного сырья и применения нефтепродуктов [3–9]. Однако зачастую подходы, терминология, методы и оценки сильно отличаются, а некоторые исследования дублируются из-за недостаточной осведомленности.

Цель настоящей статьи – обобщение информации о разновидностях, возможностях, производимых эффектах, особенностях, преимуществах и недостатках волновых технологий воздействия на углеводородное сырье и нефтепродукты, а также рассмотрение возможных механизмов этого воздействия.

В России и странах СНГ исследованиями волновых воздействий на углеводородное сырье занимаются во многих ВУЗах и институтах РАН: в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Уфимском государственном нефтяном университете, Институте химии нефти СО РАН, Астраханском государственном техническом университете, Институте проблем нефти и газа СО РАН, Казанском национально-исследовательском технологическом университете, Башкирском государственном университете, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Томском государственном университете, Институте нефтехими-

мического синтеза РАН им. А.В. Топчиева, Томском государственном политехническом университете, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН, Югорском государственном университете, Грозненском государственном нефтяном техническом университете им. академика М.Д. Миллионщикова, Азербайджанском государственном университете нефти и промышленности, Полоцком государственном университете, Ташкентском химико-технологическом институте, Южно-Казахстанском государственном университете им. М. Ауэзова и др.

Зарубежные публикации свидетельствуют о значительном интересе и многочисленных исследованиях воздействия и применения волновых технологий для переработки углеводородного сырья в США, Канаде, странах Латинской Америки и Европы, азиатских странах, в т.ч. в Японии и Китае и др.

КЛАССИФИКАЦИЯ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Волновые воздействия, применяемые для изменения свойства нефтяных систем, можно систематизировать следующим образом: по виду воздействия, по мощности, по назначению (процессы, в которых использованы волновые воздействия), а также по комбинациям с другими методами и технологиями.

По виду воздействия на углеводородное сырье волновые методы делятся на две основные группы: электромагнитные и механические. Электромагнитные воздействия осуществляются электрическим, постоянным и переменным электромагнитным полями. Переменное магнитное поле характеризуется частотой и различается как высокочастотное, сверхвысокочастотное и радиационное излучение. Традиционная тепловая обработка инфракрасными волнами является одним из видов электромагнитного воздействия.

Механическое воздействие осуществляется посредством акустических волн (в т.ч. ультразвуком), кавитации, виброструи, импульсными ударами, в кавитационных мельницах, за счет упругих низкочастотных колебаний, создаваемых столбом откачиваемой жидкости и др.

По мощности волновые воздействия разделяют на следующие типы: слабые – воздействия изменяют баланс межмолекулярных взаимодействий, дисперсный состав и строение нефтяных дисперсных систем (НДС), но практически не затрагивают структуру молекул; сильные – приводят к изменению не только дисперсного, но и молекулярного состава, т.е. вызывают химические реакции.

По назначению (по процессам, в которых использованы волновые воздействия) волновые

технологии применяются для интенсификации процессов добычи углеводородного сырья, его транспортировки и хранения, подготовки к переработке, первичным и вторичным процессам переработки, применения нефтепродуктов и обезвреживании отходов производства и вспомогательных процессов нефтегазовой отрасли.

Зачастую волновые технологии сочетают несколько различных воздействий, как электромагнитных, так и механических, в т.ч. и разной мощности. В литературе используют различные термины, описывающие применение волновых воздействий или их комбинаций: активация (например, электромагнитная, виброструйная, виброструйная магнитная), обработка (электромагнитным или магнитным полем), стимуляция (микроволновая, радиационная, электронная).

Достоинством волновых методов является их безреагентность и эффективность. В комплексе с волновыми технологиями могут применяться также и различные реагенты, добавки, присадки, нейтрализаторы и другие вещества, причем их потребление в таких случаях, как правило, существенно ниже.

Ниже рассмотрены примеры применения волновых воздействия на различные процессы промысловой и первичной подготовки нефти и газоконденсата, первичной и глубокой переработки нефтяного сырья, топливоиспользования, а также для снижения экологической нагрузки на окружающую среду.

Промысловая и первичная подготовка нефти и газоконденсата

В процессах промысловой подготовки нефти применение волновых технологий в последние годы развивается весьма интенсивно. Пожалуй, самые первые исследования влияния магнитных технологий в процессах переработки нефти проводили для ее обезвоживания и обессоливания [10].

Среди методов воздействия на продукцию нефтяных скважин для предотвращения осложнений их эксплуатации, предложенных в работе [11], можно выделить воздействие переменного магнитного поля частотой 10–50 Гц с целью улучшения разделения водонефтяных эмульсий. Авторы [12] изучали влияние высокочастотного (ВЧ) и сверхвысокочастотного электромагнитного (СВЧ) поля на обезвоживание водонефтяной эмульсии. В первом случае, при резонансной (13.6 МГц) частоте воздействия на образец обводненной нефти, удалось отделить 91% воды. Характер действия СВЧ более сложен и зависит от мощности излучения и длительности воздействия на эмульсию. Так, при определенных условиях возможен локальный прорыв неравномерно

нагретой глобулы воды и выброс части воды за пределы оболочки глобулы. Это приводит к формированию еще более стойких эмульсий. Недостатком ВЧ и СВЧ облучения является большой расход электроэнергии и сложность подбора режима обработки.

Постоянное магнитное поле позволяет увеличить долю отделенной воды [13]. А в работе [14] показано, что с применением магнитного устройства и технологии, скорость разрушения водонефтяных эмульсий увеличивается в три раза. В публикации [15] приводятся результаты работы промышленной магнитной установки обезвоживания нефти производительностью 750 тыс. т/год с 1998 г. Установлен эффект уменьшения содержания воды в тяжелых нефтях (плотность 910–950 кг/м³, в т.ч. парафинистых) с 50% до менее 1% после магнитной обработки в постоянном поле (0.5–1.0 Тл). При этом расход деэмульгатора на обработку уменьшился на 55%. Следует отметить весьма высокую магнитную индукцию и, как следствие, энергоемкость процесса.

Отделение воды от нефти (относительная плотность 0.88, содержание воды 2–5%) достигало 53% после обработки эмульсии в постоянном магнитном поле с индукцией 0.09–0.45 Тл и скоростью потока в активном зазоре 0.22 м/с. Также авторы установили, что разделение эмульгированной нефти, содержащей 10% воды, ухудшается [16, 17]. Однако причины этого явления не объяснены.

Совместное использование магнитной обработки нефти, поступающей со скважины, и рассмотренных нефтяных и химических реагентов (деэмульгаторов) позволило увеличить деэмульгирующий эффект в среднем на 15% без увеличения расхода реагентов [18].

Повысить глубину обезвоживания водонефтяных эмульсий на 20–30% удалось при воздействии постоянного магнитного поля (индукция магнитного поля 0.1375 Тл) на поток обводненных: газоконденсата, нефти и отработанного масла. При сохранении исходного уровня разделения нефтяной эмульсии применение магнитного поля дает другую возможность – существенно снизить расход деэмульгатора (в 1.3–2 раза). Комбинированная обработка эмульсии деэмульгатором и магнитным полем приводит к улучшению разделения эмульсий с 63–79 до 90–99% в зависимости от состава сырья [3]. Ограничением метода может стать производительность процесса, т.к. скорость пересечения активной магнитной зоны потоком нефти не должна быть выше 1 м/с.

Обработка раствора деэмульгатора в постоянном магнитном поле также приводит к положительным результатам: содержание хлоридов в обессоленной нефти уменьшается вдвое, улучшается и глубина обезвоживания [10, 19, 20].

Микроволновые технологии демонстрируют улучшение разделения водонефтяной эмульсии и большую эффективность при разрушении очень стойких водо- или нефтесодержащих систем, в частности, промежуточных слоев эмульсии. Кратковременное воздействие СВЧ вместе со специально подобранным деэмульгатором через сутки отстоя без дополнительного нагрева позволяет выделить из системы до 85% сухой нефти [21]. Однако, длительное время отстоя после обработки и высокое потребление электроэнергии осложняют применение технологии.

Попутная ультразвуковая волна, действующая в направлении движения потока нефти, в сочетании с противоточной, разрушает водонефтяную эмульсию, позволяя существенно повысить скорость и эффективность отделения воды [8].

Известно, что механические примеси создают большие проблемы при перекачке и переработке углеводородного сырья, а также при хранении и использовании топлива. Исследованиями [22] установлено, что при комбинировании ультразвуковой обработки (45 кГц) и воздействии постоянного магнитного поля (0.08–0.3 Тл, скорость пересечения активной зоны 0.08 м/с) количество механических примесей в нефтях, газоконденсате и его фракциях уменьшается в 2–15 раз. Причем наибольшее снижение, в десятки раз, наблюдается для мелкодисперсных частиц, размером менее 1 мкм. Давно применяется также способ удаления мелкодисперсных механических примесей (размером менее 25 мкм) из сырья гидроочистки с помощью магнитного сепаратора, при использовании которого срок службы катализатора существенно возрастает [23].

Нельзя не упомянуть об успешном применении магнитной обработки для борьбы с коррозией [8, 10, 18]. Так, например, в работе [18] установлено, что под влиянием постоянного магнитного поля коррозионная агрессивность пластовой воды снизилась на 55–58%, а совместное использование магнитной обработки и ингибитора коррозии увеличило защитный эффект на 37.5%.

Первичная переработка нефтяного сырья

Волновые воздействия позволяют изменять фракционный состав нефтей и нефтепродуктов. Так, электромагнитная активация нефтей, как утверждают исследователи [24, 25] позволяет разделять их на потоки, различающиеся по вязкости. При времени воздействия более 20 мин электромагнитным полем с мощностью, потребляемой генератором магнитного поля 4.4 кВт, частотой 50 Гц и последующем хранении образца активированной нефти в течение 30 сут, происходит прирост выхода легких фракций до 4.4 об. %. К недостаткам электромагнитной активации

можно отнести длительность и стационарность обработки, время выдерживании обработанной нефти после обработки, а также ее энергоемкость.

Поточная обработка постоянным магнитным полем с индукцией (0.15–0.225 Тл, линейная скорость потока до 0.01 м/с) позволяет увеличить выход дистиллятов при вакуумной перегонке углеводородных остатков на 1–6 об. %. Эффект тем больше, чем тяжелее остаток и чем больше в нем асфальтенов. Значительные изменения наблюдали в начале перегонки – в случае предварительно обработанного сырья температура начала кипения остатков была намного ниже, чем для необработанного сырья (на 10–60°C в зависимости от состава сырья [19]). Определенные сложности при промышленном внедрении касаются производительности процесса, лимитируемые скоростью пересечения активной магнитной зоны потоком нефти.

Совместное воздействие высокочастотного электромагнитного (резонансная частота излучения 49.5 МГц) акустического (резонансная частота излучения 21.3 кГц) излучения на нефть Краснодарского края существенно изменяло ее фракционный состав. Активированная нефть содержит значительно больше светлых фракций, чем неактивированная. Также имеет место эффект “последствия”, заключающийся в повышении выхода светлых фракций от 20.4 до 60.7% по мере выдерживания активированной нефти в течение 3–9 сут [26]. В данном случае необходимость длительного выдерживания активированной нефти вызывает необходимость создания дополнительных емкостей и хранилищ.

Испытания технологии электромагнитной активации нефтяного сырья на промышленной нефтеперерабатывающей установке показали, что после однократной активации происходит его самоактивация в течение 3–4 месяцев вследствие резонансного электромагнитного взаимодействия. В результате выход моторных фракций увеличивается на 6–8% [8]. Эмпирические достижения в представленной технологии нуждаются в теоретическом обосновании наблюдаемых эффектов.

Влияние комбинированного метода вибро-струйной магнитной активации рассмотрено в статье [27]. Этот метод создает комплексное воздействие на среду: высокие сдвиговые скорости, акустическое поле, мощное магнитное поле, знакопеременное компрессионное воздействие. После такой обработки фракционный состав нефти изменяется, так же как температура застывания и температура начала кипения, выход светлых продуктов увеличивается на 20.6%. Для этого метода характерна сложность аппаратуры и высокие энергетические затраты.

Глубокая переработка нефтяного сырья

Волновые методы используют также для проведения химических превращений индивидуальных органических соединений и углеводородного сырья. Используемые для этого воздействия характеризуются весьма высокой энергией.

Авторы [28] доказали микроволновое стимулирование реакции dealкилирования толуола с водяным паром в присутствии Ni–Co–Cr/Al/Al₂/Al₂O₃-катализатора. Рабочая частота генератора излучения составляла 24–50 МГц, максимальная входная мощность 1.2 кВт. Применение СВЧ-воздействия ускоряет суммарное превращение толуола по сравнению с традиционным нагревом в 1.5–3.0 раза, при этом избирательность по бензолу возрастает на 11%. Метод требует большого количества энергии и сложного аппаратного оформления.

Высокочастотное магнитное поле (40–55 МГц, 0.2–0.5 кВт/т сырья) использовали для активации циркулирующего гудрона в течение 4 ч при 50–70°C и давлении 0.2–0.4 МПа для последующего низкотемпературного висбрекинга в режиме деструктивной перегонки при 400°C. В результате получали на 9% больше светлых нефтепродуктов, чем при висбрекинге неактивированного гудрона [29].

В аналогичных условиях электромагнитной обработки (30–55 МГц, 0.2–0.8 кВт/т сырья) в стационарных условиях активировали сырье каталитического крекинга – вакуумный газойль как гидроочищенный, так и негидроочищенный, в смеси с мазутом и нефтешламом (до 20 и 10% соответственно) [9]. При исследовании влияния продолжительности и мощности обработки на выход целевых продуктов были найдены наиболее благоприятные условия: длительность 4–8 ч, мощность 0.6 кВт. Крекинг вакуумного газойля проводили на цеолитсодержащем катализаторе DV-250 при температуре 500°C и скорости подачи 5–17 ч⁻¹ на проточной установке с неподвижным слоем катализатора. После обработки смесового сырья выход бензина увеличивался на 8–18%; в нем существенно возрастала доля ароматических углеводородов (УВ), уменьшался на 10–17%, суммарный выход газа и кокса, в отдельных экспериментах возрастал выход дизельной фракции на 4–9%. Содержание серы в дистиллятных продуктах крекинга снижалось на 20–25% [9, 30]. Показано также, что аналогичные тенденции наблюдались после воздействия электромагнитного излучения на сырье в при крекинге на катализаторах, отравленных ядами и пассивированными соединениями никеля и сурьмы [31].

Эксперименты по получению окисленных битумов из нефтяных остатков различной природы при обработке сырья электромагнитным излучением показали, что продолжительность процесса

окисления сокращается на 17–20% (альтернативная возможность соответственно сократить время реакции). Качество битума улучшается, он хорошо совмещается с различными модификаторами и добавками и позволяет расширить ассортимент товарной продукции [8].

Электронно-стимулированные процессы крекинга и гидроконверсии тяжелых нефтей и нефтяных остатков рассматриваются в работах [32, 33]. Радиационно-активированное сырье показывает более высокую конверсию в деструктивных процессах. Так, например, выход продуктов гидроконверсии гудрона изменяется в зависимости от дозы облучения в интервале 30–500 Мрад. При дозе облучения 340 Мрад наблюдается максимальная конверсия – количество непревращенного остатка составляет 18.2% по сравнению с 41% для необлученного гудрона. При этом выход дистиллята достигает 50% для активированного гудрона и 37.9% для неактивированного [32].

Постоянное магнитное поле (0.25–0.4 Тл) применяли для обработки сырья и катализатора крекинга вакуумного газойля в смеси с мазутом и деасфальтизатором [34, 35]. Авторы отмечают резкое снижение после магнитной обработки размера частиц дисперсной фазы сырьевой смеси, а также некоторое уменьшение плотности, содержания серы и парафинов в бензине, полученного в результате каталитического крекинга, при одновременном увеличении его октанового числа на 2 пункта. Однако, в рассмотренных работах недостаточно полно указаны условия проведения магнитной обработки сырья крекинга.

В процессе каталитического крекинга при температуре 500°C обработка магнитным полем (индукция 0.2 Тл) вакуумного газойля и его смеси с 5% хлопкового масла увеличивает выход дизельных фракций на 19.7–25 мас. % [36].

Предварительная обработка мазута и его смесей с гудроном в постоянном магнитном поле с индукцией 0.15 Тл позволила снизить коксо- и газообразование в процессе висбрекинга в 1.2–2.3 раза при одновременном увеличении выхода светлых нефтепродуктов на 4–8 мас. %. Такой же метод подготовки сырья позволяет повысить степень окислительной демеркаптанизации газоконденсата и его фракций на 3–11% [3]. А при одноступенчатой экстракции масляного сырья N-метилпирролидоном – снизить температуру процесса на 15°C, увеличить выход рафината на 6% и повысить его индекс вязкости на 3–5 пунктов [37].

В процессе глубокой осушки обессеренного газа применение постоянного магнитного поля в зоне распределительного устройства увеличивает срок службы цеолита типа А на 5–10% за счет более полной его выработки, что соответственно улучшает экономические показатели работы установки [38].

Эффективность процесса депарафинизации дизельных топлив, в котором исходное сырье подвергают воздействию постоянного электрического поля с напряженностью до 10 кВ/см в течение 60 мин при температурах от –10 до –22°C, доказана исследованиями работы [39]. Получаемые дизельные топлива имели улучшенные низкотемпературные характеристики, а выход их составлял до 95.9 мас. %. Авторы отмечают, что в депарафинизированном дизельном топливе сохраняется значительная часть парафиновых УВ, ответственных за величину цетанового числа. Достоинство процесса состоит в том, что в техническом оформлении он проще, чем гидродепарафинизация, карбамидная депарафинизация или депарафинизация на цеолитах.

Представляют интерес и акустические воздействия на углеводородное сырье во вторичных процессах переработки нефти. Например, для переработки тяжелых нефтяных остатков предложено использовать комбинированное механохимическое воздействие [40]. Обработку проводили в статическом реакторе – в планетарной мельнице, заполненной на 25% металлическими шарами, а катализатором служил оксид алюминия марки ХЧ в концентрации 4%. После 400 с воздействия выход фракции НК-300°C составил около 10 об. %. Недостатком можно считать статический характер волновой обработки.

“Холодный” крекинг сырой нефти, газоконденсата и нефтепродуктов возможен в условиях акустической обработки, которую производят формированием двух встречных объемно-сферических фронтов на двух частотах со сдвигом фаз в диапазоне частот 1–700 кГц и с интенсивностью колебаний в зоне обработки 1–104 МВт/м² при давлении 0.1–5.0 МПа. В сырую нефть предварительно добавляют метан и воду в концентрации 19 и 21%. Выход бензиновой фракции, близкой по качеству в марке АИ-95, составляет 98%. Авторы указывают на возможность процесса изомеризации в указанных условиях. “Холодный” крекинг предложено проводить с труднорасщепляемым нефтяным сырьем – битуминозными и высокопарафинистыми нефтями с применением трех и более частот обработки [8]. При всей привлекательности углубления переработки от рассматриваемой технологии, вероятно сложности ее реализации, связанные со спецификой аппаратуры и ее пропускной способностью.

Способ получения дизельного топлива с ультразвуковой серой также описан в обзоре [8]. Для дизельных топлив с различным содержанием серы проводили каталитическое окисление в присутствии пероксида водорода и органической кислоты. Одновременно применяли обработку ультразвуком (28 кГц, 0.408 Вт/см²), сопровождаемую экстракцией продуктов окисления диме-

тилформамидом при нормальных температуре и давлении. Степень удаления сернистых соединений превышала 95–99% (против 67% для необработанного топлива) при небольшом времени воздействия.

Ультразвуковое воздействие с частотой 16–50 кГц использовали для дегазации жидкой серы от сероводорода. Наибольшая степень удаления сероводорода получена при 25–50 кГц и мощности излучения 0.35 кВт/см² [41]. Метод достаточно прост в реализации.

Использование топлива

Многочисленные свидетельства улучшения использования нефтепродуктов в процессе эксплуатации приведены в публикациях [19, 42, 47–51]. Установлена возможность экономии как моторных, так и котельных топлив, а также повышение теплоты их сгорания. Это происходит за счет увеличения полноты сгорания топлива и ведет к значительному сокращению выбросов монооксида углерода и несгоревших УВ в выхлопных газах.

Поле, создаваемое постоянными магнитами системы неодим–железо–бром, воздействовали в потоке на топлива (бензин, дизельное топливо и мазут). В результате для моторных топлив получали снижение вязкости, поверхностного напряжения и температуры вспышки. Это приводило к увеличению теплоты сгорания на 5–6%, снижению расхода топлива на 5–20%, увеличению мощности двигателя на 10%, уменьшению содержания в выхлопных газах угарного газа и углеводородов в 3 и 6 раз соответственно, а также оксидов азота и углекислого газа на 25%. При этом наибольший эффект проявлялся при использовании топлив худшего качества [47].

Уменьшение расхода дизельного топлива составило 5%, а выброса монооксида углерода в выхлопных газах в 1.7 раза. При обработке в постоянном магнитном поле с индукцией 6.25 Тл и скорости протекания через активный зазор 0.61 м/с [19].

Одновременной обработкой постоянным магнитным полем (магниты системы неодим–железо–бром Fluid Forse, 1.5 Тл) бензина и воздуха перед подачей в камеру внутреннего сгорания добились уменьшения расхода топлива на 38.3% [48].

Очистка смазочных масел в процессе эксплуатации также происходит более эффективно с применением высокоградиентного постоянного магнитного поля (неодим–железо–бром) [52]. При магнитной обработке из масла удаляются частицы размерами 5–100 мкм. Авторы отмечают уменьшение окисляемости масла, повышение срока службы масла и масляных фильтров, меньшие ограничения потока, а также надежности ра-

боты клапанов и облегчение эвакуации масла через линии дренажа.

Снижение экологической нагрузки на окружающую среду

Волновые воздействия находят применение и для защиты окружающей среды.

Так, магнитная обработка топлива работает на уменьшение выбросов вредных составляющих выхлопных и дымовых газов [19, 42, 43]. В частности, содержание монооксида углерода в выхлопных газах уменьшилось в 1.7 раз за счет более полного горения дизельного топлива. А при сжигании мазута в котельных и ТЭЦ в дымовых газах его содержание снизилось на 5%. При исследовании процесса горения газа под воздействием импульсного магнитного поля разной силы и продолжительности было зафиксировано изменение температуры сгорания газа и состава продуктов горения [44].

Во многих основных и вспомогательных процессах нефте- и газопереработки повышение эффективности производства и замена традиционных технологий на безреагентные позволяет значительно снизить образование выбросов и экологически опасных отходов. Например, при демеркаптанизации нефтяных фракций уменьшается количество щелочных стоков, в процессах разделения водонефтяных эмульсий – потребление деэмульгаторов на 20–50%. Повышение качества фильтрации аминового раствора с использованием магнитной обработки позволяет снизить количество пеногасителя на 10–20% [3].

Применение магнитной обработки при деаэрировании воды на фабрике физиологических растворов привело к увеличению времени пробега между регенерациями ионообменных смол на 14–21%. Поскольку регенерация проводилась 7–9%-ным раствором HCl по схеме: взрывление–кислотная промывка–отмывка, уменьшение количества регенераций позволило снизить количество сточных вод на 350–450 м³/год [19].

Применение магнитной обработки для предупреждения накипеобразования в паровых котлах имеет “побочный” экологический эффект. Основным результатом промышленного пробега стало удаление старой накипи и предупреждение ее образования, что сделало возможным отказ от кислотной промывки внутренней поверхности котла с целью удаления инкрустаций. До внедрения узла магнитной обработки питательной воды кислотная промывка котла проводилась в среднем раз в год. Использовали для этого раствор соляной кислоты концентрацией 6–8 мас. %. Операцию проводили методом травления раствором кислоты (4–6 заполнений), затем проводили водную промывку с добавлением NH₃, после чего –

щелочную промывку с использованием 2%-ного раствора NaOH. Общее количество кислотно-щелочных стоков вод при кислотной промывке одного котла достигало около 500 м³/год. Кроме того, улучшение теплопередачи позволило снизить удельное потребление топлива, что привело к снижению количества дымовых газов на 1490 т/год, в том числе на 29 т диоксида серы и 7.5 т оксидов азота [3].

В процессах очистки загрязненных сточных вод предприятий топливно-энергетического комплекса применение двухступенчатой технологии очистки, основанной на последовательном применении магнитной обработки (частоты следования импульсов магнитного поля 5–50 Гц) и разделения жидкости в отстойнике с гидрофобным слоем, позволяет улучшить показатели по остаточному содержанию загрязнений в 2–3 раза [45].

В сточных водах нефtezачистного комплекса содержание нефтепродуктов в воде колеблется в интервале 0.5–2.5 об. %, концентрация механических примесей может достигать 1000 мг/л. Обработка таких систем постоянным магнитным полем (индукция 0.15 Тл, скорость потока в активном зазоре около 1 м/с при четырехкратном пересечении магнитного поля) позволяет улучшить четкость разделения водонефтяной эмульсии в 1.3–1.8 раза, а также скорость фильтрации через слой песка или адсорбента в 1.5–2 раза [3].

Для предупреждения аварийных разливов при перекачке нефти и технологических жидкостей по трубопроводам среди прочих способов воздействия на свойства перекачиваемых жидкостей особое место занимает обработка в постоянном магнитном поле, которая позволяет не только снизить аварийность транспортировки (за счет отложений в трубопроводах), но и уменьшить количество традиционно используемых реагентов [18, 46].

Гипотезы механизма волновых воздействий на нефтяные системы

В последние десятилетия получили развитие представления об углеводородном сырье и нефтепродуктах как о сложной нефтяной системе, проявляющей коллоидно-дисперсные свойства. Рассмотрение физических и химических превращений компонентов нефтяных систем на начальных стадиях фазообразования позволяет получить ранее неизвестные эффекты. Учет этих особенностей поведения нефтяных дисперсных систем (НДС) при реализации регулируемых фазовых переходов посредством волновых воздействий позволяет существенно улучшить эффективность многих процессов переработки углеводородного сырья, оптимизировать технологический режим, улучшить качество и количество получаемых

продуктов, снизить экологическую нагрузку от переработки углеводородного сырья и применения нефтепродуктов.

В настоящее время для объяснения влияния различных полей на нефтяные системы существует практически единая точка зрения: степень преобразований в нефтяных системах зависит от энергии волнового воздействия. В отношении влияния ВЧ и СВЧ излучений и обработок углеводородного сырья электромагнитными и акустическими волнами ученые объясняют протекающие процессы тем, что энергия облучения превышает энергию разрыва связей –C–C–, –C–S– и др. в молекулах, что приводит к их деструкции и существенной конверсии сырья. Эти эффекты аналогичны хорошо известным реакциям в традиционно реализуемых термических и термокаталитических процессах переработки нефти.

Низкоэнергетические волновые воздействия не затрагивают структуру молекул, их энергия, как правило, существенно ниже энергии связей в УВ и гетероатомных соединениях. Эти воздействия оказывают влияние на характер и энергию межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Однако объяснения причин изменений ММВ часто различаются между собой; особенно это касается объяснения влияния магнитных полей, в меньшей степени расходятся мнения о механизме действия акустических полей.

Так, в обсуждении причин снижения вязкости, температуры застывания, увеличения выхода светлых нефтепродуктов приводят объяснение, что под действием ультразвука крупные ассоциаты молекул (надмолекулярные образования, агрегаты, сложные структурные единицы, частицы, кристаллиты и т.п.) дробятся и уменьшаются в размерах [4, 53–57].

При рассмотрении механизма действия низкоэнергетических магнитных полей основное противоречие заключается в том, что в одних работах углеводородное сырье и нефтепродукты рассматриваются как зарядовые коллоидные системы, в других – как системы, где ММВ определяются обменными взаимодействиями между нейтральными частицами – радикалами или радикал-поляризованными частицами, а в третьих оперируют энергетическими терминами и т.д. Зачастую объяснения, приводимые авторами, оставляют еще больше вопросов. Ниже приведены некоторые из них.

Полярно-зарядовый подход просматривается в работе, авторы которой [58] считают, что смолы являются полярными компонентами, адсорбирующими на поверхности асфальтенов, образуя сольватные оболочки. Последние, в свою очередь, способствуют слипанию частиц в более крупные агрегаты. Микроволновое же излучение вызывает в этой оболочке термоупругие напряже-

ния, приводящие к разрушению крупных ассоциатов. Асфальтеновые ядра, лишенные оболочек, по мнению авторов, менее подвержены коагуляции и, следовательно, образованию отложений.

В работе [45] изучали пути образования комплексов асфальтенов с сульфидом железа, которые представляющие собой диполи с дипольным моментом 4.58 Д. В связи с этим, как считает автор, усиливаются силы ММВ в постоянном электромагнитном поле, частицы увеличиваются в размерах и быстрее коагулируют. Нужно заметить, что сульфид железа обладает ярко выраженными парамагнитными свойствами, которые авторы не принимают во внимание.

Высокомолекулярные составляющие нефти — смолы и асфальтены в работе [11] относят к веществам параэлектрического типа. Молекулы таких веществ полярны и имеют возрастающий дипольный момент; кроме того, различные компоненты нефти имеют разную магнитную восприимчивость. В результате неоднородность электрических и магнитных свойств вызывает сложные взаимоперемещения компонентов в магнитном поле, которые в конечном итоге приводят к разрушению агрегатов и кристаллитов парафинов, не позволяя им образовывать отложения и улучшая низкотемпературные и реологические свойства нефти.

Зарядовым механизмом объясняется также ингибирование образования отложений из нефти [59]. С одной стороны, считают авторы, магнитное поле изменяет заряды полярных веществ, а с другой стороны — парафиновые молекулы при пересечении магнитного поля соединяются своими полюсами в направлении полюсов поля. При этом магнитное поле меняет вращение электронов и орбитальный момент. Все это вызывает нарушения в процессе агломерации кристаллов, а, следовательно, в их реологических и морфологических свойствах.

Ориентацией молекул парафинов в постоянном магнитном поле (перпендикулярно его вектору) объясняют авторы [16] изменения физико-химических свойств нефти. Вследствие переориентации ионных молекул и связанных с ними систем, как предполагают авторы, происходят нарушения уровней вращения, вибрации электронов, что вызывает резкие изменения в общей молекулярной структуре системы. В конечном итоге процесс разделения водонефтяных эмульсий проходит более интенсивно.

Полярными веществами считают смолы и исследователи [60], которые утверждают, что при магнитном воздействии в НДС протекают процессы рекомбинации, связанные с диссоциацией и ассоциатообразованием с участием высокомолекулярных фрагментов слабополярных и полярных смолистых нефтяных компонентов. Причем

кислые смолы обуславливают улучшение реологических свойств нефти, а нейтральные смолы приводят к укрупнению ассоциатов.

Улучшение показателей каталитического крекинга вакуумного газойля объясняется в [34, 35] образованием в магнитном поле коррелированных триплетных ионов из синглетных, что вызывает уменьшение размеров дисперсных частиц и повышает конверсию сырья.

Ответственными за уменьшение вязкости и склонности к отложениям после воздействия постоянного и переменного магнитного поля считают кристаллы неорганических солей в нефти [61]. После воздействия кристаллы, по мнению авторов, дробятся или ориентируются в магнитном поле.

Можно выделить общее положение, которое, приводят авторы рассмотренных выше гипотез — волновые воздействия приводят к изменениям дисперсности углеводородного сырья и нефтепродуктов, однако причины этого, предположения и объяснения недостаточно обоснованы, поверхностны, а иногда, на наш взгляд, ошибочны. Неясно, например, почему) асфальтеновые ядра, без заместителей труднее коагулируют [58] между собой, или как усиливаются силы ММВ в электромагнитном поле [45], или отчего взаимоперемещения компонентов в магнитном поле разрушает кристаллиты парафинов [11]. Представляется также маловероятным существование или образование ионов или заряженных полюсов у молекул парафиновых углеводородов при нормальных условиях при воздействии магнитных полей [16, 59], или каким образом дробятся и ориентируются кристаллы неорганических солей в нефти [61], или почему нейтральные смолы приводят к укрупнению ассоциатов, а кислые — к их дроблению [60].

В отличие от зарядовых гипотез, влияние магнитных полей на нефтяные системы объясняется взаимодействием и ориентацией радикалов или спинов пара- и ферромагнитных соединений, как исходных, так и образующихся в результате гомолитической диссоциации с последующей перестройкой дисперсной организации [3, 6, 24, 47, 62, 63].

Наиболее полным и обоснованным представляется рассмотрение механизмов волновых воздействий с позиций теории НДС, концепции надмолекулярных структур и регулируемых фазовых переходов.

Базовые положения научно-практической школы по изучению нефтяных дисперсных систем, основоположником которой является профессор З.И. Сюняев [64], дополняют представления о природе межмолекулярных взаимодействий в НДС профессора Ф.Г. Унгера [65] и получают дальнейшее развитие в многочислен-

ных работах по исследованию строения, свойств и природы нефтяных дисперсных систем в работах профессором Сафиевой Р.З., Капустина В.М., Глаголевой О.Ф., Туманяна Б.П., Чернышевой Е.А., Лихтеровой Н.М., Лесина В.И., Юдиной Н.В., Музиной Н.С. и других ученых [3, 4, 19, 24, 25, 51, 60, 66–70].

Углеводородное сырье, нефтеподобные вещества, нефтепродукты представляют собой сложные неоднородные системы чрезвычайно разнообразного химического состава, состоящие из дисперсионной среды и разнообразных дисперсных включений, находящихся с ней в динамическом равновесии. Наиболее разнообразный дисперсный состав имеют сырые нефти и газоконденсаты, отработанные масла, некоторые продукты и отходы первичной и вторичной переработки нефти. Так, сырая нефть содержит растворенные газы, эмульгированную воду, механические примеси. Размеры пузырьков, глобул и частиц изменяются от десятков до тысяч микрометров. Более мелкие дисперсные частицы, а их размеры могут быть на несколько порядков меньше, представлены надмолекулярными образованиями, содержащими в ядре асфальтены, смолы или высокомолекулярные парафины.

Дисперсную фазу нефти и нефтепродуктов можно представить в первом приближении в виде сферической частицы, условно состоящей из трех компонентов: ядра, внутреннего слоя и внешнего слоя. Химический состав ядра и каждого слоя, их размеры определяются парамагнетизмом и силами взаимодействия в дисперсионной частице. Парамагнетизм нефтепродуктов и нефтеподобных веществ, оцениваемый числом парамагнитных центров изменяется от 10^{15} для бензиновой фракции, до 10^{22} спин/г для прокаленных коксов. Стабильными ярко выраженными парамагнитными характеристиками обладают асфальтены или более конденсированные соединения, составляющие ядро дисперсионной частицы. Близлежащий к ядру слой молекул, преимущественно смолы, может проявлять парамагнитную активность, которая изменяется под влиянием внешних воздействий вследствие гомолитической диссоциации. Данные литературы свидетельствуют о глубоком влиянии парамагнитных частиц на общую картину макромолекулярной организации молекул НДС [3].

Силы межмолекулярного взаимодействия между слоями в дисперсионной частице определяются спин-спиновыми и спин-поляризованными связями. Энергия межмолекулярного взаимодействия между парамагнитными центрами, вычисленная для сферических ассоциатов смолисто-асфальтеновых веществ ядра больше энергии резонансных и даже ковалентных связей, что подтверждают расчетные и экспериментальные данные полученные исследователями [71]. Диа-

магнитные компоненты НДС образуют дисперсионную среду. ММВ дисперсионной фазы и ее взаимодействия с дисперсионной средой определяют свойства всей нефтяной системы в целом.

Изменение условий существования НДС вследствие внешних воздействий, оказывает влияние в первую очередь на самый “уязвимый” внешний слой, который может разрушаться и переходить в дисперсионную среду. Возможен также и обратный процесс, приводящий к укрупнению дисперсионной фазы [19, 51, 64, 65]. Последнее может иметь место в трех вариантах: за счет увеличения оболочек вокруг асфальтенового ядра, вследствие кристаллизации парафинов, а также при слиянии асфальтеновых ядер, лишенных своих оболочек, как защитного барьера.

Пара- или ферромагнитные молекулы (их неспаренные спины) ориентируются во внешнем магнитном поле в направлении вектора поля. В постоянном магнитном поле это приводит к изменению взаимного расположения молекул из-за поворотов, деформации ассоциатов с потерей части внешних слоев и перехода их в дисперсионную среду. В результате такой перестройки возникает более упорядоченная сильно коррелированная организация дисперсионной структуры с меньшими размерами частиц дисперсионной фазы [3].

Процесс может сопровождаться ростом количества дисперсионной фазы, проходящего по свободно-радикальному процессу гомолиза молекул смол и асфальтенов, имеющих слабые связи между крупными фрагментами [65]. Экспериментальные исследования парамагнитных свойств различных прямогонных нефтяных и газоконденсатных остатков после воздействия постоянным магнитным полем (индукция 0.225 Тл) в динамическом режиме показали, что в обработанных образцах по сравнению с исходными количество парамагнитных центров возросло в 1.1–1.3 раза в зависимости от природы остатка [3].

Зависимость молекулярных и химических процессов от магнитного поля в различных системах рассматривают в [72]. Под действием магнитного поля происходит также возникновение новых радикалов или бирадикалов вследствие синглет-триплетного перехода. Магнитный эффект синглет-триплетных переходов (S–T) порождает химическую поляризацию электронов (ХПЭ) и ядер (ХПЯ), которая также ведет к образованию ион-радикалов. Постоянное и низкочастотное магнитное поле производит спиновую конверсию и расфазирование (S–T-переход) за счет прецессии пары электронов.

Продолжительность существования триплетных состояний органических молекул зависит также от состава системы, конфигурации молекул. Отмечают, что время жизни триплетов, возникших в результате поглощения оптических

волн, увеличивается в присутствии вязких парафинов [73].

Изучение механизма действия постоянного стационарного магнитного поля (1.2 Тл) на тяжелые нефтяные остатки (ТНО), основанное на изменении состава образцов, подвергнутых обработке, выявило значительные изменения в их структурно-групповом составе. Так, в растворе ТНО в толуоле после обработки возросло содержание насыщенных и моноароматических соединений примерно в 2–3 раза при одновременном снижении содержания диароматических, полиядерных соединений смол и асфальтенов [70]. Возможным объяснением этого является изменение направления спинов и нарушению устойчивости систем.

Взаимодействие парамагнитных компонентов НДС с переменным электромагнитным полем на молекулярном уровне выражается в том, что высокочастотное магнитное поле производит не только расфазирование пар электронов, но и переориентацию спинов на резонансных частотах, когда частота поля совпадает с зеемановской частотой электронов [72].

На уровне ассоциатов переменное магнитное поле вызывает “расшатывание” структуры НДС вследствие того, что в соответствии с частотой перемены полюсов, меняют ориентацию в пространстве и парамагнитные частицы. Это приводит к разрушению ассоциатов и изменению фазового состава нефтяной системы.

Обоснование влияния магнитного поля на физико-химические свойства нефти на надмолекулярном уровне приведено в работах [74]. Обнаруженные в нефти и в асфальто-смоло-парафиновых отложениях, отобранных из скважин, магнитные наночастицы представляют собой коллоидные частицы оксидов железа. Авторы предполагают, что они являются центрами формирования фрактальных агрегатов с компонентами нефти. Это, в свою очередь, обуславливает воздействие магнитных полей на агрегаты и на нефть в целом.

По данным [75] содержание микроэлементов, входящих в различные ферро- и пара-магнитные соединения в нефтях может достигать весьма высоких значений. Так, например, среднее содержание этих элементов в нефтях различных нефтегазоносных провинций колеблется в интервале (г/т): железа от 55 до 260, ванадия – 6–228, никеля – 9–57, хрома – 1–13, титана – 3–10, марганца 1–3. А в водах, сопутствующих нефтям, парамагнетизм осадков составляет 6–16 спин/см³ [65].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше данные доказывают, что под влиянием волновых воздействий, в т.ч. низ-

коэнергетических, происходит перестройка структуры нефтяной системы, изменение ее дисперсности, что приводит к фазовым переходам первого и второго рода. В результате изменяются ее физико-химические свойства, такие как вязкость, устойчивость, фракционный состав, низкотемпературные показатели, реакционная способность и др. Открываются новые возможности влияния на эффективность различных технологических процессов переработки углеводородного сырья, применения нефтепродуктов и обезвреживании нефтяных отходов.

Достигнутые успехи в исследованиях высокоэнергетических воздействий на углеводородное сырье (высокочастотные и сверхвысокочастотные поля, радиационная активация, электростимулирование и др.) открывают перспективы не только дополнения, но и замещения традиционных процессов нефтепереработки. Предстоит поиск конструктивных решений для оборудования, энергоснабжения и оптимизации энергопотребления, снижения рисков для обслуживающего персонала и окружающей среды. Следует учитывать, что в отдельных случаях облучение высокочастотными электромагнитными или акустическими волнами может привести к ухудшению свойств или показателей процесса.

Широкое использование низкоэнергетических волновых воздействий (ультразвук, кавитация, вибрация, низкочастотное электромагнитное и постоянное магнитное поле и др.) в нефтепереработке является перспективным, т.к. они отличаются относительно невысоким потреблением энергии, их аппаратное оформление в целом несложное, при этом достигаются значительные улучшения показателей различных процессов.

Наиболее привлекательной можно считать магнитную обработку – воздействие на поток сырья постоянным магнитным полем. Преимущества магнитной обработки: простота конструкции и эксплуатации, безреагентность, безотходность и экологическая чистота, безопасность для персонала, невысокие капитальные затраты, невысокие эксплуатационные затраты, эффективность и быстрая окупаемость, возможность применения как на действующих, так и на проектируемых установках. Для создания постоянного магнитного поля нужны наименьшие энергетические затраты, применение технически несложного и безопасного оборудования и режимов обработки. Обработка жидкостей осуществляется в потоке, изменения в технологической схеме минимальны. При такой обработке сырья изменения происходят на уровне межмолекулярных взаимодействий и позволяют осуществлять более эффективную подготовку сырья, или, как назы-

вают некоторые авторы, его активацию для последующих процессов переработки.

Применение волновых технологий, как и в любых процессах, требует исследований свойств сырья и выбор наиболее благоприятных режимов его подготовки и переработки, а также более углубленного изучения и понимания происходящих механизмов преобразования углеводородного сырья и нефтепродуктов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Пивоварова Надежда Анатольевна, д.т.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5486-3141>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергетическая стратегия России на период до 2035 года / Утверждена распоряжением Правительства РФ от 31.10.2015 URL: <https://minenergo.gov.ru/node/1913> (дата обращения 27.09.2017).
2. Стратегия Развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года / Утверждена приказом Минпромторга России и Минэнерго России от 8.04. 2014 URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_173997/ Дата обращения 27. 09. 2017.
3. Пивоварова Н.А. Магнитные технологии добычи и переработки углеводородного сырья. М.: ООО "Газпромэкспо". 2003. 120 с.
4. Фахрутдинов Р.З., Ганиева Т.Р. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 4. С. 10.
5. Халафова И.А., Гусейнова А.Д., Аджамов К.Ю., Поладов Ф.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С. 20.
6. Чернова К.В. Развитие и применение магнитного воздействия на скважинную продукцию в нефтеотдаче. Уфа: Изд-во "Монография", 2005. 108 с.
7. Мирзанжанзаде А.Х., Кузнецов О.Л., Басниев К.С., Алиев З.С. Основы технологии добычи газа. М.: ОАО Изд-во "Недра", 2003. 880 с.
8. Солодова Н.Л., Фахрутдинов Р.З., Ганиева Т.Ф. Волновые технологии в нефтедобыче и нефтепереработке. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. 84 с.
9. Колесников И. М., Винокуров В. А., Фролов В. И., Борзаев Х. Х., Готов А. П., Кардашев С. В. // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 6. С. 16.
10. Классен В.И. Омагничивание водных систем. М.: Химия. 1982. 296 с.
11. Мухаметшин В.Х. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа. Ин-т проблем транспорта энергоресурсов. 2011. 24 с.
12. Зинатуллин Р.Р., Фатхулина Ю.И. // Технологии нефти и газа. 2012. № 1. С. 24.
13. Marfisi S., Salager J.L./ Universidad de Los Andes. [Венесуэла] URL: <http://www.firp.ula.ve> (дата обращения 27.09.2017).
14. URL: <http://www.bakken.com/new/id/245588/oil.and.gas-industry/> сайт фирмы "Flo-Rite Fluids, Inc." 2015 (дата обращения 6.05.2016).
15. Pelaez V. Carlos. // Revista Minería Sostenible. 2009. № 1. P. 14.
16. Campos Sofia M., Leon Cañet M., Silvera Font Y., Moro Martinez A., Falcon Hernandez J. // Tecnología Química RTQ. 2015. V. 35 № 3. P. 22.
17. Campos Sofia M., Moro Martinez A., Milet Gonzalez D.D., Falcon Hernandez J. Silvera Font Y. // Tecnología Química RTQ. 2016. V. 36 № 2. P. 48.
18. Чернова К.В. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа. Уфимский государственный нефтяной технический университет. 2006. 24 с.
19. Пивоварова Н.А. // В сб. VII Международный промышленно-экономический Форум "Стратегия объединения: Решение актуальных задач нефтегазового и нефтехимического комплексов на современном этапе" 11–12 декабря 2014. М.: РГУ НГ, С. 33.
20. Адизов Б.З. // Молодой ученый. 2013. №4. С. 45.
21. Садриев А.Р., Миргалиев И.Р., Гречухин А.А., Морозов Г.А. // Технологии нефти и газа. 2009. № 1. С. 28.
22. Власова Г.В., Пивоварова Н.А., Кириллова Л.Б. Рамазанов С.Р., Пахмостеров Л.В. // Технологии нефти и газа. 2011. № 3 С. 25.
23. Hajime Okazaki, Manabu Kazato, Masaoki Ouchi, Haruki Nagano, Masaru Ushio, Kozo Kamiya // Patent US № 5543041. 1996.
24. Галимов Р.А., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казанского университета. 2014. Т. 17. № 4. С. 226.
25. Галимов Р.А., Харлампиди Х.Э., Марданишин Р.Н., Кротов В.В., Гандельман Г.Я. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 1. С. 20.
26. Винокуров В.А., Фролов В.И., Крестовников М.П., Лесин С.В., Шишкин Ю.Л. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 8. С. 3.
27. Рикконен С.В., Данекер В.А., Теплов А.И. // Экспозиция нефть, газ, переработка. 2009. № 5. С. 28.
28. Литвишников Ю.Н, Третьяков В.Ф., Тальпинский Р.М., Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 3. С. 211 [Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 3. P. 211].
29. Винокуров В.А., Крестовников М.П., Фролов В.И., Лесин С.В., Назаров А.В. // Химия и технология нефти и газа. 2015. № 4 (590). С. 3.
30. Винокуров В.А., Фролов В.И., Крестовников М.П., Лесин С.В. // Патент РФ № 2534986. БИ. 2014. № 12. С. 23.
31. Караханов Э.А., Анисимов А.В. // Химическая технология. 2014. № 4. С. 414.
32. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Зекель Л.А., Батов А.Е., Дандаев А.У., Кадиева М.Х., Королев Ю.М., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 200 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 3. P. 200].
33. Саилов Ю.А., Капустин В.М., Чернышева Е.А. // Технологии нефти и газа. 2012. № 3(86). С. 13.

34. Халафова И.А., Исмагилов Э.Е., Мирзаев Л.М., Полозов Ф.М., Мартынова Г.С. // Мир нефтепродуктов. 2013. № 2. С. 17.
35. Халафова И.А., Гусейнова А.Д., Аджамов К.Ю., Полладов Ф.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С. 20.
36. Аббасов В.М., Мамедова Т.А., Халафова И.А., Мовсумов Н.Э., Латифова Т.С. // Нефтегазохимия. 2018. № 2. С. 21.
37. Адаспаева С.А., Пивоварова Н.А., Рамазанова А.Р., Любименко Э.А. // Нефть, газ и бизнес. 2012. № 1. С. 102.
38. Пивоварова Н.А. // Neftegaz.RU. 2017. № 2. С. 26.
39. Агаев С.Г., Гультияев С.В. // Известия ВУЗов Нефть и газ. 2006. № 3. С. 73.
40. Дудкин Д.В., Кульков М.Г., Шестакова Е.Н., Якубенюк А.А., Новиков А.А. // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 34.
41. Федотов Д.П. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: РГУНГ, 2010. 24 с.
42. *Giovani R., Repetto M., Dontu O.* / URL: <http://www.scintific.net/AMM.772.526> (дата обращения 6.05.2017).
43. URL: <http://www.w1-tech.ru/> сайт ООО “Русинком”, (дата обращения 16.03.16).
44. URL: http://fluid.force.com.mx/Fluid_Force_Mexico (дата обращения 27.02.2017).
45. *Cidanu G., Dontu O., Besnea D.* // Proceeding of International Conference on Innovation Recent Trends and Challengers in Mechatronics, Mechanical Engineering and new High Tech Product Development MECANI-TECH'11. 2011. VI. 3. P. 91.
46. *Giovani R., Repetto M., Dontu O.* // Applied Mechanics and Material. 2012. V. 186. P. 214.
47. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.
48. Подчуфаров С. Н. // Патент РФ № 2408792. БИ. 2011. № 1. С. 5.
49. *Vennet F.* // Machinery Lubrication. 2005. № 9. P. 76.
50. Погорлецкий, Д.С., Богданов В.А., Алексеев А.В., Малыгин А.Б. / Херсонская государственная морская академия [Украина]. 2013. URL: <http://www.all-best.ru/> (дата обращения 6.05.2017).
51. Голубев И.А. // Дис. ... канд. техн. наук. М.: ФГБОУ ВП НМСИ “Горный”, 2014. 153 с.
52. Чернова К.В. // Успехи современного естествознания. 2004. № 12. С. 104.
53. *Brandt Poulin* / URL: <http://www.bakken.com/new/id/245588/oil.and.gas-industry/>, 2016 (дата обращения 6.05.2016).
54. Муллакаев М.С., Абрамов В.О., Волкова Г.И., Прозорова И.В., Юдина Н.В. // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2010. № 5. С. 31.
55. Муллакаев М.С., Абрамов В.О., Градов О.М., Новотерпицев В.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 11. С. 23.
56. Ануфриев Р.В., Волкова Г.И., Юдина Н.В. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 454. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. N. 5. P. 454].
57. *Mousavi S.M., Ramazani A., Najafi I., Davachi S.M.* // Petroleum Science. 2012. V. 9. № 1. P. 82.
58. Ильин С.Н., Сироткин О.Л., Бекишов Н.П., Захаров А.П., Белоконева Н.В. Патент РФ № 2382933. БИ. 2010. № 2. С. 7.
59. *Arand D. Kulkarni, Kishor S. Wani* // International J. of Science, Spirituality, Business and Technology (IJSSBT). 2013. V. 2. № 1. P. 36.
60. Лоскутова Ю.В., Писарева С.И. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 1. С. 50 [Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 1. P. 50].
61. Бородин В.И., Тарасов Е.Н., Зинин А.В., Драчук В.Р., Хрущов А.Д., Лейфилд А.В. // Нефтяное хозяйство. 2004. № 4. С. 72.
62. Колесников А.С., Маханбетова Б.А., Сарсебекулы Б., Махмбекова А.М. URL: http://www.rusnauka.com>15_NPN_2013 (дата обращения 19.11.2015).
63. Зарипов М.С., Аленькин Г.А., Гаязова Г.А., Лантев А.Б. // Нефтепромысловое дело. 2005. №5. С. 54.
64. Сюняев З.И., Сафиева, Р.З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия. 1990. 226 с.
65. Унгер Ф.Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2011. 264 с.
66. Глаголева О.Ф. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 4. С. 10.
67. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: ООО “ТУМА ГРУПП”. Изд-во “Техника”, 2000. с. 336
68. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 3 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 3].
69. Лихтерова Н.М. Сб. VI междунар. научно-технической конф. “Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем”. М.: Изд-во Техника ТУМА ГРУПП, 2011. С. 12.
70. *Musina N.S., Maryuyina T.A.* // J. of Analytic Chemistry. 2016. V. 714. № 1. P. 27.
71. Суховило Н.П., Ткачев С.М. // Труды БГТУ. Химия технология органических веществ и биотехнология. 2013. № 4. С. 8.
72. Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 1. С. 1.
73. Хатымова Л.З., Хвостенко О.Г., Хатымов Р.В., Цеплин Е.Е. URL: <http://butlerov.com/readings/> (дата обращения 1.09.2017).
74. Лесин С.В., Кокишаров Ю.А., Хомутов Г.Б.Н. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 114 [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 2. P. 11].
75. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.