



**SATBAYEV
UNIVERSITY**

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА**

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ

АН НИКИТА АНДРЕЕВИЧ

**«ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КАРАЖАНБАС» С
ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВИРОВАННЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ»**

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

по специальности 5В072100 – Химическая технологии органических веществ

Алматы 2020



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТБАЕВА

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И
БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Допущен к защите
Заведующий кафедрой ХиБИ
Д.х.н., проф.
_____ Г.Ж.Елигбаева
«__» _____ 2020 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ
«КАРАЖАНБАС» С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВИРОВАННЫХ СПЛАВОВ
АЛЮМИНИЯ»

по специальности 5В072100 – «Химическая технология органических
веществ»

Выполнил выпускник

Н. А. Ан

Научный руководитель

д.х.н., проф. Г.И. Бойко

Алматы 2020

РЕФЕРАТ

Дипломная работа состоит из 28 страниц, 5 рисунков, 10 таблиц, 45 источников.

Ключевые слова: сера, обессеривание, нефть, энергоаккумулирующие вещества, активированные сплавы алюминия, нефть «Каражанбас», сероорганические соединения

Цель дипломной работы: разработка и усовершенствование метода десульфуризации нефти «Каражанбас» с использованием композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества (ЭАВ) нового поколения на основе активированных сплавов алюминия.

Задачи работы: изучение методов обессеривания; разработка метода обессеривания сырой нефти с использованием ЭАВ на основе активированных сплавов алюминия; проведение сравнительного анализа эффективности разработанного метода с известными способами обессеривания.

Использованные методы и аппаратура: современные инструментальные методы анализа нефти: спектрометр марки X-RAY INNOV-X SYSTEMS, PANalytical Axios FAST, рентгеновский дифрактометр D8 Advance, Bruker AXS GmbH, установка для определения общей серы методом сжигания нефтепродукта в трубке ГОСТ1437-56, ротационный испаритель марки IKA RV 10 digital и др.

Полученные результаты работы и их практическое использование: Осуществлен структурно-групповой анализ нефти месторождения «Каражанбас» АО «КаражанбасМунай», разработан способ обессеривания сырой нефти с использованием композиционных составов, содержащих активированные сплавы алюминия, органические растворители.

Выявлено, что применением композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества на основе активированного сплава алюминия можно значительно снизить содержание серы в нефти.

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс 28 беттен, 5 бөлімнен, 10 суреттен, 45 дереккөзден тұрады.

Кілт сөздері: күкірт, күкіртсіздендіру, энергия жинақтауыш заттар, белсенді алюминий қорытпалары, “Қаражанбас” мұнайы, күкірт органикалық қосылыстар.

Дипломдық жұмыстың мақсаты: алюминийдің белсендірілген қорытпалары негізінде жаңа буындағы энергия жинақтауыш заттары (ЭЖЗ) бар композициялық құрамдарды пайдалана отырып, «Қаражанбас» мұнайдың десульфуризациялаудың жетілдірілген әдісін жасау.

Жұмыс міндеттері: күкіртсіздендірудің әдістерін зерттеу; шикі мұнайды белсендірілген алюминий қорытпалары негізінде ЭЖЗ қолдану арқылы күкіртсіздендіру әдісін жасау; өңделген әдіс пен бәріне мәлім күкіртсіздендірудің тәсілдер тиімділігіне салыстырмалы талдау жүргізу.

Қолданылған әдістер мен аппаратура: мұнайдың заманауи құрал талдау әдістеріндегі: спектрометрдің маркасы X-RAY INNOV-X SYSTEMS, PANalytical Axios FAST, рентгендік дифрактометр D8 Advance, Bruker AXS GmbH, мұнай өнімін түтіктің ішінде өртеу тәсілі арқылы жалпы күкіртті анықтау қондырғысы ГОСТ1437-56, ротациялық буландырғыш маркасы IKA RV 10 digital және т.б.

Алынған жұмыс нәтижелері және олардың практикалық қолданысы: АҚ «ҚаражанбасМұнай» кен орны «Қаражанбас» мұнайдың құрылымдық-топтық талдауы жүзеге асты, белсендірілген алюминий қорытпаларынан, органикалық еріткіштерден тұратын композициялық құрамдарды қолдану арқылы шикі мұнайдың күкіртсіздендіру тәсілі жетілдірілді.

Белсендірілген алюминий қорытпалары негізінде энергия жинақтауыш заттардан тұратын композициялық құрамдарды қолдану арқылы мұнайдағы күкірт құрамын едәуір төмендетуге болатындығы айқындалды.

ABSTRACT

Diploma work consists of 28 pages, 5 chapters, 10 tables, 45 sources.

Key words: sulfur, desulfurization, oil, energy accumulating substances, activated aluminum alloys, «Karazhanbas» oil, organosulfur compounds

The purpose of diploma work: the development and improvement of the «Karazhanbas» oil desulfurization method using composite compositions containing accumulating substances (EAS) of a new generation based on activated aluminum alloys.

Objectives of diploma work: the study methods for desulfurization; development of a method for the desulfurization of crude oil using EAS based on activated aluminum alloys; a comparative analysis of the effectiveness of the developed method with the known methods of desulfurization.

Used methods and equipment: modern instrumental methods of oil analysis: X-RAY INNOV-X SYSTEMS spectrometer, PANalytical Axios FAST, D8 Advance X-ray diffractometer, Bruker AXS GmbH, installation for determination of total sulfur by the method of burning oil in a tube GOST1437-56, rotary evaporator brand IKA RV 10 digital.

The results of the work and their practical using: A structural-group analysis of the oil of the «Karazhanbas» field of «KarazhanbasMunay» JSC was carried out, a method for the desulfurization of crude oil using composite compositions containing activated aluminum alloys, organic solvents was developed.

It was revealed that the use of composite compositions containing energy-storage substances based on an activated aluminum alloy can significantly reduce the sulfur content in oil.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Основная часть.	7
1.1 Серосодержащие соединения в сырой нефти	8
1.2 Способы обессеривания	9
1.2.1 Электромеханические способы	10
1.2.2 Каталитическая гидроочистка	11
1.2.3 Окислительное обессеривание в жидкой фазе	12
1.3 Использование серы в промышленности	12
2 Экспериментальная часть	13
2.1 Исходные вещества и растворители	13
2.2 Характеристика энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ)	13
2.2.1 Методика приготовления активированных сплавов алюминия Rau-85, Rau-92,5, Rau-97 и Rau-98,5.	14
2.3 Методы подготовки сырой нефти к обработке ЭАВ	16
2.4 Методика определения общей серы	16
2.4.1 Подготовка прибора и проведение опытов	17
3 Основные результаты	18
3.1 Физико - химические свойства нефти «Каражанбас»	18
3.2 Rau-85 – решение проблемы обессеривания	19
4 Охрана труда и техника безопасности	22
4.1 Пожарная безопасность	22
5 Раздел экологии	24
Заключение	25
Список использованной литературы	26

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность дипломной работы: в последние десятилетия проблема качества нефти приобрела наибольшую актуальность в связи с ужесточением требования к качеству нефти и нефтепродуктов, переходом к высоким экологическим требованиям. Сера в нефти – одна из наиболее известных нефтяных проблем, которые встречаются как в сырье, так и в окончательных продуктах, потому что количество серы твердо регламентируется государственными стандартами. Помимо всего прочего, серосодержащие соединения, являются необратимыми каталитическими ядами для многочисленных вторичных процессов нефтепереработки, при их влиянии отравление катализаторов приобретает непоправимый, необратимый характер. Следовательно, актуальность вопроса является решение данной проблемы – обессеривание товарных продуктов нефти [1].

Современного оценка состояния проблемы: большая часть нефтяных месторождений Казахстана, характеризуется большим содержанием в ней серы и сернистых соединений. Встречаются случаи, при первичной переработки нефти для различного её использования, содержание соединений серы не уменьшается и влекут за собой: снижение эксплуатационных и потребительских свойств, увеличивает коррозионную активность, являются ядами для вторичных процессов в нефтехимии, неприятный запах.

Существует множество технологических способов по десульфуризации нефти и его конечных продуктов, но в настоящее время данная проблема не решена до конца [2]. В дипломной работе был разработан уникальный метод, позволяющий провести десульфуризацию с высокой степенью обессеривания нефтяного сырья.

Основная задача дипломной работы: разработка нового и инновационного метода обессеривания сырой нефти с применением композиционных составов, которые содержат энергоаккумулирующие вещества новейшего поколения на основе активированных сплавов алюминия, а также органические растворители.

Цели дипломной работы: изучение известных методик обессеривания сырой нефти; разработка метода обессеривания с использованием ЭАВ, которые содержат активированные сплавы алюминия; сравнительный анализ эффективности выбранного способа с другими существующими методами обессеривания.

Объект дипломной работы: сырая нефть с месторождения «Каражанбас»: АО "КаражанбасМунай".

1 Основная часть

1.1 Серосодержащие соединения в сырой нефти

Наиболее часто встречаемая характеристика нефти — это наличие в ней серы. Основываясь на ГОСТ 51858-2002, содержание серы может составлять от сотых долей до 6% [1]. Нефть классифицируют на 3 основные группы, классификация идёт по количественному содержанию серы: высокосернистые, сернистые, малосернистые [2].

С увеличением температуры кипения, концентрация серосодержащих соединений по фракциям возрастает, иными словами по фракции идёт неравномерной распределение. Также стоит отметить, помимо известных примесей, которые содержатся в тяжелом остатке углеводородного сырья после нефтепереработки, сера в заметных количествах содержится в дистиллятах [3].

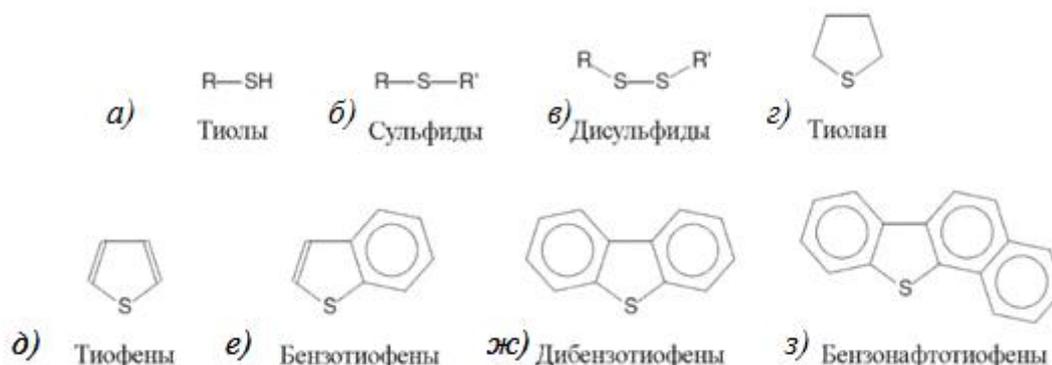
В сырой нефти и в нефтепродуктах элементарная сера и её соединения присутствует в виде формул (таблица 1):

Таблица 1 - Элементарная сера и её соединения в нефти [4].

№	Химическая формула	Название соединения
1	S	Сера элементарная
2	H ₂ S	Сероводород (газ)
3	R-SH	Меркаптановые соединения
4	R-S-R	Сульфиды
5	R-S-S-R	Дисульфиды
6	C ₄ H ₄ S	Тиофен и его гомологи
7		Сернистые высокомолекулярные соединения
8		Сложные соединения серы с азотом, кислородом и другими химическими элементами.

В исходном нефтяном сырье сернистые соединения содержатся в растворенном состоянии. Присутствие меркаптанов, и тиофенов в совокупном числе серы и ее производных достигает 15% [3-8].

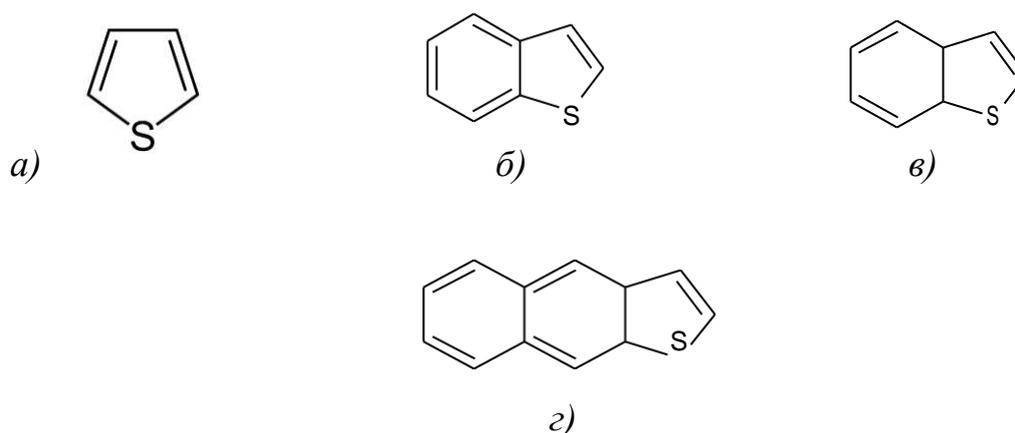
Сера в нефти нежелательный компонент. На рисунках 1 и 2 приведены основные структурные формулы сернистых соединений (ССС), содержащихся в углеводородном сырье и нефтепродуктах.



а) тиолы; б) сульфиды; в) дисульфиды; г) тиолан; д) тиофены; е) бензотиофены; ж) дибензотиофены; з) бензонафтоотиофены [3, 5-7]

Рисунок 1 - Соединения серы в нефти

Соединения полициклического строения ССС содержатся в дизельных и керосиновых фракциях, а также в простых масляных дистиллятах. Самыми распространенными высокомолекулярного ССС являются тиофен, бензотиофен, 2,3-дигидробензотиофен, нафтоотиофен [5].



а) тиофен; б) бензотиофен; в) 2,3-дигидробензотиофен; г) нафтоотиофен

Рисунок 2 - Ароматические ССС в углеводородном сырье

1.2 Способы обессеривания

Высокое содержание сернистых соединений в нефти, а также в глобальных запасах углеводородного сырья и постоянное увеличение числа потребления продуктов их переработки, создает одну из наиболее важных проблем при разработке новейших эффективных и экономически выгодных технологий переработки нефти [9].

Как говорилось ранее, в углеводородном сырье содержатся сернистые соединения. Самую большую угрозу представляют соединения серы – активные. К таким соединениям относятся сероокись углерода, меркаптановые, сероводор. Данные соединения снижают товарные свойства конечных продуктов, а именно наличием неприятного запаха, увеличивают коррозионную активность и самое главное являются ядами для вторичных процессов нефтехимии. На данный момент известно более двухсот различных сернистых соединений, которые удалось идентифицировать в нефти. Эти соединения преимущественно в составе нефти в виде сероводорода, сульфидов, меркаптанов, дисульфидов, элементной серы, циклов и их гомологов. При переработки нефти и использования нефтепродуктов, серосодержащие соединения приносят существенный вред, оказывая влияние на эксплуатационные свойства, а также вызывая нежелательные последствия: при горении сернистых соединений выделяются оксиды серы, в дальнейшем процесс гидратации влечет образование сернистой и серной кислоты, которые способствуют коррозии оборудования; при контакте серной кислоты и масла происходит образование смолистых продуктов, что приводит к нагару и износу двигателя; изнашивание оборудования и аппаратуры; регресс детонационной стойкости топлива; уменьшение срока службы катализатора, ведь соединения серы считаются необратимыми ядами; ускоренное закоксовывание катализатора; повышение токсичности [10].

При добычи природного газа из месторождений для снабжения потребителя, которая осуществляется магистральными путями, в различных соотношениях содержатся соединения серы. Если не снизить их содержание, то агрессивные соединения разрушат трубопровод, а также приведут в непригодность аппаратное оформление. Более того при сгорании загрязненного серой голубого топлива, выделяются в большом количестве токсины. Для того чтобы избежать негативных последствий, производится аминовая очистка газа от сероводорода. Другими словами, технология заключается в устранение сероводорода, выполняемая совместно с газом при сепарации. Способ самый недорогой и простой, отделения вредных компонентов от полезного горючего ископаемого [11].

Существуют способы очистки от серы и сернистых соединениях, которые показаны в таблице 2.

Таблица 2 - Классифицирование способов очистки нефти от серы

Способы обессеривания	Методы
Разрушение сераорганических соединений:	Адсорбционно-каталитическое
	Десульфирование в присутствии адсорбентов и катализаторов; С помощью микроорганизмов;
Избирательного извлечения органических соединений серы:	Экстракционные методы;
	Способы окислительного десульфирования.

Чтобы получить нефтепродукт наивысшего качества, на начальных этапах предусматривается удаление и извлечение нежелательных соединений. Нежелательные компоненты при производстве топлива или химических продуктов — это высокое содержание сернистых соединений, высокозастывающие парафины и ароматические углеводороды. Основная задача обессеривания — это максимальное уменьшение выделения в атмосферу оксидов серы, которые образуются при горении. Уменьшение наносимого вреда на процессы переработки сырой нефти в товарную продукцию: отравление, закоксованность катализатора. В общем удалению сернистых соединений улучшает свойства получаемых продуктов [12].

Один из наиболее распространенных процессов удаления серы в промышленности — это каталитическое гидрооблагораживание, осуществляется разрушение сераорганических связей, в ходе которого образуются углеводороды и сероводород [13]. Однако вероятность гидрооблагораживания достигла своего максимума для получения нефти с содержанием серы до 0,001 масс. % и минимальное значение посредством данной методики становится не выгодно экономически [15].

Литературные данные [12-15] показывает, что среди всех методов, существуют наиболее популярные для процесса обессеривания: электромеханические, окисление с использованием растворителей, экстракция, каталитические методы, как биодесульфуризация и гидродесульфурация [14].

Самые явные недостатки данных методов: низкий коэффициент использования сырья, нерентабельность при реализации для крупнотоннажных производств, минимальная производительность [15].

1.2.1 Электромеханические способы

Существуют разного рода электромеханические способы десульфуризации нефти. Применение ультразвука один из таких способов. Другими словами, происходит воздействие на объект гидродинамических сил кавитации. Процесс, происходящий в вакууме с быстрым образованием и последующим схлопыванием пузырьков в потоке жидкости, называется кавитацией [16]. Литературный обзор даёт представление о том, как ультразвуковые колебания действуют на физико-химический и каталитический процесс, в котором идёт ускорение тепло — и массообменных процессов в кавитационной области [17].

Существуют способы гидродинамической кавитации с применением электромеханического преобразователя для создания магнитного поля. Основная суть работы заключается во влиянии «электромеханического преобразователя со вторичной дискретной частью» создавать в исследуемом образце поля, а именно кавитационное и ударное, через движение ферромагнитного элемента под влиянием внешнего магнитного поля [18]. Действие магнитного поля на ферромагнитные элементы ускоряет процессы: трения и соударения частиц, магнитострикция, повышение температуры,

электролиз, кавитационные процессы. Также создаётся акустическая волна, которая возникает под влиянием магнитострикции [19]. Выявлено, что образуется эмульсия, за счёт деструкции молекулярных связей углерод-сера. Основную энергию для данного процесса получают при схлопывании кавитационных пузырьков и её хватает для процесса деструкции [20,21].

Значимый недостаток в данном процессе – это воздействие, которое оказывается неравномерно на обрабатываемое сырьё [22]. Данная технология больше приветствуется для мини-заводов, причина объясняется тем, что оборудование и само оформление не дорогостоящие по сравнению с традиционными способами дисульфуризации.

1.2.2 Каталитическая гидроочистка

Процесс каталитической гидроочистки заключается в том, что сернистые соединения извлекаются из нефти путём молекулярного присоединения к водороду. На промежуточной стадии одна из главных задач удалить сероводород из сырья, после преобразовывать его в водород и серу.

Гидродесульфурация является одним из каталитических процессов десульфурации, который направлен на превращение органических соединений серы в H_2S с использованием H_2 в качестве реагента в присутствии металлических катализаторов, работающие при высокой температуре и давлении. Полученный сероводород затем удаляется из системы [23]. Однако процесс ГДС нуждается в большем количестве H_2 , поэтому себестоимость производства значительно возрастет [24].

Также существуют методы «мягкого» избирательного обессеривания – биодесульфуризации [25], в результате которых выполняется выборочное исключение сернистых соединений. По принципу ферментативного катализа для реализации конкретных в результате реакции расщепления связей C-S, осуществляемой микробиологической флорой, сульфиды в сырой нефти можно превратить в элементарную серу, которую можно удалить. В процессе десульфурации, серосодержащие загрязнители превращаются в сульфиды и H_2S путем биологического восстановления, и элементарная сера может быть удалена посредством процесса биологического окисления. Обычно используют фотосинтетические бактерии и бесцветные серные бактерии в процессе БДС, и сырая нефть должна оставаться несколько дней в обрабатываемой системе [26].

Перечисленные способы десульфуризации [23-26], не охватывают все известные технические решения, к тому же данные процессы не очень эффективны.

1.2.3 Окислительное обессеривание в жидкой фазе

В последнее время одним из результативных методов очистки нефти от содержания серы и её соединений – окислительное обессеривание в жидкой фазе [27]. Известные окислительные методы дают возможность очищать не

только нефтяные фракции, но и дистилляты. Самый распространенный в применении растворитель пероксид (H_2O_2). Его комбинация с соединениями переходных металлов, предоставляет возможность достичь цели повышения его окислительной способности. В дальнейшем продукты окисления выделяются такими способами: экстрагирование полярными растворителями, очисткой в колонне, которая заполнена оксидом алюминия или силикагелем. К сожалению, универсального и целостного способа, полного очищения от меркаптановой или сульфидной серы, в настоящее время полностью не исследована [28].

Поэтому первоочередной задачей в наши дни, принимается факт создания новых технологий сероочистки, характеризующихся:

- 1) наименьшей степенью вредоносного влияния на окружающую среду;
- 2) усовершенствованием экономических показателей;
- 3) отсутствием негативного воздействия на другие характеристики сырья [29].

1.3 Использование серы в промышленности

Крупнотоннажное использование серы – материалы для работ в строительстве, которые используются в асфальто-бетонных смесях, эти же смеси на серно-битумном основании, составы для бетонных смесей, серобетон [30].

Другой сектор использования серы и серной кислоты - это агрохимия, около 90% - ресурсы для изготовления средств защиты растений – фунгициды, гербициды, инсектициды и прочие. Согласно различным оценкам обширный рынок средств агрохимии составляет от 2,8 до 3,4 млн. тонн. Данный сектор считается малотоннажным, так как изготовление средств разделено на 10 производителей на каждую независимую страну. Соединения серы используются в различных отраслях нефтедобычи и нефтехимии с целью буровых и нефтяных разбавления растворов. Помимо всего прочего, нашли применение при производстве смазочных веществ для аппаратурного оформления сверхвысокого давления, антидетонаторов. Примерно 90% производимой в мире серы применяется в глобальном производстве серной кислоты, остальное – используется для производства серных солей. Основной продукт в данной сфере производится из сырья нефтеперерабатывающих заводов посредством выделения серы из газов и цветной металлургии [31].

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и растворители

Бензол – жидкость без цвета со специфическим запахом; кипит при температуре $80,1^{\circ}\text{C}$, плотность $0,8791\text{ г/см}^3$ при 20°C . В воде не растворяется и относится к токсичным веществам. При горении бензола выделяется коптящее пламя. Имеет свойство образовывать с воздухом взрывоопасное соединение [32].

Гексан, в основном, представляет собой бесцветную жидкость, $t_{пл} 139.54^{\circ}\text{F} (-95,3^{\circ}\text{C})$, $t_{кип} 154.04^{\circ}\text{F} (67,8^{\circ}\text{C})$. Молекулярная масса 86.18 (г/моль) . Гексан является неполярным растворителем, что означает, что он нерастворим в воде [33].

Уайт Спирит или официальное название Нефрас С4-155/200, использовали без дополнительной очистки. Его плотность при 20°C составляет $0,795\text{ г/см}^3$, $t_{кип} - 165^{\circ}\text{C}$, содержание серы не превышает $0,025\%$. По ГОСТу 3134-78 массовая доля ароматики не превышает 16% [34].

Растворитель 646 - смесь, состоящая из толуола (50%), этанола (15%), бутанола (10%), ацетона (7%), этилцеллозалив (моноэтиловый эфир этиленгликоля, 8%), $t_{кип} - 59^{\circ}\text{C}$, плотность - $0,87\text{ г/см}^3$ [35].

Этанол - простой спирт, его формула $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. $t_{кип} - 78,4^{\circ}\text{C}$, плотность составляет $0,7893\text{ г/см}^3$ [36].

После проведенных практических экспериментов, было принято решение об использовании смеси органических растворителей, состоящих из растворителя 646, гексана.

Сырьем служит сырая нефть месторождения «Каражанбас» АО «КаражанбасМунай» с содержанием серы $2,2\%$, плотность нефти $939-944\text{ кг/м}^3$.

2.2 Характеристика энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ)

Для обессеривания нефти использовали ЭАВ нового поколения на основе активированных сплавов алюминия.

Данные вещества «энергоаккумулирующие» – это многократно регенерируемые и восстанавливаемые из природных оксидов, которые в определенных условиях отдают аккумулированную в них энергию.

В качестве таких энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ) в первую очередь принято рассматривать такие вещества, как алюминий, кремний, сплавы на их основе [38]. ЭАВ позволяют получить водород из воды. Способ обладает несомненными достоинствами в отношении безопасности.

Объемная энергоемкость ЭАВ при хранении водорода выше, чем при хранении его в баллонах в жидком или газообразном состоянии. Анализ показывает, что энергоемкость ЭАВ алюминия и кремния намного выше. Энергоемкость (объемная) ЭАВ в реакциях с водой, составляет $82,86 \cdot 10^3\text{ кДж/л}$ и $71,42 \cdot 10^3\text{ кДж/л}$ соответственно. По этой причине, наиболее значительные вещества, ещё одна причина их использования, распространенность в природе:

кремния содержится 16,7% в земной коре, а алюминия 5,5% от общего числа элементов. В настоящее время, наблюдается рост цены на нефть, но получаемый алюминий методом электролиза считается недорогим. Также стоит учесть, что идёт образование стеклофаза SiO_2 при сжигании кремния, стеклофаза трудно поддаётся измельчению и восстановлению. Именно по этим причинам выгодно применять в качестве ЭАВ [39].

2.2.1 Методика приготовления активированных сплавов алюминия Rau-85, Rau-92,5, Rau-97 и Rau-98,5.

Энергеоаккумулирующие вещества применяются в водородной энергетике, они решают ряд проблем и являются альтернативным источником для получения водорода.

В данной работе ЭАВ на основе активированного сплава алюминия были использованы для обессеривания сырой нефти.

В алундовом тигле алюминий плавил в атмосфере инертного газа данный процесс проводился в муфельной печи при температуре 900°C. В расплавленный алюминий добавляли сплавы-активаторы индий, галлий, олово в нужном количестве, перемешивали расплав кварцевым стержнем, Полученный расплав для быстрого охлаждения переливали в специальные формы. Полученные слитки проходили дробление в щековой дробилке с шириной разгрузочной щели от 1 до 5 мм. Полученные порошки для предотвращения окисления, упаковывали в полиэтиленовые емкости с герметично закручивающимися крышками, хранятся в аргонной среде.

Содержание металлов-активаторов в активированных сплавах алюминия и их компонентный состав представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Содержание металлов - активаторов в активированных сплавах алюминия и их компонентный состав

Марка сплава	Содержание металлов, %					
	Al	Ga	In	Sn	Сплав Розе	Сплав Вуда
Rau-98,5	98,5	0,5	0,5	0,5		
Rau-97	97	1	1	1	-	-
Rau-92,5	92,5	2,5	2,5	2,5	-	-
Rau-91	91	3	3	3	-	-
Rau-85	85	5	5	5	-	-
Al:сплав Розе(90:10)	90	-	-	-	10	-
Al:сплав Вуда(90:10)	90	-	-	-	-	10

2.3 Методы подготовки сырой нефти к обработке ЭАВ

Подготовительный этап работы с сырой нефтью осуществляется:

- 1) добавлением растворителей и воды в смесь в определенном соотношении;
- 2) нагревание смеси с использованием магнитной мешалки и обратного холодильника;
- 3) фильтрация от механических примесей;
- 4) разделение нефтяной и водных фаз с помощью разделительной воронки;
- 5) анализ водной и нефтяной части на наличие серы.

2.4 Методика определения общей серы

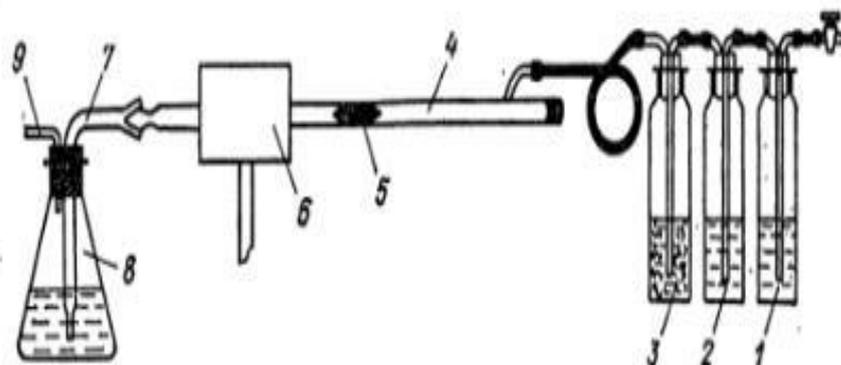
Содержание «общей серы» в сырой нефти определяли по ГОСТ1437-56 методом сжигания в кварцевой трубке. Метод рекомендуется для анализа нефти, масел и остаточных нефтепродуктов [40].

Прибор для сжигания навески нефтепродукта собирается по схеме (рисунок 4), самое главное герметичность системы, чтобы кварцевая трубка не пропускала воздух.

2.4.1 Подготовка прибора и проведение опытов

Промывные небольшие стеклянные сосуды с горлышком 1-3 используются в качестве очистки воздуха, применяют марганцевокислый калия раствор, сорока процентный раствор NaOH и гигроскопическую вату. Для измерения скорости просасывания воздуха используют ареометр, который подсоединение в систему вакуума. Для сборки рабочего абсорбера 8 в него добавляют дистиллированную воду объёмом 150мл, перекись водорода 5мл и раствор серной кислоты 7мл 0,02 н., данные действия проводятся перед сжиганием образца в трубке. Следующим шагом служит подключение к водоструйному насосу, который идёт от промывной склянки 1. Перед началом опыта стоит проверить на проницаемость системы, чтобы не наблюдалось «пробулькивание» в промывных сосудах и в абсорбере. Для измерения температуры используют по ГОСТ3044 термоэлектрический преобразователь (термопара), данный прибор способен измерить температуру до 1500°C. Финальным шагом служит включение печи и размещение термопары в середине печи. [41].

Схема установки для определения содержания серы, процесса сжигания образца в трубке изображен на рисунке 3.

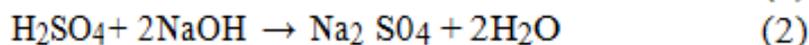


1-промывной сосуд с раствором KMnO_4 , 2-промывной сосуд с NaOH 40%-ным раствором, 3-промывной сосуд с ватой, 4-трубка из кварца, 5-лодочка, куда ставится навеска, 6-печь, 7-соединительное кварцевое колено, 8-абсорбер, 9-место соединения вакуумного насоса с абсорбером

Рисунок 3 - Схема установки для определения содержания серы процесса сжигания в трубке

При температуре максимум 950°C происходит сжигание навески нефти/нефтепродукта. Механизм процесса проходит в два этапа: с помощью перекиси водорода происходит захватывание оксидов серы, за счёт чего увеличивается объём серной кислоты.

Процесс протекает по следующим реакциям:



Улавливающим реагентом или так называемой ловушкой, служит раствор перекиси водорода с серной кислотой. Следом идёт титрование, которое проводят раствором натрия 0,02 н.

Индикатором, в соотношении 1:1, является смесь спиртового раствора 0,2%-ного метилового красного с спиртовым раствором 0,1 %-ным метилового синего.

Лабораторная установка определения процентного содержания серы выглядит следующим образом и указана на рисунке 4.



а) сосуды для очистки воздуха; б) лабораторная установка для определения общей серы в нефтепродуктах методом сжигания в трубке

Рисунок 4 - Установка для определения общей серы в нефтепродуктах

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Физико - химические свойства нефти «Каражанбас»

Каждое месторождение имеет индивидуальные методы подготовки той или иной нефти. Предпринимаются методы, которые позволяют комплексно решать проблемы на месторождении.

Выбор наиболее эффективного метода переработки нефти определяется в основном их физико - химическим составом и свойствами. Нефть месторождения Каражанбас выбрана в качестве объекта исследования. Данное месторождение расположено в Мангистауской област, на полуострове под знаванием Бузачи. Впервые данное месторождение было открыто в 1974. Основные характеристики: содержание серы не превышает 2,2%, плотность составляет 939-944 кг/м³.

АО "Каражанбасмунай" (офис в г. Актау) занимается разработкой данного месторождения. Запасы данного месторождения оцениваются в семьдесят миллионов тонн и славится тем, что в ней содержатся ценные металлы. Главные акционеры, компания СІТІС и «КазМунайГаз» нефтяная компания разведки и добычи [37]. Основные свойства проб водонефтяных эмульсий месторождения Каражанбас приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Свойства водонефтяных эмульсий месторождения Каражанбас

Показатель	Проба			
	27/9	3/9	3/2	3/15
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,946	0,940	0,970	0,981
Объемное содержание воды, %	8,36	9,65	9,64	14,89
Содержание механических примесей, %	3,40	2,73	1,60	2,74
Содержание нефтяной части, %	88,24	87,62	88,76	82,37

Основным компонентом нефти месторождения «Каражанбас» являются асфальтены. Методом рентгенофазового анализа, удалось определить, из водонефтяных эмульсии, содержание металлов и неметаллов в асфальтенах.

Структурно-групповой состав сырой и товарной нефти Каражанбас, представлен в таблице 6. Данные анализы, предоставили возможность увидеть, что содержание смол нефти высокое, в то время как содержание парафинов низкое.

Таблица 6 - Состав сырой и товарной нефти месторождения Каражанбас

Образец нефти	вода	Парафины	асфальтены	Смолы
Сырая	3,38	0,800	6,11	26,32
Товарная	0,17	0,302	4,88	24,5

Содержание элементов в нефти месторождения «Каражанбас» показан в таблице 7. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа (на спектрометре X-RAY INNOV SYSTEMS). Дало понятие того, что в нефти содержатся не только углеводороды, но и металлы. Значительное количество серы 2,822% и 1,883 % соответственно в сырой и товарной нефти.

Таблица 7 - Содержание элементов в товарной и сырой нефти Каражанбас

Образец	Содержание элементов, %												
	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	V	Cr	Fe	Ni	Cu	Ba
Товарная нефть	0,015	0,033	0,007	1,883	0,109	0,013	0,019	0,019	0,012	0,042	0,008	0,001	
Сырая нефть	8,489	6,565	0,245	2,822	0,244	0,372	1,949	0,018	0,011	4,931	0,016	0,019	1,511

Рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре X-RAY INNOV SYSTEMS).

3.2 Rau-85 – решение проблемы обессеривания.

Десульфуризацию нефти месторождения «Каражанбас» проводили термогазохимическим обработкой (ТГХО) композиционными составами, содержащими ЭАВ в смеси органических растворителей.

Обработку нефти термогазохимическим воздействием осуществляли при температуре 75-80°C в течение 60 минут.

В сырую предварительно нагретую нефть, добавляли смесь растворителей бензола и гексана в соотношении 1:10 по массе (г), после чего добавляли 100 мл кипяченой дистиллированной воды и ЭАВ.

Реакция ЭАВ с водой протекает с тепло- и газовой выделением, а также образованием твердого продукта (гидроксида алюминия). По окончании реакции, о которой судят по прекращению выделения водорода, реакционную смесь фильтровали от механических примесей. Фильтрат в делительной воронке разделяли на водную и нефтяную фазу. Серосодержащие соединения растворялись в смеси органических растворителей, а металлы осаждались на поверхности гидроксидов алюминия, образующихся при взаимодействии ЭАВ с водой.

Использовали рентгенофазовый анализ на приборе D8 Advance (Bruker, излучение Cu Ka) после термогазохимической обработки. Предоставило возможность определить содержания серы и металлов в нефти «Каражанбас». С помощью программного обеспечения EVA удалось произвести обработку

данных дифрактограммы и расчет межплоскостных расстояний. Также с помощью программного обеспечения Search / Match с использованием порошковой дифрактометрической базы осуществлялся поиск образцов и фазовый поиск [42]. Результаты анализа элементного состава нефти после обработки Rau-85 представлены в таблице 8.

Таблица 8-Содержание элементов в составе нефти после обработки Rau-85

Сырье	Содержание элементов, %									
	V	Ni	Na	Si	Ca	Cr	Fe	Zn	O	S
Нефть Каражанбас	0,002	0,001	0,012	0,004	0,053	0,008	0,019	0,001	31,075	1,6

На основании анализа данных таблицы 8 был сделан вывод о том, что после термогазохимической обработки композиционными составами, содержащими активированные сплавы алюминия Rau-85 в образце нефти в содержание серы, уменьшилось в нефти с 2,47% до 1,6%,

В процессе реакции с водой ЭАВ образуются гидроксиды алюминия (бемит, псевдобемит, байерит), поэтому рентгенофазовый анализ выявил большое количество кислорода, металлы ванадий и никель практически не были обнаружены. По-видимому, в процессе обработки нефти реагентом Rau-85 происходит разрушение металлопорфириновых структур и извлечение цветных металлов растворителем.

Для оптимизации условий обессеривания нефти месторождения Каражанбас реагентом Rau-85, варьировали расход реагента, соотношение сырье:растворитель и количество воды. Контроль содержания серы в пробах нефти осуществляли на лабораторной установке для определения общей серы в нефтепродуктах методом сжигания в трубке (ГОСТ1437-56). Результаты по оптимизации условий десульфуризации представлены в таблице9 и на рисунке 5.

Таблица 9 - Результаты по десульфуризации нефти месторождения Каражанбас композиционными составами, содержащими реагент Rau-85

№	Растворители:	ЭАВ	Соотношение сырье:раств.	Кол-во Rau-85,г	% Содерж. серы после обр.	% Содерж. серы в исх.	Степень обесс,%
1	Бензол+Гексан	Rau-85	1:10	0.6	0,444	2,47	82
2		Rau	1:50	0.6	0,328	2,47	86,7

Продолжение таблицы 10

№	Растворители:	ЭАВ	Соотношение сырьё:раств.	Кол-во Rau-85,г	% Содерж. серы после обр.	% Содерж. серы в исх.	Степень обесс.,%
3		Rau	1:10	0.3	1,776	2,47	67,3

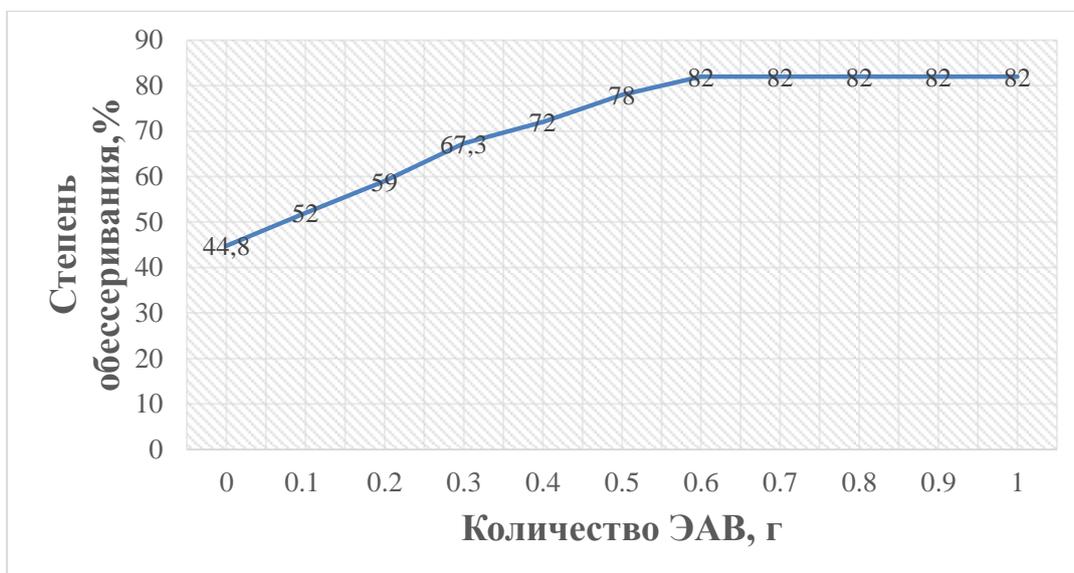


Рисунок 5 - Зависимость степени обессеривания нефти месторождения Каражанбас от расхода ЭАВ

Из таблицы 9 и рисунка 5 можно заметить, что с увеличением расхода ЭАВ, степень десульфуризации растет, и достигает максимального значения 82% при расходе Rau-85 - 0,6 г и соотношении сырьё: растворитель =1:10, сырьё:вода=1:100. Изменение соотношения сырья к растворителю 1:50 позволило увеличить степень обессеривания до 86,7%(таблица 5).

Отсюда можно сделать вывод, что использование композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества на основе активированного сплава алюминия, позволяет значительно снизить содержание серы и цветных металлов в нефти.

4 Охрана труда и техника безопасности

В статье 179-190 Трудового кодекса Республики Казахстан указаны основные требования в сфере охраны и безопасности труда. Трудовой кодекс РК не единственный документ, регулирующий труд. Существует множество нормативно-правовых актов [43].

На каждом предприятии первостепенной задачей ставится защита и создания безопасности, трудящихся на месте работы, данные правила регулируются законом РК на местном, а также на региональном уровне. Создание благоприятных условий труда являются неотъемлемой задачей для работодателя. Все профилактические и организационные работы проводятся под строгим контролем работодателя. Организация рабочего места должна носить рациональную и удобную планировку, с учётом всех нюансов.

Здоровье работников и сохранение их жизни на рабочем месте, строго защищены нормативными правовыми актами Республики Казахстан по Охране и безопасности труда. Потому что условия труда сильно влияют на состояние человека. Комфортные условия труда учитывают не только состояние работника во время работы, но и создания благоприятного условия во время перерыва. Иными словами, по трудовому кодексу условия труда должны быть, безопасными, условия должны быть максимально комфортными для проделывания определенной работы, то есть создать комфортный температурный режим, влажность воздуха, вентиляция воздуха и др.

Одним из наиболее явных фактов считается утверждение, что безопасных и безвредных производств не существует. Поэтому основная цель охраны труда — это уменьшить к минимуму и предотвратить производственных конфузов и ситуации, связанные с отравлением, травматизмом. Другими словами, снизить риск получения травм [44].

Данная научная работа была выполнена в нефтехимической лаборатории «УНАТ», в лаборатории соблюдаются все правила безопасности и учитывается все по ГОСТ нормативным документам.

4.1 Пожарная безопасность

Стандарты безопасности соблюдаются по ГОСТ 12.1.004-91.

При выполнении работы, главная обязанность сотрудников соблюдать технику безопасности. Пожарная безопасность – возможность предотвратить источник пожара и его дальнейшее развитие, а также каким образом он воздействует на работников и на имущество предприятия. Защита от пожара – самая важная обязанность каждого сотрудника и работодателя. Поэтому важно проводить организационно-технические мероприятия. Данная проблема может затронуть и научную лабораторию: работа со взрывоопасными веществами, электрическое оборудования и другие немаловажные факторы [43].

По этим причинам, в лаборатории должны присутствовать все средства пожаротушения и предотвращения очага возгорания. Непосредственно должны

присутствовать сухой песок, асбестовое волокно, огнетушители разного типа. В таблице 10 указано, какую первую помощь нужно оказывать при ожогах до прибытия медицинской помощи.[44]

Таблица 10 - Оказание помощи при термическом и химическом ожоге

Ожоги	Первая помощь
<p>Термические:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Первой степени (краснота) 2. Второй степени (пузыри) 3. Третьей степени (разрушение тканей) 	<p>Обожженное место присыпать двууглекислым натрием, крахмалом или тальком. Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторять смачивание. Обработать 3 - 5 %-ным раствором марганцовокислого калия, соды или 5 %-ным раствором танина. Смачивание этиловым спиртом. Покрыть рану стерильной повязкой, срочно вызвать врача.</p>
<p>Химические:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Кислотами, хлороформом 2. Щелочами 3. Бромом 4. Ожоги глаз 	<p>Промыть ожог большим количеством воды, затем 5 %-ным раствором бикарбоната натрия или 2 %-ным раствором соды. Промыть обильно водой, затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты. Быстро смыть несколькими порциями этилового спирта, смазать пораженное место мазью от ожогов. Промыть глаза большим количеством проточной воды. При ожоге кислотами промывание производить 3 %-ным раствором бикарбоната натрия, при ожоге щелочами - 2 %-ным раствором борной кислоты.</p>

5 Раздел экологии

Наука, которая занимается изучением взаимодействия организмов с окружающей средой называется экология. Экологические проблемы с каждым годом становятся все более актуальным вопросом для ряда государств. Постоянный конфликт между человеком и природой достигает критической точки, что приведёт к неблагоприятным последствиям существования на планете. Поэтому вопрос экологии очень важен. Также нужно отметить быстрый технологический рост человечества, постоянные выбросы и вред в большом количестве, воспроизводит разного вида промышленность. По настоящему безвредных производств не существует, но ряд предприятия стараются снизить данные выбросы и всё больше заводов переходят на «зеленое» производство [45].

Существует разновидность загрязнения окружающей среды, к ним можно отнести:

1. Шумовое загрязнение, характеризуется раздражающим шумом антропогенного характера.
2. Радиоактивное загрязнение – загрязнение окружающей среды природными или синтетическими химическими элементами.
3. Биологическое загрязнение, вызванное отдельными видами микроорганизмов, сильно влияющие на экосистему.
4. Химическое загрязнение, которое поражает не только воздух, но и почву и воду токсичными химическими элементами.
5. Физическое загрязнение, характеризуется отклонением от установленной нормы температурных, световых, электромагнитных и др. параметров.

Это не весь список загрязнителей, которые в той или иной степени оказывают влияние на окружающую среду, но под строгим контролем государства и создание альтернативных технологий, позволят к свести минимуму процент загрязнения [45].

Если данный вопрос рассмотреть с точки зрения нефтеперерабатывающего завода, то для решения ряда проблем используются различные технологий. Используются: очистка газов от сероводорода с последующим выделением элементарной серы; физико-химические процессы для очистка сточных вод; рациональное использование воды и тепла с учетом рециркуляции процесса; газоанализаторы и противогазы для индивидуальной защиты каждого работника [45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам дипломного исследования:

Осуществлен структурно-групповой анализ нефти месторождения «Каражанбас» АО «КаражанбасМунай», разработан способ обессеривания сырой нефти с использованием композиционных составов, содержащих активированные сплавы алюминия, органические растворители и воду.

Выявлено, что применением композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества на основе активированного сплава алюминия Rau-85 можно значительно снизить содержание серы в нефти. Содержание серы снижается с 2,47% до 0,332%, степень обессеривания достигает 86,7%, , при соотношении сырье:растворитель 1:50 и сырье:вода =1:100 , расход реагента Rau-85 - 0,6г.

Методом рентгенофазового анализа определено содержание серы в образцах сырой и товарной нефти до и после обработки композиционными составами, содержащими активированный сплав алюминия Rau-85 В пробах нефти содержание серы снижается в 3,5 раза.

Полнота решений поставленных задач:

Поставленные цель и задачи были выполнены, в данном исследовании проводилось изучение известных методов десульфуризации нефти и нефтепродуктов, на основании анализа литературных данных, предложен способ обессеривания с использованием новых композиционных составов, содержащих ЭАВ на основе активированных сплавов алюминия, проведена оценка эффективности данного метода .

Конкретные рекомендации по изученному объекту исследования:

Сера является нежелательным элементом в нефти, которая ухудшает не только качество товарной нефти. Используя методы десульфуризации новыми композиционными составами содержащих ЭАВ, наблюдается тенденция снижения содержания серы в нефти. Одновременно с этим можно было бы решить такие проблемы как деметаллизация нефти «Каражанбас», а также с утилизацией и использованием полученной серы для других промышленных отраслей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Харлампида Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Соросовский Образовательный журнал. - 2000. - Т. 6, № 7. - С. 42 – 46.
- 2 Сираева И.Н. Особенности переработки сернистых нефтей // Нефтегазовое дело. – 2011. – №5. – С. 318–322.
- 3 Основы химии нефти. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. / Учебное пособие, Изд-во УГНТУ - Уфа, 2002. - 109 с.
- 4 Ляпина Н. К. Сероорганические соединения нефтей, газоконденсатов и перспектива их использования // В кн.: Нефть и газ на старте XXI века. Сборник докладов.- М.: Химия, 2001.- С. 233.
- 5 Эйгенсон А.С. // Сб. Проблемы переработки высокосернистых нефтей. Издво ЦНИИТЭнефтехим, 1966. С. 59.
- 6 Оболенцев Р.Д. и др. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Уфа: М.: Гостоптехиздат, 1958–1968 г. Т.1-9.
- 7 Сигэру Оаэ. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975. 512с.
- 8 Леффлер У.Л. Переработка нефти. — М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2004. - С. 158. - 466 с. - ISBN 5-901028-05-8.
- 9 Шарипов А.Х. Получение сероорганических соединений из природного углеводородного сырья (обзор) // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 1. С. 3–10
- 10 Розенберг А.Я. Сб. Проблемы переработки высокосернистых нефтей. Изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1966. С. 21.
- 11 Кужаева А. А., Берлинский И. В. (Российская Федерация). Способы окислительного обессеривания нефтепродуктов, 2016. С 1-2.
12. Сираев И. Н. Нефтегазовое дело, 2011. №. 5. С. 318-322.
- 13 Ali M .F., Al-Malki A., El-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddigiu M. N. Fuel, 2006. Vol. 85. № 10- 11. pp. 1354-1363.
- 14 Вадецкий Ю.В. Нефтегазовая энциклопедия в 3-х томах. — Москва: Московское отделение «Нефть и газ» МАИ, 2004. — Т. 3. — С. 73. — 308 с.
- 15 Кривцов Е. Б., Головкин А. К. Нефтепереработка и нефтехимия, 2011. №1. С. 3-7.
- 16 Лавриенко, О.В. Моделирование механо-физикохимических эффектов в процессе схлопывания кавитационных полостей / О.В. Лавриенко, Е.И. Савина, Г.В. Леонов // ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (АлтГТУ). Барнаул. - 2007. - № 3. - С. 59-63.
- 17 Kuimov D.N., MinkinM.S. The electromechanical converter in the systems of desulfurisation of crude oil // МАТЕС Web of Conferences 132, 03016 (2017).
- 18 Логвиненко, Д.Д. Особенности взвешенного во вращающемся электромагнитном поле слоя ферромагнитных частиц / Д.Д. Логвиненко // Труды НИИ эмальхиммаш. Выпуск 1. Полтава. - 1971. - С. 212-218.
- 19 Минкин, М.С. Электромеханическая активация нефти и нефтяных остатков в аппаратах вихревого слоя / М.С. Минкин, Д.Н. Куимов, М.Н.

Кулинич // В сборнике: Динамика технических систем Сборник трудов XII международной научно-технической конференции. - 2016. - С. 392-396.

21 Иваницкий, Г.К. Численное моделирование поведения пузырькового кластера в процессах гидродинамической кавитации / Г.К. Иваницкий // Сборник научных статей Современная наука. – № 2 (7). – С. 52-58.

22 Нуруллаев, В.Х. Условия образования кавитационных зон и их действия на физико-химические характеристики нефтей // Транспорт и хранение нефтепродуктов. - 2017. - № 1. - С.38-42.

24 Gopakumar, S.Th. Bio-oil Production through Fast Pyrolysis and Upgrading to «Green» Transportation Fuels // Auburn University, Alabama. – 2012. –196 p.

25 Electrochemical studies of the oxidation of sterically hindered pyrroles and thiophenes / P. Audebert, L. Guard, An M. Nguyen Dinh et al // Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996. – Vol. 407. – P. 169–173.

26 Qian Bozhang, Wu Hong. Petroleum biodesulfurization and its application prospect[J]. Petroleum Refinery Engineering, 1999, 29(8): 26-31 (in Chinese).

27 Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья. // Росс. Хим. Журнал. - 2008. - Т.LII. - С. 32-40.

28 Torres-Garcia, E. et al. Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxy-metallate complexes of WO_x-ZrO_2 : Thermochemical, structural and reactivity indexes analyses // Journal of Catalysis. – 2011. – V. 282. – № 1-2. – P. 201-208.

29 Ali M .F., Al-Malki A., El-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddigiu M. N. Fuel, 2006. Vol. 85. № 10-11. pp. 1354-1363.

32 Egon Wiberg; Nils Wiberg (2001). Inorganic Chemistry. Academic Press. pp. 513–. ISBN 978-0-12-352651-9.

33 А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. — М.: Издательство, 1958.

34 Энциклопедический словарь юного химика / Сост. В. А. Крицман, В. В. Станцо. — Педагогика. — М., 1982. — 368 с.

35 ГОСТ 18188-72 – Растворители марок 645, 646, 647, 648 для лакокрасочных материалов. Технические условия (с Изменениями N 3-7).

36 Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.

37 Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968 - 328 с.

38 Woodall J.M. The Science and Technology of Aluminum-Gallium Alloys as a Material for Hydrogen Storage, Transport and Splitting of Water. Keynote Address, ECHI-2 Conference, April 12, 2007, Purdue University.

39 Reaction of Aluminum with Water to Produce Hydrogen. A Study of Issues Related to the Use of Aluminum for On-Board Vehicular Hydrogen Storage. – U.S. Department of Energy. Version 1.0 – 2008. pp. 26.

40 Ma C., Zhou A., Song C. Catal. Today, 2007. Vol. 123. № 1-4, pp. 276-284.

Список ссылок в интернете:

- 20 GlobeCore Аппарат вихревого слоя ферромагнитных части АВЭП (АВС) [Электронный ресурс] / Информационный доступ: <https://globecore.ru/products/intensif/avs.html> Дата посещения: 10.01.2020
- 23 Способы обессеривания нефти [Электронный ресурс] / Информационный доступ: www.globecore.ru. Дата посещения: 03.02.20
- 30 Производство серной кислоты: [Электронный ресурс] / Информационный доступ: www.nemchemistry.ru. Дата посещения: 29.02.20
- 31 Обзор рынка серы (комовой, жидкой, гранулированной) в СНГ от ИНФОМАЙН [Электронный ресурс] / Информационный доступ: http://www.infomine.ru/files/catalog/91/file_91_eng.pdf. Дата посещения: 29.02.20
- 41 Метод определения общей серы сжиганием в трубке. [Электронный ресурс] / Информационный доступ: <https://poznayka.org/s4284t1.html>. Дата посещения: 29.02.20
- 42 Газенаур, Е.Г. Методы исследования материалов: учебное пособие [Электронный ресурс] / Е.Г. Газенаур, Л.В. Кузьмина, В.И. Крашенинин. – Информационный доступ: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=232447> Дата посещения 21.03.2020
- 43 Спичак, Ю. Н. Защита водной среды от загрязнения нефтепродуктами/ Ю. Н. Спичак, И. Ю. Костив, В. Ф. Головчак и др. – 2010. – Вып. 1. – С. 124–128. -[Электронный ресурс] / Информационный доступ: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/39701>. Дата посещения: 22.03.20
- 44 Содержание примесей в нефти: [Электронный ресурс] / Информационный доступ: www.dspace.nbuv.gov.ua. Дата посещения: 03.04.20
- 45 Кодекс охраны труда РК: [Электронный ресурс] / Информационный доступ: www.online.zakon.kz. Дата посещения: 4.04.20