



ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАЛОСЕРНИСТЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ КОТЕЛЬНОГО И СУДОВОГО ТОПЛИВА

Э.Р. Зверева^{1*}, А.О. Макарова³, Ю.В. Бахтиярова²,
В.И. Королев¹, Н.П. Ильин¹, А.Н. Туранов³, О.С. Зуева^{1**}

¹Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

³Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

*ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2285-6312>, 6elvira6@list.ru

**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8733-0595>, ostefzueva@mail.ru

Резюме: ЦЕЛЬ. Комплексом различных физико-химических методов изучены возможности повторного использования нефтяных остатков (нефтешлама) малосернистой высокопарафинистой нефти месторождений полуострова Мангышлак (Казахстан) в качестве перспективного сырья для котельного и судового топлива с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками. МЕТОДЫ. Определение условной вязкости нефтешлама (в градусах Энглера, °Е) проводилось с помощью вискозиметра Энглера ВУ-М-ПХП по ГОСТ 6258-85 «Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости». Исследования низшей рабочей теплоты сгорания нефтешлама проводилось с использованием адиабатического бомбового калориметра АБК-1В (Россия) согласно ГОСТ 21261-91 «Нефтепродукты». Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания». Определение массовой доли серы в изучаемом нефтешлеме также проводилось с использованием адиабатического бомбового калориметра АБК-1В (Россия) согласно ГОСТ 3877-88 «Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе». Для анализа полученных результатов были привлечены данные, полученные с помощью метода ядерного магнитного резонанса. Протонные ЯМР спектры записаны на ЯМР спектрометре Bruker AVANCE III, работающем на частоте 600.13 МГц для ¹H и оснащенном инверсным датчиком высокого разрешения для трех ядер (ТХ1, 5 мм). Обработка и анализ данных выполнялись с помощью программы Bruker Topspin 3.6.1. РЕЗУЛЬТАТЫ. Показано, что по теплоте сгорания и вязкостным свойствам при температуре свыше 50 °С указанный нефтешлам аналогичен котельному мазуту М100. Установлено, что использование карбонатного шлама химической водоочистки в концентрации 0.1 мас. % позволяет дополнительно уменьшить вязкость на 5-6 % и снизить содержание серы в продуктах сгорания, не уменьшая при этом низшую рабочую теплоту сгорания нефтепродукта. Выявлен сложный характер взаимосвязи ширины линий ЯМР с вязкостными свойствами, что может свидетельствовать о существовании ассоциатов высокомолекулярных парафинов даже в слабвязких жидких нефтепродуктах. Обсуждена природа и характерные размеры образующихся ассоциатов. Показано, что добавление средне-дистиллятных дизельных фракций позволит получить более качественный вариант топлива для судовых двигателей, газотурбинных и котельных установок с уменьшенным количеством смолисто-асфальтеновых веществ, пониженными значениями вязкости и температурами застывания, высокой теплотой сгорания и низким содержанием серы. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Проведенный комплекс физико-химических исследований показал возможность использования малосернистого мангышлакского нефтешлама в качестве основы для получения топлива для судовых двигателей, газотурбинных и котельных установок, паровых котлов и промышленных печей.

Ключевые слова: мазут; нефтешлам; условная и динамическая вязкость; теплота сгорания; содержание серы; метод ядерного магнитного резонанса; структура.

Благодарности: Работа выполнена за счет средств Программ стратегического академического лидерства Казанского государственного энергетического университета (Зверева Э.Р., Королев В.И., Ильин Н.П., Зуева О.С.) и Казанского (Приволжского) федерального университета (Зверева Э.Р., Бахтиярова Ю.В.). Работа Макаровой А.О. и

Туранова А.Н. выполнена при финансовой поддержке государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за возможность выполнения ЯМР экспериментов.

Для цитирования: Зверева Э.Р., Макарова А.О., Бахтиярова Ю.В., Королев В.И., Ильин Н.П., Туранов А.Н., Зуева О.С. Вторичное использование малосернистых нефтяных остатков в качестве основы для котельного и судового топлива // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2022. Т. 24. № 1. С. 16-28. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-1-16-28.

REUSE OF LOW SULFUR OIL RESIDUES AS A BASE FOR BOILER AND MARINE FUEL

ER. Zvereva^{1*}, AO. Makarova³, YuV. Bakhtiyarova²,
VI. Korolev¹, NP. Ilyin¹, AN. Turanov³, OS. Zueva^{1**}

¹Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

²Alexander Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia

³Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Science, Kazan, Russia

*ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2285-6312>, 6elvira6@list.ru

**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8733-0595>, ostefzueva@mail.ru

Abstract: *THE PURPOSE.* A complex of various physico-chemical methods has been studied to explore the possibilities of reuse of oil residues (oil sludge) of low-sulfur high-paraffin oil deposits of the Mangyshlak peninsula (Kazakhstan) as a promising raw material for boiler and marine fuel with improved operational and environmental characteristics. *METHODS.* Determination of the conditional viscosity of oil sludge (in degrees Engler, ° E) was carried out using an Engler viscometer VU-M-PCP according to GOST 6258-85 «Petroleum products. The method of determining the conditional viscosity». Studies of the lowest working heat of combustion of oil sludge were carried out using an adiabatic bomb calorimeter ABK-1B (Russia) according to GOST 21261-91 "Petroleum products. Method for determining the highest heat of combustion and calculation of the lowest heat of combustion". Determination of the mass fraction of sulfur in the studied oil sludge was also carried out using an adiabatic bomb calorimeter ABK-1B (Russia) according to GOST 3877-88 «Petroleum products. Method of determination of sulfur by burning in a calorimetric bomb». To analyze the results obtained, data obtained using the nuclear magnetic resonance method were used. Proton NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE III NMR spectrometer operating at a frequency of 600.13 MHz for ¹H and equipped with a high-resolution inverse sensor for three cores (TXI, 5 mm). Data processing and analysis were performed using Bruker Topspin 3.6.1. *RESULTS.* It is shown that in terms of heat of combustion and viscosity properties at temperatures above 50 °C, this oil sludge is similar to boiler fuel oil M100. It was found that the use of carbonate sludge of chemical water treatment at a concentration of 0.1 wt. % allows you to further reduce the viscosity by 5-6% and reduce the sulfur content in the combustion products, without reducing the lower working heat of combustion of the oil product. The complex nature of the relationship between the width of NMR lines and viscous properties has been revealed, which may indicate the existence of associates of high-molecular paraffins even in slightly viscous liquid petroleum products. The nature and characteristic sizes of the resulting associates are discussed. It is shown that the addition of medium-distillate diesel fractions will make it possible to obtain a better fuel option for marine engines, gas turbine and boiler installations with a reduced amount of resinous-asphaltene substances, reduced viscosity values and solidification temperatures, high heat of combustion and low sulfur content. *CONCLUSION.* The conducted complex of physico-chemical studies has shown the possibility of using low-sulfur Mangyshlak oil sludge as a basis for obtaining fuel for marine engines, gas turbine and boiler plants, steam boilers and industrial furnaces

Keywords: fuel oil; oil sludge; conditional and dynamic viscosity; calorific value; sulfur content; nuclear magnetic resonance method; structure.

Acknowledgments: This paper has been supported by the Kazan State Power Engineering University Strategic Academic Leadership Program «Priority 2030» (E.R. Zvereva, V.I. Korolev,

N.P. Ilyin, O.S. Zueva), by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (E.R. Zvereva, Yu.V. Bakhtiyarova), and by the government assignment for Federal Research Center Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences (A.O. Makarova, A.N. Turanov). The authors gratefully acknowledge the Assigned Spectral-Analytical Center of FRC Kazan Scientific Center of RAS for possibility to fulfill the NMR experiments.

For citation: Zvereva ER., Makarova AO., Bakhtiyarova YuV, Korolev VI., Ilyin NP., AN. Turanov AN, Zueva OS. Reuse of low sulfur oil residues as a base for boiler and marine fuel *Power engineering: research, equipment, technology*. 2022; 24 (1):16-28. doi:10.30724/1998-9903-2022-24-1-16-28.

Введение

Главными целями основных положений «Энергетической стратегии России на период до 2030 г.», утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации № 1715-Р, является определение путей и условий наиболее эффективного использования энергетических ресурсов, формирование роли энергии как основного фактора, определяющего повышение качества жизни населения. Тенденции развития энергетики свидетельствуют о том, что продукты переработки тяжелой нефти станут основным источником энергии в ближайшие десятилетия. Пока компании с большой осторожностью подходят к сжиганию тяжелого котельного топлива - его применению мешают экологические риски, сложности логистики и повышенный износ оборудования. Однако в некоторых случаях его применение остается безальтернативным, например, на тепловых электрических станциях 20 российских регионов (особенно в Заполярье и на Дальнем Востоке), где в структуре основного топлива, используемого котельными, более 50 % составляет мазут, а также на судовом транспорте в виде различных марок флотского мазута.

Мазут широко применяется в качестве сырья для высокотехнологичных вторичных процессов переработки, а также служит источником энергии для судовых двигателей, газотурбинных и котельных установок, паровых котлов и промышленных печей. Основные потребители мазута – речной и морской флот, сфера жилищно-коммунального хозяйства, предприятия топливно-энергетического комплекса. Тяжёлое нефтяное судовое топливо представляет собой смесь углеводородов, вязкостью 30-700 мм²/с которая остаётся в качестве осадка после прохождения ректификационной колонны и отделения лёгких углеводородов. Физико-химические свойства мазута зависят от химического состава исходной нефти и степени ее переработки. Флотский мазут и мазут М-40 близки по своим характеристикам, но все же флотский мазут – топливо более качественное. В процессе производства этих марок мазута остаточные нефтепродукты смешиваются с 8-12% (для флотского мазута до 30 %) средне-дистиллятных дизельных фракций.

Качество судовых топлив определяются вязкостью, плотностью (не более 991 кг/м³); пониженным содержанием серы (не более 0,5 % и даже не более 0,1 % для районов *SECA* (*Sulfur Emission Control Areas*), пожаробезопасностью и т.д. Согласно дополнениям к Международной конвенции по предотвращению загрязнения воздушной среды с судов, максимальное содержание серы в судовом бункерном мазуте должно сократиться с 3,5% до 0,5%. Судовладельцы вынуждены переходить на новые виды топлива, способные удовлетворять новым экологическим требованиям [1, 2]. В свою очередь, нефтяные компании должны наращивать производство топлив с улучшенными экологическими характеристиками.

Неглубокая переработка нефти, практиковавшаяся ранее, привела к накоплению больших количеств энергоёмкого сырья, пригодного к повторной переработке. Нефтяные остатки, называемые нефтешламом, – это отходы, возникающие на всех этапах добычи, транспортировки и переработки нефти. Их состав, в первую очередь, определяется составом исходной нефти. В частности, нефтяные остатки, складываемые вблизи месторождений полуострова Мангышлак (Казахстан), обладают очень интересными особенностями. Большое содержание парафиновых углеводородов и малое количество асфальтенов в их составе позволяют рассматривать их как перспективное сырьё для получения судового и котельного топлива. Отличительной чертой нефтяных остатков Мангышлакских нефтей является малое количество серы в ее составе. С учетом того, что полуостров Мангышлак находится на Каспийском море и вблизи акватории крупных рек, где существует потребность в судовом топливе, нас заинтересовал вопрос использования нефтешлама в качестве основы для топлива, в первую очередь, для малосернистого судового топлива. Сравнение подобного нефтяного сырья с мазутом показало, что некоторые виды нефтяных

остатков при температурах более 50 °С очень похожи по составу и своим физико-химическим свойствам на мазут. В частности, они могут характеризоваться схожими значениями вязкости, которую можно снизить при использовании различных присадок к топливу [3-8]. Также близки оба продукта по теплоте сгорания.

Наличие большого количества нефтяных остатков, складываемых на полигонах открытого типа, повышает риск загрязнения грунтовых вод и воздуха. Повторное использование накопленных нефтяных отходов позволит уменьшить вредное воздействие полигонов, сохранить естественный ландшафт и затраты на добычу и переработку природных ресурсов [9-11]. Поэтому разработка экологически чистых методов утилизации нефтяных остатков является актуальной проблемой [12-14].

Поиск новых источников малосернистого углеводородного сырья наряду с возможностью сокращения нефтешламовых отвалов за счет их полезного вторичного использования в целях получения новых топливных ресурсов важны для улучшения экологии полуострова и экономики региона. Целью данной работы явилось изучение возможностей использования остатков малосернистой высокопарафинистой нефти месторождений полуострова Мангышлак (Казахстан) в качестве перспективного сырья для котельного и судового топлива с улучшенными экологическими характеристиками.

Материалы и методы

Характеристика нефтяных остатков. Состав и свойства исходной нефти определяют особенности нефтяных остатков. Нефти месторождений полуострова Мангышлак являются малосернистыми (содержание серы – 0,06-0,12 мас. %), с низкой кислотностью. При небольшом содержании асфальтенов они содержат одновременно большие количества парафинов и смол [15, 16]. Высокое содержание парафиновых углеводородов приводит к высокой температуре застывания нефтешлама (32-34 °С) [16]. При прямой перегонке из Мангышлакских нефтей можно получить дизельное топливо летней марки. Эта дизельная фракция может быть использована для улучшения характеристик судового топлива, приготовленного на основе нефтешлама для улучшения его физико-химических и эксплуатационных характеристик.

Нефтяные остатки были взяты нами с полигона открытого типа вблизи месторождения Жетыбай в Казахстане. Полигон содержит нефтешлам, извлеченный при очистке резервуаров для перевозки нефти с месторождений полуострова Мангышлак. Исследование аналогичных полигонов, проведенное авторами работы [17] показало, что нефтешлам, содержащийся на полигонах, подвержен послойному фазовому разделению. Верхний слой содержит наиболее качественные углеводороды, по своим физико-химическим свойствам подобные исходной нефти. Содержание легких фракций в этом слое достигает до 30 мас. % при низких значениях удельной вязкости и коксуемости [17]. Данный продукт можно использовать аналогично мазуту или добавлять в сырую нефть для повторной переработки. Остатки жетыбайской нефти имеют плотность 0,89-0,94 г/см³, температуру застывания 43-47 °С, коксуемость 3,9-7,3 %. Содержание парафиновых углеводородов составляет 60-70 %, ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ – около 14-16 % [18]. Условная вязкость образцов нефтешлама при 50 °С находится в диапазоне 4 -14 °Е. Среднее содержание серы в нефтяных остатках Мангышлака 0,18-0,21 % [15].

При комнатной температуре образец исследованного нефтешлама представлял собой бесформенную гелеобразную массу (рис. 1). Определенная экспериментально плотность нефтяных остатков при температуре $T = 20$ °С оказалось равной $\rho = 0,939$ г/см³. Такое значение плотности определяет индекс $API = 18,8$, что означает, что изучаемые нефтяные остатки могут рассматриваться как нефтяная дисперсная система, аналогичная тяжелой сырой нефти. Условная вязкость нефтешлама при 50 °С, равная 4,2 °Е, примерно соответствует вязкости мазута.



Рис. 1. Образцы исследуемых нефтяных остатков при комнатной температуре

Fig. 1. Samples of the studied oil residues at room temperature

Методы

Исследования условной и динамической вязкости нефтепродукта. Определение условной вязкости нефтешлама (в градусах Энглера, °Е) проводилось с помощью вискозиметра Энглера ВУ-М-ПХП по ГОСТ 6258-85 «Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости». Определялось время истечения 200 см³ испытуемого нефтепродукта из вискозиметра при температуре испытания 50-90 °С. Для каждой концентрации при заданной температуре измерялись три значения и находилось их среднее арифметическое. Полученные в градусах Энглера данные с помощью таблицы (<https://www.spectro-oils.com/wp-content/uploads/2012/10/Viscosityconversion-tables.pdf>), переводились в значения кинематической вязкости ν в системе СИ (м²/с), а затем по формуле $\eta = \nu \cdot \rho$ рассчитывались значения динамической вязкости системы η . Изменение плотности нефтепродукта ρ при изменении температуры также было учтено (<http://tdhim.ru/plotnostnefteproductov/>)

Изучение низшей рабочей теплоты сгорания нефтепродукта. Исследования низшей рабочей теплоты сгорания нефтешлама проводилось с использованием адиабатического бомбового калориметра АБК-1В (Россия) согласно ГОСТ 21261-91 «Нефтепродукты». Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания». Метод определения заключался в полном сжигании массы испытуемого жидкого топлива в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода и измерении количества теплоты, выделившейся при сгорании топлива и вспомогательных веществ, а также при образовании водных растворов азотной и серной кислот в условиях испытания.

Определение массовой доли серы в нефтепродукте. Определение массовой доли серы в изучаемом нефтешламе также проводилось с использованием адиабатического бомбового калориметра АБК-1В (Россия) согласно ГОСТ 3877-88 «Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе». Метод определения заключался в сжигании продукта в калориметрической бомбе в среде кислорода под давлением с последующим определением серы гравиметрическим методом.

Метод ядерного магнитного резонанса. Для анализа полученных результатов были привлечены данные, полученные с помощью метода ядерного магнитного резонанса. Протонные ЯМР спектры записаны на ЯМР спектрометре *Bruker AVANCE III*, работающем на частоте 600.13 МГц для ¹H и оснащенном инверсным датчиком высокого разрешения для трех ядер (TXI, 5 мм). Обработка и анализ данных выполнялись с помощью программы *Bruker Topspin 3.6.1*. Спектры записаны в интервале температур от +30 °С до +90 °С без стабилизации магнитного поля по дейтериевому каналу, т.к. спектры содержат линии, уширенные из-за высокой вязкости образца до 500 Гц. Каждая температура выдерживалась 30 минут, требуемых для термостатирования, подстройки параметров датчика, а затем для записи спектров с использованием импульсной последовательности: 90°- импульс – спад свободной индукции – преобразование Фурье. Параметры записи спектра: длительность 90°-импульса – 8,90 +/- 0,05 мкс, число сканов 64, интервал между импульсами 5 с, количество точек на скан – 120 К, ширина спектра – 12 кГц. Большое количество сканов обусловлено необходимостью повысить соотношение сигнал/шум для более точного определения химических сдвигов в интервале 4-9 ppm. При загрузке образца в ампулу температура не превышала +50 °С, что важно для корректного изучения предыстории образца.

Обсуждение результатов

Исследования условной и динамической вязкости нефтепродукта. Вязкость является одним из важнейших физических свойств нефти, в значительной степени определяющим процессы ее добычи, транспортировки и переработки. При измерениях условной вязкости нефтяных остатков при 50 °С получено среднее значение $\nu = 4,187$ °Е, которое для данного нефтепродукта соответствует динамической вязкости $\eta = 0,0284$ Па·с. Следует отметить, что данное значение оказалось даже меньшим, чем у образцов мазута М100, полученных на ряде нефтеперерабатывающих заводах Татарстана и Башкортостана, с которыми мы работали ранее. Переход в нашем исследовании к динамической вязкости обусловлен двумя основными причинами. Во-первых, в диапазоне небольших вязкостей преобразование условной вязкости, выраженной в °Е, в кинематическую вязкость, выраженную в м²/с, уже носит нелинейный характер, что затрудняет оценку наблюдаемых эффектов. Во-вторых, необходимость сопоставления результатов с вязкостными характеристиками, полученными другими методами, в частности с шириной линии ЯМР, требует перехода к динамической вязкости. В-третьих, существующие теории, описывающие структурообразование в нефтяных дисперсных системах [19, 20], рассматривают именно динамическую вязкость.

Вязкость нефтяных систем возрастает с увеличением молекулярного веса фракций. Поэтому небольшие значения вязкости при температурах выше 50 °С говорят о наличии в

изучаемых нефтяных остатках наряду со смолисто-асфальтовыми веществами достаточного количества масляных фракций, пригодных для использования в качестве топлива или для повторной переработки в смеси с сырой нефтью. В то же время гелеобразное состояние образцов при комнатной температуре говорит о наличии структурообразования, связанного с ассоциацией парафиновых углеводородов, которые в большом количестве присутствуют в изученных образцах. Это структурообразование заметно снижается по мере повышения температуры.

При исследовании температурной зависимости вязкости исследуемого нефтепродукта были получены данные (рис. 2), отражающие уменьшение его вязкости при увеличении температуры. При повышении температуры нефтешлама до 80–90 °С его вязкость снижается примерно до 2 °Е (что примерно соответствует значениям $\eta \approx 0.01$ Па·с). Это говорит о хорошей степени распыляемости данного нефтепродукта через форсунки. Эти значения, как было показано нами ранее [21], могут быть еще снижены за счет добавления карбонатного шлама, препятствующего ассоциации парафиновых углеводородов. На рисунке 2 для сравнения с исходными данными приведены данные по изменению вязкости изучаемых нефтяных остатков в зависимости от температуры при добавлении к нему 0,1 мас. % и 0,3 мас.% карбонатного шлама.

Для описания вязкости сырой нефти и нефтепродуктов предложены различные эмпирические корреляционные соотношения [22-25]. Они могут давать максимально точное совпадение рассчитанных и экспериментальных кривых, что удобно для инженерных расчетов.

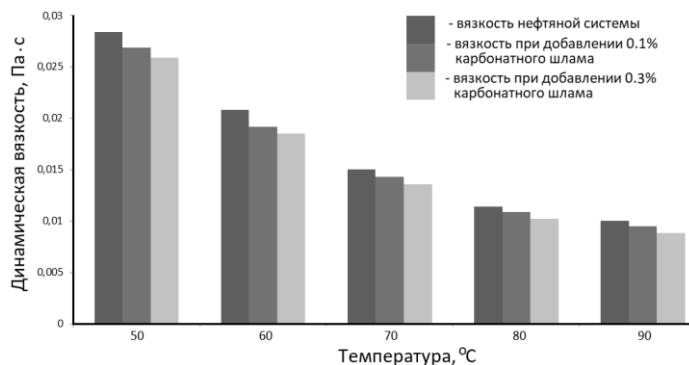


Рис 2. Температурная зависимость динамической вязкости нефтепродукта без использования добавок и с добавлением 0,1 мас. % и 0,3 мас. % карбонатного шлама

Fig. 2. Temperature dependence of the dynamic viscosity of the oil product without the use of additives and with the addition of 0,1 wt. % and 0,3 wt. % carbonate sludge

Изучение низшей рабочей теплоты сгорания нефтепродукта. С целью изучения эксплуатационных характеристик нефтепродукта нами были проведены исследования низшей рабочей теплоты сгорания нефтешлама без и с карбонатной присадкой в концентрации 0,1 wt. %. Данная концентрация является оптимальной при использовании в качестве присадки для котельного топлива. Меньшие значения могут не дать требуемого эффекта, а присутствие карбонатного шлама в концентрации, большей, чем 0,1 мас. % в значительной степени увеличивают зольность топлива, что тоже нежелательно. Нахождение низшей рабочей теплоты сгорания нефтепродукта проводилось согласно ГОСТ 21261-91. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Низшая рабочая теплота сгорания нефтепродукта Q с добавлением карбонатной присадки и без нее и массовая доля серы S в продуктах его сгорания

Концентрация карбонатной присадки, мас. %	0	0,1
Q , МДж/кг	41,272	41,306
S , мас. %	0,2	0,19

Учитывая, что допустимое расхождение по ГОСТ между параллельными опытами составляет 130 кДж/кг (31 ккал/кг), то можно сделать вывод, что калорийность мазута не изменяется при добавлении в него присадки в указанном количестве. Отметим, что сделанные нами ранее измерения низшей теплоты сгорания высокосернистого топочного мазута марки М100 Нижнекамского НПЗ дали значения 41,867 МДж/кг [3]. Значит, по

своей энергоемкости, также как и по реологическим свойствам, эти два нефтепродукта близки друг другу.

Исследование содержания серы в продуктах сгорания нефтешлама. Определение массовой доли серы в продуктах сгорания чистого нефтешлама и нефтешлама с карбонатной присадкой в концентрации 0,1 мас. %. проводилось согласно ГОСТ 3877-88. Результаты данных исследований также приведены в таблице 1. Определенные в экспериментах значения концентрации серы вполне соответствуют показателям низкосернистого котельного судового и энергетического топлива, и принятым дополнениям к Международной конвенции по предотвращению загрязнения воздушной среды судами, согласно которым максимальное содержание серы в судовом бункерном мазуте должно составлять менее 0,5 % (мас.). Использование карбонатного шлама в качестве присадки позволило даже уменьшить найденные значения. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что карбонатная присадка позволяет химически связывать содержащуюся в топливе серу в процессе его сгорания, тем самым уменьшая низкотемпературную (сернокислотную) коррозию поверхностей нагрева и выбросы оксидов серы в атмосферу [26, 27].

Метод ядерного магнитного резонанса. Метод ЯМР позволяет предсказывать фракционный состав сырой нефти и нефтепродуктов [28, 29] и изучать взаимосвязь между физико-химическими свойствами нефти и процессами структурной агрегации компонент в ее объеме [19, 20, 30-32]. В частности, ширина линии ЯМР Δ напрямую связана с вязкостью исследуемой жидкости η . Однако эта связь является неоднозначной. В частности, для слабвязких жидких нефтепродуктов наблюдается обычная пропорциональность этих величин, выражаемая соотношением $\Delta \sim \eta$.

На рисунке 3 приведены спектры ЯМР двух различных проб нефтешлама при 30 °C (слева) и 90 °C (справа) в отсутствие добавок карбонатного шлама.

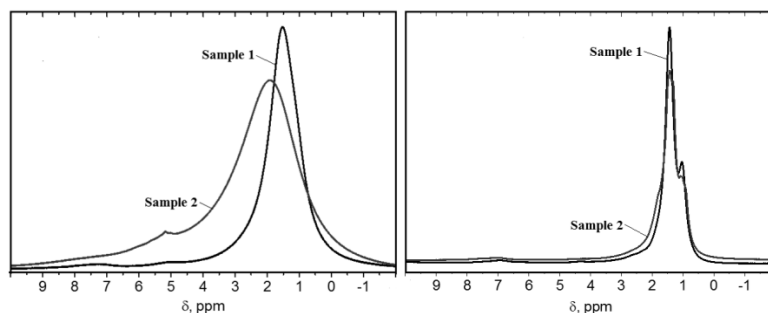


Рис. 3. Спектры ^1H ЯМР двух образцов нефтешлама при 30 °C (слева) и 90 °C (справа) *Fig. 3. ^1H NMR spectra of two oil sludge samples at 30 oC (left) and 90 oC (right)*

Видно, что начальные спектры ЯМР двух различных образцов, записанные при 30 °C достаточно сильно различаются (рис. 3, слева). Это различие, в первую очередь, может быть обусловлено различными количествами воды в образце и, соответственно, надмолекулярной структурой, которую образуют склонные к ассоциации парафины, в большом количестве присутствующие в нефтях Мангышлака. Температура плавления содержащихся в нефти парафинов 40-50 °C, более высокомолекулярных церезинов – от 57 °C и выше. При загрузке образцов в ампулы температура не превышала 50 °C, что не дало возможности полностью разрушиться имеющимся пространственным структурам. Кроме того, такое поведение может быть обусловлено наличием примесей и неоднородностей в образцах.

При первом нагревании до 90 °C линии сузились и разделились. Спектры, полученные от разных образцов, стали почти идентичными (рис. 3, справа). Этот факт мы хотим выделить особо, поскольку для переработки берется нефтепродукт с разных участков полигона с изначально различными характеристиками, а потом, как показывает опыт, получается практически одинаковый результат. Это может быть следствием разрушения особенностей надмолекулярных структур, образованных парафинами и церезинами. Поскольку в присутствии воды структурообразование заметно усиливается, определенный вклад может давать разное содержание воды в структуре образца. Такое поведение может быть обусловлено и другими факторами, такими, как нарушение структуры водородных связей между ассоциатами и комплексами нефтяных структур, повышение однородности образца вследствие растворения и/или выпадения в осадок твердых структур (например,

частиц примесей или асфальтенов), удаление пузырьков воздуха и растворенных газов. В ходе нагревания вода отделяется и частично испаряется, дополнительные водородные связи разрушаются. В спектрах при 90 °С появилось разделение сигналов от CH_3 и CH_2 групп и от протонов ароматических групп. Спектры образцов нефтепродукта стали очень похожи на сигнал от сырой нефти.

Последующее охлаждение образца и его повторное нагревание через 4 суток выявило очередное сужение линий и небольшое смещение пиков (рис. 4, верхний спектр). Видно, что линии становятся все более узкими по мере нагревания и даже после охлаждения не восстанавливают свою исходную уширенную форму.

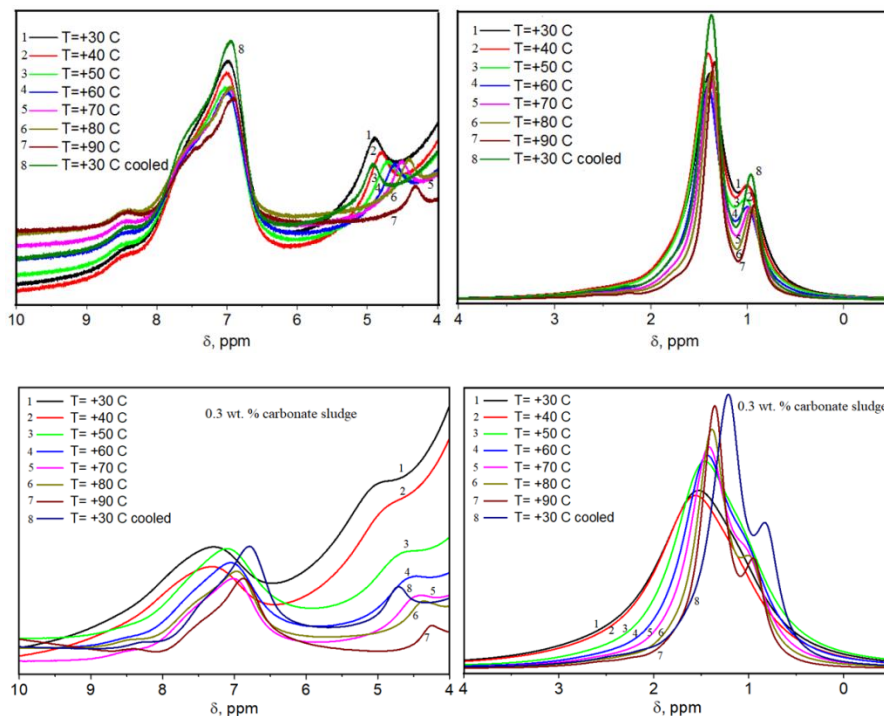


Рис. 4. Наверху: спектр ^1H ЯМР повторно нагретого образца нефтешлама при температурах 30-90 °С, справа область 0-4 ppm, слева – увеличенная в 35 раз часть того же спектра для области 4-10 ppm. Внизу: спектр аналогичного образца с добавлением 0,3 мас.% карбонатного шлама

Fig. 4. At the top: the ^1H NMR spectrum of a reheated oil sludge sample at temperatures of 30-90 °C, on the right is the 0-4 ppm region, on the left is a 35-fold increased part of the same spectrum for the 4-10 ppm region. Below: the spectrum of a similar sample with the addition of 0.3 wt.% carbonate sludge

Имеющиеся пики на спектрах ЯМР нефти и нефтепродуктов могут быть соотнесены со следующими группами: 0-3 ppm – сигналы от CH_3 и CH_2 групп; 4-5 ppm – сигналы от OCH и OCH_2 групп, а также от H_2O ; 6-9 ppm – сигналы от ароматических групп. Более подробное соотнесение сигналов от различных групп спектра описано в работе [28]. На спектрах изучаемой нефтяной системы у ароматических протонов явно выделилось 3 компонента в областях, соответствующих химическим сдвигам вблизи 6,8, 7,5 и 8,3 ppm. Анализ сигнала в диапазоне 4-5 ppm осложнен его низкой интенсивностью на фоне значительных изменений крыла высокоинтенсивной линии от CH_2 групп. В диапазоне химических сдвигов 0-3 ppm в ходе нагревания выделилась линия от CH_3 групп около 0,8 ppm, а у CH_2 групп появились слабо интенсивные линии около 2,1 и 2,4 ppm.

Добавление 0,3 мас. % карбонатного шлама привело к изменению ширины и формы линий ЯМР (рис. 4, нижний спектр). Однако основной причиной изменения в данном случае явились не структурные изменения в образце, а магнитные свойства примесей. С увеличением доли карбонатного шлама их воздействие проявляется как в увеличении ширины линий, так и в сдвиге спектров.

Найденные значения ширин основных линий ЯМР (вклад протонов групп CH_2), коррелирующие с вязкостью, позволили построить график температурной зависимости ширины линии ЯМР (рис. 5), выраженной в условных единицах, для возможности его сравнения с графиком температурной зависимости вязкости.

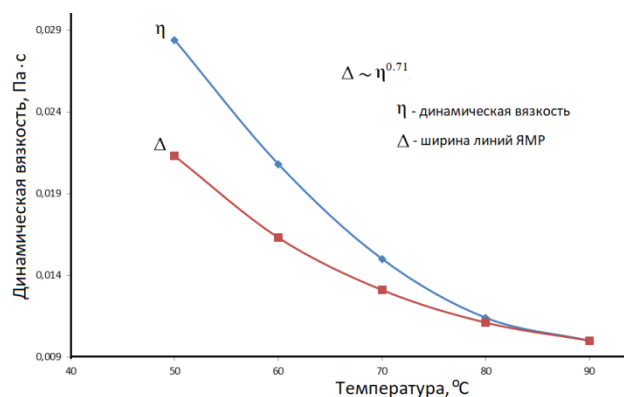


Рис. 5. Температурные зависимости вязкости (η) и ширины линии ЯМР (Δ)

Fig. 5. Temperature dependences of viscosity (η) and NMR line width (Δ)

В теории ЯМР считается, что для слабвязких жидких нефтепродуктов молекулярные движения всех насыщенных и ароматических углеводородных компонентов достаточно быстры, чтобы усреднить магнитные поля соседних спиновых систем. В этом случае $\Delta \sim \eta^n$, в котором $n = 1$. Это соотношение согласуется со стандартным расчетом времен релаксации на основе соотношения Стокса-Эйнштейна между коэффициентом поступательной диффузии и вязкостью. Однако для тяжелых нефтепродуктов, вязкость которых определяется асфальтенами, существуют аномальные особенности локального окружения, приводящие к значению $n = 1/2$ [19, 20, 32]. В нашем случае оказалось, что связь между вязкостью и шириной линии ЯМР также описывается аналогичным соотношением $\Delta \sim \eta^n$, в котором, однако, $n = 0,71$. Подобное соотношение, а также факт незначительного количества асфальтенов в нефтях Мангышлака, может говорить о наличии структурообразования, связанного с ассоциацией, но не асфальтенов, а высокомолекулярных парафинов.

Причина такого нетривиального поведения может заключаться в особенностях структурообразования и кристаллизации нормальных алканов. Многие средне- и длинноцепочечные алканы и их смеси обладают замечательным и нетривиальным физическим свойством – они образуют промежуточные структурированные фазы с особыми свойствами между своей изотропной жидкой фазой и полностью упорядоченной кристаллической фазой [33, 34]. Температурный диапазон существования данного явления для чистых алканов составляет несколько градусов. В смесях он значительно увеличивается. При смешивании различных длинноцепочечных молекул температура существования промежуточной пластической фазы может достигать до 100 °C [34].

Одно из подтверждений существования ассоциатов в нефтяных дисперсных системах было получено в работе [35]. С помощью лазерного анализатора был измерен непосредственный размер частиц парафинистой нефти Усть-Тегусского месторождения, в некоторой степени похожей по своим свойствам на рассмотренную нами нефтяную систему. Оказалось, что наиболее вероятные размеры частиц в нефти при повышении температуры и под влиянием сдвигового воздействия изменились незначительно и остались порядка 100 нм. По мере повышения скорости сдвига число частиц с таким размером чуть уменьшилось при небольшом увеличении числа частиц с размерами 1-2 нм. В целом, полученная картина распределения наночастиц в жидкой нефти при 60 °C совершенно не соответствовала представлениям о небольших (размером до нескольких десятков нанометров) смолисто-асфальтеновых частицах, находящихся в жидкой углеводородной среде. Тем не менее, именно реальное распределение наночастиц в нефти позволяет понять причины возникновения неньютоновского реологического поведения многих жидких образцов нефти и в частности, объяснить нетривиальную связь между шириной линии ЯМР и вязкостью с показателем степени n , значительно отличающимся от единицы, наблюдаемую даже для маловязких жидких нефтепродуктов.

Закключение

Проведенные исследования нефтяных остатков, складываемых вблизи нефтяных месторождений полуострова Мангышлак (Казахстан), показали существование интересных особенностей их состава и структуры. Большое содержание парафиновых углеводородов и малое количество асфальтенов в их составе позволяют рассматривать их как перспективное сырье для получения судового и котельного топлива. Малое количество серы в их составе является еще одной их отличительной положительной характеристикой. Изучение их

физико-химических свойств показало, что при температурах выше 50 °С образцы нефтяных остатков по своим вязкостным свойствам очень близки к мазуту М100. Добавление карбонатного шлама в концентрации 0,1 % (мас.) позволит добиться дополнительного снижения вязкости на 5-6 %.

Таким образом, проведенный комплекс физико-химических исследований показал возможность использования малосернистого мангышлакского нефтешлама в качестве основы для получения топлива для судовых двигателей, газотурбинных и котельных установок, паровых котлов и промышленных печей. Предварительный прогрев до 90 °С и Добавление средне-дистиллятных дизельных фракций позволит на основе нефтяных остатков получить более качественный вариант топлива с уменьшенными значениями вязкости и температурами застывания, хорошей калорийностью и низким содержанием серы.

Литература

1. McGill R, Remley W, Winther K. Alternative fuels for marine applications – A Report from the IEA Advanced Motor Fuels Implementing Agreement. 85 p. (2013) iea-amf.org
2. Kołwzan K., Narewski M. Alternative Fuels for Marine Applications // *Latvian Journal of Chemistry*, 4, 398 (2012).
3. Зверева Э.Р., Хабибуллина Р.В., Дремичева Е.С., и др. Изучение влияния деэмульгирующей присадки на свойства котельного топлива // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2016. № 9-10. С. 146-150.
4. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В., и др. Повышение показателей качества котельного топлива при использовании присадок // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2016. № 1-2. С. 28-36.
5. Zvereva E.R., Khabibullina R.V., Makarova A.O., et al. *Petroleum Chemistry*. 2019. V. 59. P. 106-110.
6. Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V., Makarova A.O. Nanomaterial Effect Study in the Viscosity Characteristics of Fuel Oil and Alternative Fuels Used at Fuel and Energy Complex Enterprises // *J Eng Appl Sci*. 2016. V. 11. pp. 2950-2954.
7. Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V., et al. Effect of Carbon-Nanotube-Based Additives on Rheological Properties of Liquid Boiler Fuel // *Chem. Technol Fuels Oils*. 2016. V. 52. pp. 488-494.
8. Zvereva E.R., Makarova A.O., Zueva O.S. Methods and Materials of Nanotechnologies for Improving the Boiler Fuel Properties // *Solid State Phenom*. 2018. V. 284. pp. 767-772.
9. da Silva L.J., Alves F.C., de França F.P. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries // *Waste Manage Res*. 2012. V. 30. pp. 1016-1030.
10. Johnson O.A., Affam A.C. Petroleum sludge treatment and disposal: A review // *Environmental Engineering Research*. 2019. V. 24. pp. 191-201.
11. Дремичева Е.С., Зверева Э.Р., Бурганова Ф.И., и др. Перспективы технологии совместного сжигания биомассы и угля на объектах энергетики // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2021. Т. 23. № 1. С. 119-130.
12. Hu G., Li J., Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review // *J Hazard Mater*. 2013. V. 261. pp. 470-490.
13. Chen G., Cheng C., Zhang J., Sun Y., Hu Q., Qu C., Dong S. Synergistic effect of surfactant and alkali on the treatment of oil sludge // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019. V. 183. № 106420.
14. Hu G., Feng H., He P., Li J., Hewage K., Sadiq R. Comparative life-cycle assessment of traditional and emerging oily sludge treatment approaches // *Journal of Cleaner Production*. 2020. V. 251. № 119594.
15. Aliev N.U., Sakhatova G.S., Yagudeev T.A. Prospects for the processing of Mangyshlak oils. (2013) http://www.rusnauka.com/31_NNM_2013/Tecnic/10_147613.doc.htm
16. Bisenova M.A. Reasons for contamination of Zhetybai oilfield by microorganisms and corrosive activity of well products // *Oilfield Engineering*. 2014. № 8. С. 51-54.
17. Vdovenko S., Boichenko., Kochubei V. Composition and properties of petroleum sludge produced at the refineries // *Chemistry & Chemical Technology*. 2015. V. 9. № 2. pp. 257-260.
18. Almagambetova M.Zh., Konyrbayeva G.Kh. Research of oil sludge and their application in production // *Bulletin of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. 2015. V. 353. № 1. pp. 12-16.
19. Korb J-P., Voropalawut N., Nicot B., Bryant R.G. Relation and Correlation between NMR Relaxation Times, Diffusion Coefficients, and Viscosity of Heavy Crude Oils // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. pp. 24439-24446.

20. Korb J-P. Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2018, 104, pp.12-55.
21. Zvereva, E.R., Khabibullina, R.V., Akhmetvalieva, G.R., et al. 2017. Influence of Nanoadditives on Rheological Properties of Fuel Oil, in: *Proceedings of the International Conference "Actual Issues of Mechanical Engineering" (AIME 2017) in Advances in Engineering Research*. 133, 914-920.
22. Zadymova N.M., Skvortsova Z.N., Traskin V.Y., et al. Heavy oil as an emulsion: composition, structure, and rheological properties // *Colloid journal*. 2016. V. 78. № 6. P. 735-746.
23. Malkin A.Y. Oil as an Object of Rheology (Review) // *Pet. Chem*. 2019. V. 59. pp. 1092-1107.
24. Imamverdiyev Y.N., Hajirahimova M.Sh. Evaluation of Oil Viscosity Based Various Empirical Correlations for Azerbaijan Crude Oils // *I.J. Information Technology and Computer Science*. 2019. V. 6. pp. 18-27.
25. Aralov O.V., Buyanov I.V., Savanin A.S., et al. Research of methods for oil kinematic viscosity calculation in the oil-trunk pipeline // *Science & Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation*. 2017. V.7. № 5. P. 97-105.
26. Дремичева Е.С., Зверева Э.Р. Изучение коррозионных процессов нефтяного оборудования // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2018. Т. 20. № 1-2. С. 138-143.
27. Дмитриева О.С., Лорай С.Ф., Зинуров В.Э., и др. Определение оптимальных зон ввода твердых присадок в воздухопровод котла // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2017. Т. 19. № 9-10. С. 106-111.
28. Sadykov B.R., Kalabin G.A., Starikov V.P., et al. Determination of the fractional composition of merchantable oil using quantitative [¹H NMR spectra // *Petroleum Chemistry*. 2012. V. 52. № 1. pp. 22-27.
29. Sanchez-Minero F., Silva-Oliver G., Flores S., et al. Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR // *Fuel*. 2013. V. 110. P. 318-321.
30. Zielinski L., Saha I., Freed D.E., et al. Probing Asphaltene Aggregation in Native Crude Oils with Low-Field NMR // *Langmuir*. 2010. V. 26. pp. 5014-5021.
31. Gao G., Cao J., Xu T., et al. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oil as proxies for oil source and thermal maturity based on ¹H and ¹³C spectra // *Fuel*. 2020. V. 271. № 117622.
32. Hirasaki G., Lo S.-W., Zhang Y. NMR properties of petroleum reservoir fluids // *Magn. Reson. Imaging*. 2003. V. 21. pp. 269-277.
33. Srivastava S. P., Handoo J., Agrawal K. M., Joshi G. C. Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes-A review // *J. Phys. Chem. Solids* 1993, 54, pp. 639-670.
34. Cholakova D., Denkov N. Rotator phases in alkane systems: In bulk, surface layers and micro/nano-confinements // *Adv. Colloid Interface Sci*. 2019. 269, pp. 7-42.
35. Семихина Л.П., Пашнина А.М., Ковалева И.В., Семихин Д.В. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных дисперсных систем // *Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика*. 2018. Т. 4. № 3. С. 36-52.

Авторы публикации

Зверева Эльвира Рафиковна – д-р техн. наук, профессор кафедры «Технологии в энергетике и нефтегазопереработке», Казанский государственный энергетический университет.

Макарова Анастасия Олеговна – мл. научн. сотр. лаборатории биофизической химии и наносистем, Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН.

Туранов Александр Николаевич – канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр. лаборатории биофизической химии и наносистем, Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН.

Бахтиярова Юлия Валерьевна – канд. хим. наук, зав. каф. «Высокомолекулярные и элементоорганические соединения», Химический институт имени А.М. Бутлерова – Казанский (Приволжский) федеральный университет.

Ильин Николай Павлович – аспирант, Казанский государственный энергетический университет.

Королев Владислав Игоревич – аспирант, Казанский государственный энергетический университет.

Зуева Ольга Стефановна – канд. физ.-мат. наук, профессор кафедры «Физика», Казанский государственный энергетический университет.

References

1. McGill R, Remley W, Winther K. *Alternative fuels for marine applications*. A Report from the IEA Advanced Motor Fuels Implementing Agreement. 85 p. (2013) iea-amf.org.
2. Kołwzan K, Narewski M. Alternative Fuels for Marine Applications. *Latvian Journal of Chemistry*, 4, 398 (2012) doi: 10.2478/v10161-012-0024-9.
3. Zvereva ER, Khabibullina RV, Dremicheva ES, et al. Study of the effect of a demulsifying additive on the properties of boiler fuel. *News of higher educational institutions. Energy problems*. 2016;9-10:146-150.
4. Zvereva ER, Zueva OS, Khabibullina RV, et al. Improving the quality of boiler fuel when using additives. *Izvestia of higher educational institutions. Energy problems*. 2016;1-2:28-36.
5. Zvereva ER, Khabibullina RV, Makarova AO, et al. *Petroleum Chemistry*. 2019;59:106-110. doi: 10.1134/S0965544119010158/.
6. Zvereva ER, Zueva OS, Khabibullina RV, et al. Nanomaterial Effect Study in the Viscosity Characteristics of Fuel Oil and Alternative Fuels Used at Fuel and Energy Complex Enterprises. *J Eng Appl Sci*. 2016;11:2950-2954. doi: 10.36478/jeasci.2016.2950.2954
7. Zvereva ER, Zueva OS, Khabibullina RV, et al. Effect of Carbon-Nanotube-Based Additives on Rheological Properties of Liquid Boiler Fuel. *Chem. Technol Fuels Oils*. 2016;52:488-494. doi: 10.1007/s10553-016-0734-x.
8. Zvereva ER, Makarova AO, Zueva O.S. Methods and Materials of Nanotechnologies for Improving the Boiler Fuel Properties. *Solid State Phenom.* 2018;284:767-772. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.767.
9. da Silva LJ, Alves FC, de França FP. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Manage Res*. 2012;30:1016-1030. doi: 10.1177/0734242X12448517.
10. Johnson OA, Affam AC. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environmental Engineering Research*. 2019;24:191-201. doi: 10.4491/eer.2018.134.
11. Dremicheva ES, Zvereva ER, Burganova FI, et al. Prospects of the technology of co-combustion of biomass and coal at energy facilities. *Izvestia of higher educational institutions. Energy problems*. 2021;23(1):119-130.
12. Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *J. Hazard Mater.* 2013;261:470-490. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.069.
13. Chen G, Cheng C, Zhang J, et al. Synergistic effect of surfactant and alkali on the treatment of oil sludge. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019;183:106420. doi: 10.1016/j.petrol.2019.106420.
14. Hu G, Feng H, He P, et al. Comparative life-cycle assessment of traditional and emerging oily sludge treatment approaches. *Journal of Cleaner Production*. 2020;251:119594. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119594.
15. Aliev NU, Sakhatova GS, Yagudeev TA. Prospects for the processing of Mangyshlak oils. (2013) http://www.rusnauka.com/31_NNM_2013/Tecnic/10_147613.doc.htm.
16. Bisenova M.A. Reasons for contamination of Zhetybai oilfield by microorganisms and corrosive activity of well products. *Oilfield Engineering*. 2014;8:51-54.
17. Vdovenko S, Boichenko, Kochubei V. Composition and properties of petroleum sludge produced at the refineries. *Chemistry & Chemical Technology*. 2015;9(2):257-260. doi: 10.23939/chcht09.02.257.
18. Almagambetova MZh, Konyrbayeva GK. Research of oil sludge and their application in production. *Bulletin of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. 2015;353(1):12-16.
19. Korb J-P, Vorapalawut N, Nicot B, et al. Relation and Correlation between NMR Relaxation Times, Diffusion Coefficients, and Viscosity of Heavy Crude Oils. *J. Phys. Chem. C*. 2015;119:24439-24446. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07510.
20. Korb J-P. Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2018;104:12-55. doi: 10.1016/j.pnmrs.2017.11.001.
21. Zvereva ER, Khabibullina RV, Akhmetvalieva GR, et al. 2017. Influence of Nanoadditives on Rheological Properties of Fuel Oil, in: *Proceedings of the International*

Conference «Actual Issues of Mechanical Engineering» (AIME 2017) in Advances in Engineering Research. 133, 914-920. <https://doi.org/10.2991/aime-17.2017.148>.

22. Zadymova NM, Skvortsova ZN, Traskin VY, et al. Heavy oil as an emulsion: composition, structure, and rheological properties. *Colloid journal*. 2016;78(6):735-746. doi: 10.7868/S0023291216060227.

23. Malkin AY. Oil as an Object of Rheology (Review). *Pet. Chem.* 2019;59:1092-1107. doi: 10.1134/S0965544119100062.

24. Imamverdiyev YN, Hajirahimova MSh. Evaluation of Oil Viscosity Based Various Empirical Correlations for Azerbaijan Crude Oils. *I.J. Information Technology and Computer Science*. 2019;6:18-27. doi: 10.5815/ijitcs.2019.06.03.

25. Aralov OV, Buyanov IV, Savanin AS, et al. Research of methods for oil kinematic viscosity calculation in the oil-trunk pipeline. *Science & Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation*. 2017;7(5):97-105. doi: 10.28999/2221-2701-7-5-97-105

26. Dremicheva ES, Zvereva ER. Study of corrosion processes of oil equipment. *News of higher educational institutions. Energy problems*. 2018;20(1-2):138-143.

27. Dmitrieva OS, Lorai SF, Zinnurov VE, et al. Determination of optimal zones for the introduction of solid additives into the boiler duct. *News of higher educational institutions. Energy problems*. 2017;19(9-10):106-111.

28. Sadykov BR, Kalabin GA, Starikov VP, et al. Determination of the fractional composition of merchantable oil using quantitative [¹H] NMR spectra. *Petroleum Chemistry*. 2012;52(1):22-27. doi: 10.1134/S0965544112010094.

29. Sanchez-Minero F, Silva-Oliver G., Flores S., et al. Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR. *Fuel*. 2013;110:318-321. doi: 10.1016/j.fuel.2012.10.027.

30. Zielinski L, Saha I, Freed DE, et al. Probing Asphaltene Aggregation in Native Crude Oils with Low-Field NMR. *Langmuir*. 2010;26:5014-5021. doi: 10.1021/la904309k.

31. Gao G, Cao J, Xu T, et al. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oil as proxies for oil source and thermal maturity based on ¹H and ¹³C spectra. *Fuel*. 2020;271:117622. doi: 10.1016/j.fuel.2020.117622.

32. Hirasaki G, Lo S.-W, Zhang Y. NMR properties of petroleum reservoir fluids. *Magn. Reson. Imaging*. 2003;21:269-277. doi: 10.1016/S0730-725X(03)00135-8.

33. Srivastava SP; Handoo J, Agrawal KM, et al. C. Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes-A review. *J. Phys. Chem. Solids* 1993;54:639-670.

34. Cholakova D, Denkov, N. Rotator phases in alkane systems: In bulk, surface layers and micro/nano-confinements. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019;269:7-42.

35. Semikhina LP, Panina AM, Kovaleva IV, et al. Influence of temperature and shear stress on rheological properties of oil dispersed systems. *Bulletin of the Tyumen State University. Physical and mathematical modeling. Oil, gas, energy*. 2018;4(3):36-52. doi: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52.

Authors of the publication

Elvira R. Zvereva – Kazan State Power Engineering University.

Anastasiya O. Makarova – Kazan institute of biochemistry and biophysics of Kazan scientific center of the Russian academy of sciences.

Alexander N. Turanov – Kazan institute of biochemistry and biophysics of Kazan scientific center of the Russian academy of sciences.

Yulia V. Bakhtiyarova – Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University.

Nikolay P. Ilyin – Kazan State Power Engineering University.

Vladislav I. Korolev – Kazan State Power Engineering University.

Olga S. Zueva – Kazan State Power Engineering University.

Получено 28.02.2022г.

Отредактировано 09.03.2022г.

Принято 09.03.2022г.