

На правах рукописи

Знаменщиков Александр Николаевич

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА
И ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
В НЕФТЯХ И НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЯХ
СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

02.00.13 – нефтехимия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Тюмень - 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Паничева Лариса Петровна

Официальные оппоненты: **Лапина Галина Петровна**,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ
ВПО «Тверской государственный университет»,
зав. кафедрой физико-химической экспертизы
биоорганических соединений

Турнаева Елена Анатольевна,
кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ
ВПО «Тюменский государственный
архитектурно-строительный университет»,
доцент кафедры общей и специальной химии

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова»,
химический факультет

Защита состоится «11» мая 2012 г. в 14 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета ДМ212.274.11 при ФГБОУ ВПО «Тюменский
государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская,
15а, ауд. 410

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре
ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «10» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Ларина Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Анализ группового углеводородного состава нефти и нефтяных загрязнений объектов окружающей среды имеет значение для оценки качества углеводородного сырья и токсичности нефтяных загрязнений. В данной работе предметом исследования являются углеводороды нефти, растворимые в гексане и не сорбирующиеся на хроматографической колонке с оксидом алюминия, которые в аналитической практике обычно обозначаются термином «нефтепродукты» (НП). Наиболее надежными и экспрессными являются спектральные методы, обеспечивающие возможность определения структурно-группового состава НП и их общего содержания в различных средах. Метод ИК-спектрофотометрии в области $3,3\div 3,5$ мкм позволяет селективно выделить алкильные (метильные и метиленовые) фрагменты, а метод УФ-флуориметрии селективен по отношению к арильным фрагментам молекул.

Для определения содержания НП в «свежих» нефтяных загрязнениях используют методики ИК-спектрофотометрического и флуориметрического определения с калибровкой измерительных приборов по стандартным образцам (ГСО) нефтепродуктов, без учета соответствия их структурно-групповому составу реальных нефтей, что приводит к существенному расхождению результатов, получаемых этими двумя методами. Соответственно, такие методики мало пригодны для исследований процессов деградации и миграции нефтяных углеводородов в окружающей среде.

В связи с этим, разработка новых методов исследования структурно-группового состава нефтепродуктов и корректировка результатов определения содержания НП, получаемых методами ИК-спектрофотометрии и флуориметрии, представляют значительный теоретический и практический интерес.

Целью работы является исследование методов определения структурно-группового состава и общего содержания НП в нефтях, а также в нефтяных загрязнениях на примере модельных систем и натуральных образцов различных объектов окружающей среды.

Научная новизна. Предложен новый методологический подход к использованию аттестованных методик определения содержания нефтепродуктов методами ИК-спектрофотометрии и флуориметрии для анализа структурно-группового состава нефтей и НП. Разработана и апробирована шестикомпонентная модельная смесь углеводородов (КС-6) с заданным структурно-групповым составом, пригодная для калибровки ИК-спектрофотометров ($\nu = 3200-2800 \text{ см}^{-1}$) и флуориметров ($\lambda_{\text{возб.}} = 255 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{рег.}} = 300-400 \text{ нм}$). В рамках предложенного подхода впервые получены достоверные данные по структурно-групповому составу и содержанию углеводородов в нефтях различных месторождений. На примере модельных систем «вода-нефть» и «вода-почва-нефть» изучено влияние процессов растворения и десорбции углеводородных компонентов нефти из нефтезагрязненных почв на результаты определения структурно-группового

состава. Анализ содержания нефтяных загрязнений с учетом их структурно-группового состава впервые использован для оценки эффективности рекультивации нефтезагрязненных территорий, а также для определения содержания нефтепродуктов и «углеводородного фона» для ряда озер Западной Сибири.

Практическая значимость работы. Анализ структурно-группового состава и содержания нефти и НП важен как для оценки качества углеводородного сырья, используемого в процессах нефтепереработки и нефтехимии, так и для совершенствования методов экологического мониторинга объектов окружающей среды. Предложенный в работе подход к определению этих параметров основан на использовании спектральных методов анализа и может широко использоваться в практике аналитических лабораторий.

Достоверность результатов обеспечивается методически грамотным планированием исследований, учетом известных литературных данных, использованием современных инструментальных методов исследования и обработки экспериментальных результатов, а также измерительной техники исследовательского класса.

На защиту выносятся:

1. Способ определения структурно-группового состава и корректировки результатов определения содержания НП, полученных методами ИК-спектрофотометрии и флуориметрии с использованием для калибровки средств измерений модельных углеводородных смесей с заданным массовым соотношением алкильных и арильных фрагментов молекул углеводородов;
2. Результаты подбора компонентного состава модельной смеси КС-6, содержащей 75 % фрагментов алкильной группы и 25 % фрагментов арильной группы (по массе), для ИК-спектрофотометрического и флуориметрического методов анализа;
3. Сравнительный анализ экспериментальных результатов определения структурно-группового состава и общего содержания углеводородов в нефтях различных месторождений;
4. Анализ экспериментальных закономерностей изменения структурно-группового состава загрязнений при растворении нефти в водной фазе и десорбции из нефтезагрязненных почв на примере модельных систем «вода-нефть» и «вода-почва-нефть»;
5. Результаты исследования структурно-группового состава и содержания нефтяных загрязнений в природных объектах (вода, почва) и буровых шламах.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на 4-ой научно-практической конференции с международным участием «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» (Лиманчик, 2007), Международной академической конференции «Состояние, тенденции и проблемы развития нефтегазового потенциала Западной Сибири» (Тюмень, 2008), 7-ой

Всероссийской конференции «Экоаналитика-2009» (Йошкар-Ола, 2009), 2-ой Международной конференции "Окружающая среда и менеджмент природных ресурсов" (Тюмень, 2011).

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 220 (договор № 11.G34.31.0036 от 25.11.2010 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 8 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемом научном журнале.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (128 наименований). Материал изложен на 133 страницах, содержит 33 рисунка и 26 таблиц.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный современным представлениям о классификации нефтей по углеводородному составу, проблемам аналитического определения нефтепродуктов в составе нефтей и нефтяных загрязнений объектов окружающей среды, возможностям использования различных спектральных методов для определения структурно-группового состава и содержания нефти и нефтепродуктов. Отмечается, что традиционные методики определения содержания НП с помощью ИК-спектрофотометрии и флуориметрии при использовании ГСО нефтепродуктов не учитывают возможность варьирования структурно-группового углеводородного состава и пригодны только для анализа «свежих» нефтяных загрязнений.

Во второй главе описаны объекты исследования и экспериментальные методики.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. Приведены количественные данные по определению структурно-группового состава и содержания компонентов в нефтях различных месторождений, в водной фазе модельных систем «вода-нефть» и «вода-почва-нефть», в нефтезагрязненных почвах и твердых образцах шлама до и после рекультивации, а также результаты исследования 127 образцов воды из озер Западной Сибири. Проведен анализ экспериментальных закономерностей изменения структурно-группового состава и содержания нефтепродуктов в исследованных объектах.

Методы исследования. В работе использовались методы ИК-спектрофотометрии и флуориметрии. Измерительные приборы: ИК-Фурье-спектрофотометр ФСМ 1201, концентратомер нефтепродуктов КН-2, спектрофлуорофотометр Shimadzu RF-5301PC. Калибровку приборов осуществляли с помощью ГСО 7554-99 (на основе трехкомпонентной смеси (ТКС) Симарда), ГСО 7950-2001 (на основе турбинного масла ТП-22) и разработанной автором шестикомпонентной смеси КС-6. Относительная погрешность измерений $\delta = \pm 25 \%$.

Анализ общего органического углерода (ТОС) проводили методом высокотемпературного каталитического окисления с последующим определением CO₂. Использовали анализатор vario TOC cube фирмы Elementar.

Выделение нефтепродуктов осуществляли экстракцией органическими растворителями (гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ, в зависимости от использованного метода анализа) с последующей очисткой на хроматографической колонке с оксидом алюминия II-ой степени активности по Брокману. Выделение смолисто-асфальтеновой фракции нефти осуществляли методом тонкослойной хроматографии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Методологические основы определения структурно-группового состава нефти и нефтепродуктов

Результаты определения НП в натуральных образцах методом ИК-спектрофотометрии $C_{ик}$ и методом флуориметрии $C_{фл}$ для воды (ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000, ПНД Ф 14.1:2:4.128-98) и почвы (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98, ПНД Ф 16.1:2.21-98) между собой имеют значительные расхождения, что обусловлено несоответствием структурно-группового состава модельных смесей, используемых для калибровки средств измерений, структурно-групповому составу реальных НП.

Для корректировки данных $C_{ик}$ и $C_{фл}$ необходима информация о структурно-групповом составе модельных смесей. Согласно паспорту, ГСО 7554-99 для ИК-спектрофотометрии представляет собой ТКС, содержащую 75 % алкильных и 25 % арильных фрагментов. Структурно-групповой состав ГСО 7950-2001 для флуориметрии в его паспорте не прописан. При условии использования для калибровки флуориметра модельного нефтепродукта со структурно-групповым составом, аналогичным составу ТКС, возможно определение содержания алкильных компонентов ($X_{Алк}$) методом ИК-спектрофотометрии и содержания арильных компонентов ($X_{Ар}$) методом флуориметрии:

$$X_{Алк} = 0,75 \cdot C_{ик}, \quad (1)$$

$$X_{Ар} = 0,25 \cdot C_{фл}. \quad (2)$$

Соответственно, для определения общего содержания НП в натуральных образцах ($X_{нп}$), доли арильных фрагментов (α) и доли алкильных фрагментов ($1 - \alpha$) в составе НП можно использовать следующие выражения:

$$X_{нп} = X_{Алк} + X_{Ар}, \quad (3)$$

$$\alpha = X_{Ар} / X_{нп} = 0,25 \cdot C_{фл} / X_{нп}, \quad (4)$$

$$1 - \alpha = X_{Алк} / X_{нп} = 0,75 \cdot C_{ик} / X_{нп}. \quad (5)$$

2. Разработка универсальной модельной смеси для ИК-спектрофотометрии и флуориметрии

Одной из задач данной работы была разработка состава универсальной модельной смеси, содержащей 75 % алкильных и 25 % арильных фрагментов молекул углеводородов и пригодной для калибровки приборов разных типов.

При формировании компонентного состава алкильной группы модельного нефтепродукта за основу взят компонентный состав ТКС: 37,5 % гексадекана и 37,5 % изооктана. Выбор обусловлен тем, что стандартный

образец ТКС хорошо моделирует ИК-спектры НП, выделяемых из реальных нефтей (рис. 1).

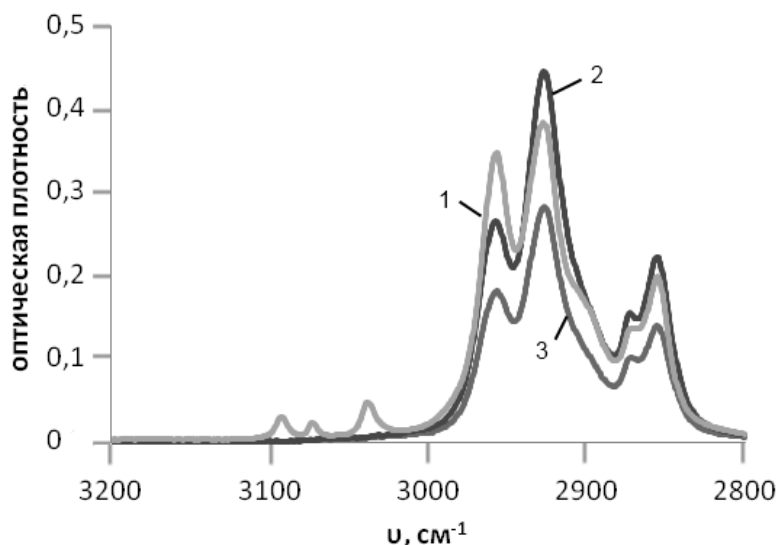


Рис. 1. ИК-спектры нефтепродуктов: 1 – ГСО 7554-99 (ТКС); 2 – НП нефти Куюмбинского месторождения; 3 – НП нефти Верхне-колик-еганского месторождения

Формирование компонентного состава арильной группы модельной смеси является более сложной задачей. Отчасти это обусловлено тем, что форма контура спектра флуоресценции в значительной степени зависит от длины волны возбуждающего света $\lambda_{\text{возб.}}$.

По результатам анализа спектров флуоресценции гексановых растворов нефтепродуктов, выделенных из различных нефтей при $\lambda_{\text{возб.}} = 230, 255, 270$ нм показано, что для определения НП целесообразно использовать $\lambda_{\text{возб.}} = 255$ нм. Кроме того, это практически для флуориметров НП с ртутной лампой. Для уменьшения влияния вариабельности формы контура спектра на результаты количественного определения арильной группы измеряли интегральные характеристики флуоресценции в области $\lambda_{\text{рег.}} = 300-400$ нм.

В состав арильной группы модельного нефтепродукта должны входить ароматические углеводороды, спектры растворов которых в сумме охватывают диапазон флуоресценции моно-, би- и трициклических аренов. Для нефтей Западной Сибири характерно соотношение моно-, би- и трициклических аренов, примерно равное 5:4:1; на этом основании в состав модельного нефтепродукта введено 12,5 % бензола.

В качестве других индивидуальных компонентов для моделирования арильной группы использовали бифенил, аценафтен, нафталин и фенантрен. При выбранных условиях измерения они удачно моделируют контур спектра и присутствуют в реальных нефтях.

В работе исследованы две композиции флуоресцирующих аренов:

- 1) **БАФ**: бифенил $C_{12}H_{10}$ (Б), аценафтен $C_{12}H_{10}$ (А), фенантрен $C_{14}H_{10}$ (Ф);
- 2) **БНФ**: бифенил $C_{12}H_{10}$ (Б), нафталин $C_{10}H_6$ (Н) и фенантрен $C_{14}H_{10}$ (Ф).

Содержание каждого компонента определяли с помощью компьютерного моделирования спектров НП различных нефтей. Для этого находили наилучшее

согласование суммарного расчетного и экспериментального спектров растворов НП нефти $I_{\text{нп}}(\lambda_i)$ при минимизации среднеквадратичного отклонения:

$$\Delta = \sum_i \{I_{\text{нп}}(\lambda_i) - [I_{\text{Б}}^C(\lambda_i) + I_{\text{А.Н}}^C(\lambda_i) + I_{\text{Ф}}^C(\lambda_i)]\}^2 \rightarrow \min, \quad (6)$$

где $I^C(\lambda_i) = C \cdot I(\lambda_i)$, а $I(\lambda_i)$ — интенсивность флуоресценции раствора вещества с единичной концентрацией, $\lambda_i = (300-400)$ нм с шагом 1 нм, C — концентрационный фактор для каждого компонента.

На рисунке 2 показан результат компьютерного моделирования на примере спектра люминесценции раствора НП нефти Шаимского месторождения.

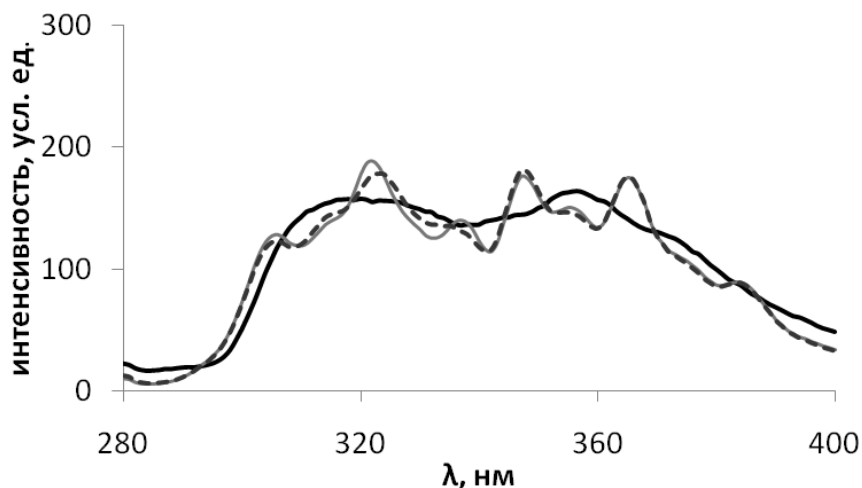


Рис.2. Спектры люминесценции растворов НП нефти Шаимского месторождения (жирная линия), модельных смесей БАФ (тонкая линия) и БНФ (пунктирная линия); $\lambda_{\text{возб.}} = 255$ нм

Для комбинации БНФ найдено оптимальное соотношение компонентов бифенил:нафталин:фенантрен = 1:43:6. Для комбинации БАФ оно составляет бифенил:аценафтен:фенантрен = 1:9:2,5, что соответствует соотношению би- и трициклических аренов (4:1) в природных нефтях Западной Сибири.

Таким образом, в работе в качестве модельной смеси для анализа нефтепродуктов предложена шестикомпонентная смесь углеводородов (КС-6): изооктан — 37,5 %, гексадекан — 37,5 %, бензол — 12,5 %, бифенил — 1,0 %, аценафтен — 9,0 %, фенантрен — 2,5 %, состав которой соответствует содержанию алкильных фрагментов — 75 %, арильных фрагментов — 25 %. Модельная смесь является универсальной, поскольку ее раствор в четыреххлористом углероде может быть использован для калибровки ИК-спектрофотометров, а разбавленный раствор в гексане — для калибровки флуориметров.

Сравнение результатов калибровки средств измерений по КС-6 и ГСО для методов ИК-спектрофотометрии и флуориметрии. На примере водных растворов нефти в работе проведено сравнение результатов измерения $C_{\text{ИК}}$, полученных двумя способами: 1) на концентратометре КН-2 с калибровкой по ГСО 7554-99 (ТКС); 2) на ИК-Фурье-спектрофотометре ФСМ 1201 с калибровкой по КС-6. Показано хорошее соответствие результатов:

$$C_{\text{ИК}}(2) = 1,0621 \cdot C_{\text{ИК}}(1) - 0,0485; \quad (R^2 = 0,98). \quad (7)$$

В работе также проведено сравнение результатов измерения $C_{\text{фл}}$ на приборе Shimadzu RF-5301PC ($\lambda_{\text{возб.}} = 255$ нм, $\lambda_{\text{рег.}} = 300\div 400$ нм), полученных двумя способами: 1) с калибровкой по ГСО 7950-2001; 2) с калибровкой по КС-6. Получено хорошее соответствие результатов:

$$C_{\text{фл}}(2) = 1,0191 \cdot C_{\text{фл}}(1) + 0,0164; \quad (R^2 = 0,99). \quad (8)$$

Соответствие результатов измерений позволяет утверждать, что содержание арильной группы в составе ГСО 7950-2001 (на основе раствора турбинного масла ТП-22 в гексане) составляет 25 %.

Таким образом, определение $C_{\text{ик}}$ и $C_{\text{фл}}$ для расчета структурно-группового состава НП (уравнения 1 и 2) возможно как с использованием универсальной калибровочной смеси КС-6, так и с использованием известных калибровочных стандартов: ГСО 7554-99 (ТКС) для ИК-спектрофотометрии ($\nu = 3000\text{-}2800$ см⁻¹) и ГСО 7950-2001 для флуориметрии ($\lambda_{\text{возб.}} = 255$ нм, $\lambda_{\text{рег.}} = 300\div 400$ нм).

3. Определение группового состава и содержания углеводородов в нефтях

Анализ нефтепродуктов. Для определения структурно-группового состава и содержания НП в растворах нефтей различных месторождений калибровку ИК-Фурье-спектрофотометра ФСМ 1201 и спектрофлуорофотометра Shimadzu RF-5301PC проводили по КС-6, в расчетах использовали уравнения 1-5. Результаты представлены в таблице 1.

Согласно данным таблицы 1, для образцов нефти, отобранных в Тюменской области, среднее содержание углеводородов является высоким, $X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}} = 0,90$ ($0,85\div 0,99$), средняя доля арильных фрагментов в составе нефтепродуктов α соответствует стандартной и составляет $0,25$ ($0,19\div 0,29$). При этом средние значения для округов отличаются незначительно: для ЯНАО — $X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}} = 0,92$, $\alpha = 0,27$; для ХМАО — $X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}} = 0,90$, $\alpha = 0,24$.

Для образцов нефти, отобранных в Красноярском крае, среднее содержание углеводородов $X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}}$ также является высоким и составляет в среднем $0,91$ ($0,80\div 0,98$), а средняя доля арильных фрагментов α ниже, чем в Тюменской области и составляет $0,19$ ($0,13\div 0,28$). При этом средние значения для Ненецкого АО: $X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}} = 0,87$, $\alpha = 0,21$; средние значения для Эвенкийского АО: $X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}} = 0,95$, $\alpha = 0,18$.

Для образцов нефти, отобранных в республике Саха (Якутия), значения $X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}} = 0,83$ и $\alpha = 0,13$ меньше, чем для нефтей Тюменской области и Красноярского края.

Образец нефти из Мексиканского залива (Северная Америка) характеризуется более низким содержанием углеводородов ($X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}} = 0,80$; $\alpha = 0,21$), а образец синтетической нефти (марка В-heavy oil) — высоким значением доли арильных фрагментов в составе нефтепродуктов ($X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}} = 0,92$; $\alpha = 0,38$).

Анализ нефтей. ИК-спектроскопия в области $1850\text{-}650$ см⁻¹ используется для сравнения нефтей посредством расчета спектральных коэффициентов. Для оценки структурно-группового состава нефтей представляют интерес характеристики: «ароматичность» $A = D_{1610}/D_{720}$ и «парафинистость» $\Pi = (D_{720} + D_{1380})/D_{1610}$, где D_{ν} – пиковые оптические плотности.

Таблица 1

Структурно-групповой состав и содержание НП в нефтях различных месторождений (раствор $C_{\text{нефт}} = 300 \text{ мг/дм}^3$)

Регион	Тюменская область							Красноярский край				Якутия	Северная Америка		
	Ямало-Ненецкий АО (ЯНАО)		Ханты-Мансийский АО (ХМАО)					Ненецкий АО		Эвенкийский АО					
Место-рождение и скважина	Барсуковское	п.Губкинский	Верхне-колик-еганское, 30П	Верхне-колик-еганское, 840	Рогожниковское, 827	Рускинское, 797	Шаймское	Мореюское, 850П-1	Мореюское, 850П-2	Куюмбинское, 101	Куюмбинское, 232	Талаканское, 179-1П	Талаканское, 274	Мексиканский залив	B-heavy oil
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$C_{\text{ик}}, \text{ мг/дм}^3$	243	303	284	269	303	247	272	270	276	316	301	285	292	255	228
$C_{\text{фл}}, \text{ мг/дм}^3$	292	280	278	226	211	282	271	311	129	140	271	160	96	199	423
$C_{\text{ик}}/C_{\text{фл}}$	0,83	1,08	1,02	1,19	1,44	0,88	1,00	0,87	2,14	2,26	1,11	1,78	3,04	1,28	0,54
α	0,29	0,24	0,25	0,22	0,19	0,28	0,25	0,28	0,13	0,13	0,23	0,16	0,10	0,21	0,38
$X_{\text{нп}}, \text{ мг/дм}^3$	255	297	283	258	280	256	272	280	239	272	294	254	243	241	277
$X_{\text{нп}}/C_{\text{нефт}}$	0,85	0,99	0,94	0,86	0,93	0,85	0,91	0,93	0,80	0,91	0,98	0,85	0,81	0,80	0,92

В данной работе найдены величины Π и A по длинноволновому ИК-спектру тонкой пленки нефтей различных месторождений. Кроме этого, для нефтей определены $C_{ИК}^*$ методом ИК-спектрофотометрии ($3000-2800 \text{ см}^{-1}$) и $C_{фл}^*$ методом флуориметрии в предположении, что количественная оценка содержания углеводородных фрагментов, входящих в состав молекул углеводородов и других органических соединений нефтей, возможна с использованием калибровки по модельному нефтепродукту КС-6. Также рассчитана доля арильных фрагментов α^* .

Сравнение данных для нефтепродуктов и соответствующих им нефтей — $C_{ИК}$ и $C_{ИК}^*$ (рис. 3а); $C_{фл}$ и $C_{фл}^*$ (рис. 3б) — позволяет выявить следующие закономерности:

$$C_{ИК} = 0,917 \cdot C_{ИК}^* + 1,2692; \quad (R^2 = 0,994), \quad (9)$$

$$C_{фл} = 0,738 \cdot C_{фл}^* + 0,0104; \quad (R^2 = 0,988). \quad (10)$$

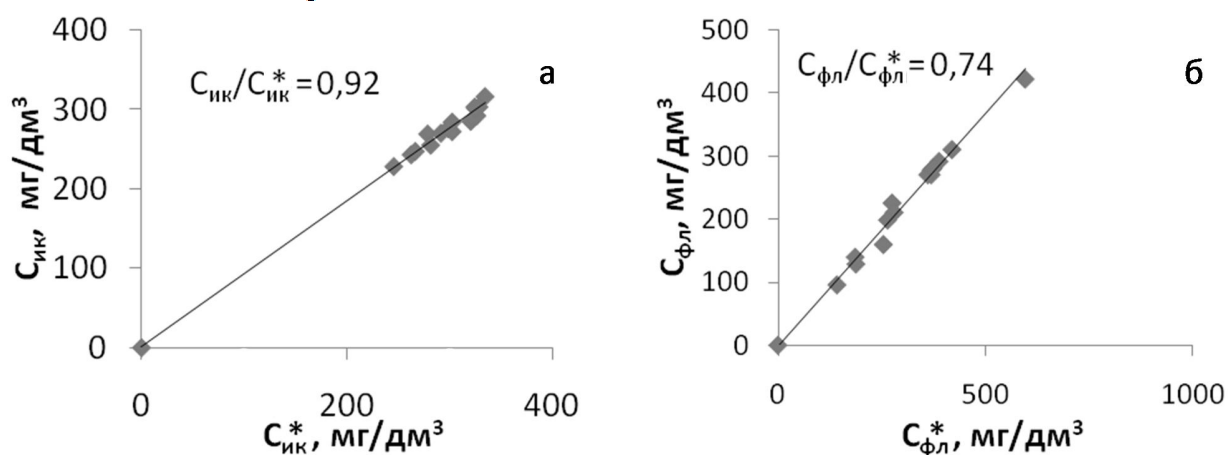


Рис. 3. Корреляция данных для нефтепродуктов и нефтей:

а) $C_{ИК}$ и $C_{ИК}^*$; б) $C_{фл}$ и $C_{фл}^*$

Таким образом, отделение нефтепродуктов на колонке с оксидом алюминия приводит, в среднем, к снижению содержания алкильных фрагментов на 8 %, а арильных фрагментов на 26 %. Для исследованных нефтей эти величины варьируют в диапазонах $4 \div 11$ % и $18 \div 37$ %. Различие может быть обусловлено более высоким содержанием арильных фрагментов по сравнению с алкильными в составе полярных органических соединений и смолистых веществ.

Параметрам «ароматичности» и «парафинистости» нефтей, определенным по длинноволновой области ИК-спектров, соответствуют параметры $\alpha^*/(1 - \alpha^*)$ и $(1 - \alpha^*)/\alpha^*$. Сравнение этих данных представлено на рисунках 4 и 5, при этом показатели «ароматичности» и «парафинистости», полученные разными методами, достаточно хорошо согласуются между собой: $R^2(A) = 0,865$; $R^2(\Pi) = 0,885$.

С учетом данных по плотности, определенных пикнометрическим методом, и структурно-групповому составу НП исследованные в работе нефти могут быть отнесены к метано-нафтеновому и нафтеновому типу (табл. 2, нумерация нефтей по табл. 1).

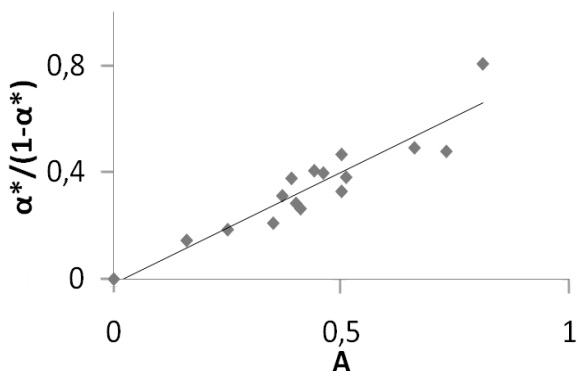


Рис. 4. Корреляция $\alpha^*/(1 - \alpha^*)$ и «ароматичности» (А)

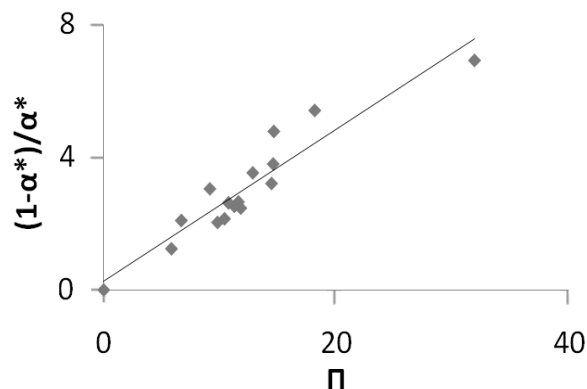


Рис. 5. Корреляция $(1 - \alpha^*)/\alpha^*$ и «парафинистости» (П)

Таблица 2

Классификация нефтей по углеводородному составу с учетом плотности

№	ρ , г/см ³ при 20 ⁰ С	α , %	Категория нефти
2, 3, 4, 5, 7, 10, 11, 12, 13	0,816-0,853	13-25	Метано-нафтеновые
1, 6, 8, 14	0,872-0,906	21-29	Нафтеновые

4. Исследование модельных систем «вода-нефть» и «вода-почва-нефть»

Учитывая возможность прямого попадания нефти в воду в случае нефтяных разливов и десорбции нефтепродуктов из почв с высокой степенью нефтяного загрязнения, в работе были исследованы модельные системы «вода-нефть» и «вода-почва-нефть».

Модельная система «вода-нефть». В пробах воды, находившихся 10 суток в контакте с нефтями, определяли содержание нефтепродуктов ($X_{нп}$) и долю арильных фрагментов (α_p).

Для всех образцов нефтей при растворении наблюдается изменение структурно-группового состава НП: $\alpha_p > \alpha$, где α - доля арильных фрагментов в НП исходной нефти. Это согласуется с более высокой растворимостью ароматических углеводородов. Соотношение α_p/α варьирует в диапазоне 1,5÷6,6, что, вероятно, обусловлено различиями в химическом составе нефтей, например, по содержанию моноциклических аренов, наиболее растворимых в воде.

Согласно данным, представленным на рисунке 6, при растворении нефтей в воде наблюдается два вида зависимостей. Содержание нефтепродуктов в воде ($X_{нп}$) существенно возрастает при увеличении доли арильных фрагментов (α) в НП исходной нефти (линия 1), содержание нефтепродуктов в воде слабо зависит от содержания арильных фрагментов (линия 2).

Зависимости 1 соответствуют особо легкие нефти с $\rho < 0,830$ г/см³ (№ 10, 4, 2, 3), а также синтетическая нефть В-heavy oil (№ 15) с очень высоким содержанием ароматических соединений ($\alpha = 0,38$). Наиболее вероятно, что особо легкие нефти образуют не только макроэмульсии, но и мицеллярные микроэмульсии, которые нельзя разрушить механическим способом. При этом в особо легких нефтях содержится значительное количество моноциклических аренов, способных эффективно солубилизироваться в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ).

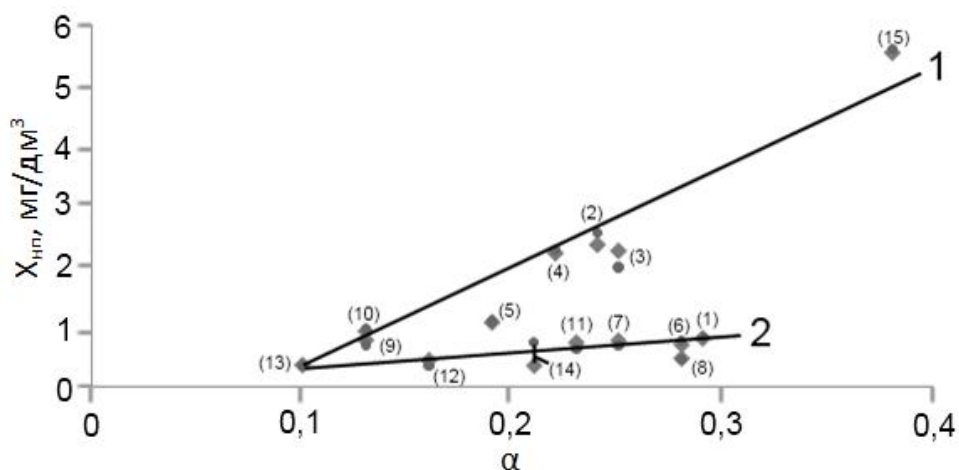


Рис. 6. Зависимости содержания НП в водных растворах от доли арильных фрагментов (α) в НП исходных нефтей, в скобках указан номер образца нефти

Зависимости 2 соответствуют нефти с более высокой плотностью: легкие (№ 11, 13, 7); средние (№ 5, 12); тяжелые (№ 1, 14, 6); битумозные (№ 8, 9). В этом случае образование микроэмульсий маловероятно из-за ограниченной способности мицелл ПАВ к солюбилизации углеводородов с достаточно большой молекулярной массой.

Модельная система «вода-почва-нефть». Для загрязнения почв использовали нефть Шаимского месторождения. В пробах воды, находившихся в контакте с нефтезагрязненными почвами, определяли содержание нефтепродуктов $X_{нп}$ и долю арильных фрагментов α_p . На рисунке 7 представлены кривые десорбции нефтепродуктов из загрязненных песчано-глинистых почв (1) и из торфяных почв (2).

Структурно-групповой состав и содержание нефтепродуктов в водной фазе зависят от типа почвы (табл. 3).

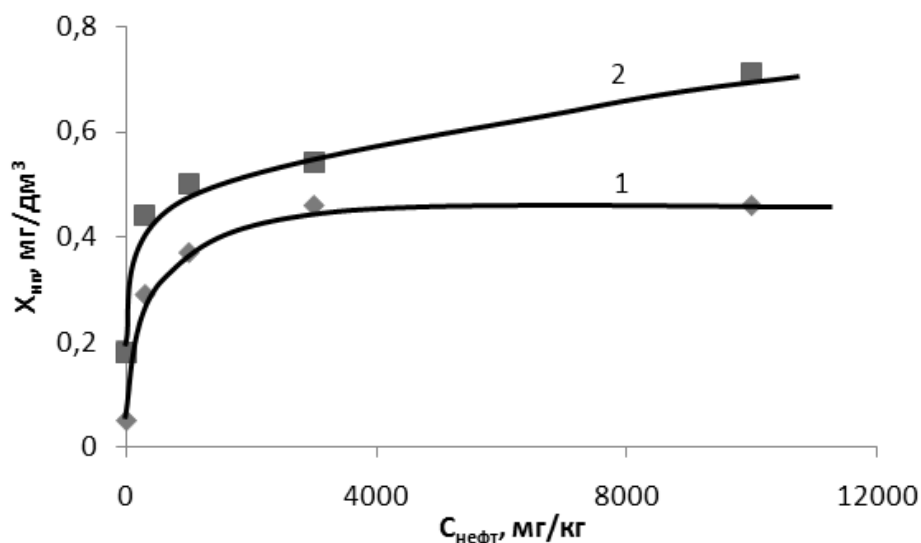


Рис. 7. Зависимости содержания $X_{нп}$ в водной фазе от исходного загрязнения почв $C_{нефт}$: 1 - песчано-глинистой; 2 – торфяной

Таблица 3

Структурно-групповой состав и содержание нефтепродуктов $X_{\text{НП}}$ в водной фазе для модельных систем «вода-почва-нефть»

Песчано-глинистая почва			Торфяная почва		
$C_{\text{нефт}}$, МГ/КГ	α_p	$X_{\text{НП}}$, МГ/ДМ ³	$C_{\text{нефт}}$, МГ/КГ	α_p	$X_{\text{НП}}$, МГ/ДМ ³
0	0,33	0,05	0	0,11	0,18
300	0,26	0,29	300	0,09	0,44
1000	0,21	0,37	1000	0,08	0,50
3000	0,21	0,46	3000	0,08	0,54
10000	0,30	0,46	10000	0,06	0,71

При десорбции нефтепродуктов из загрязненных песчано-глинистых почв содержание арильной группы в растворенных НП в среднем составляет 0,25 (0,21÷0,30), что практически соответствует α в НП исходной нефти, но меньше, чем $\alpha_p = 0,37$ при растворении нефти в воде. При десорбции из загрязненных торфяных почв содержание арильной группы в растворенных НП в среднем составляет 0,08 (0,06÷0,09). Это свидетельствует о том, что почвы избирательно удерживают арены, причем эта способность более выражена для торфяных почв. Поскольку торф часто используется в качестве сорбента нефтяных загрязнений, можно отметить, что он также эффективен для сорбции наиболее токсичной части нефтяных загрязнений — ароматических углеводородов.

5. Исследование природных объектов, загрязненных нефтепродуктами

При оценке токсичности нефтяных загрязнений природных объектов и степени их деградации важной характеристикой, помимо общего содержания НП, является структурно-групповой состав НП.

Определение структурно-группового состава и содержания нефтепродуктов в образцах почв. В работе исследованы 24 образца почв различных типов, отобранные в 2008-2010 гг. вблизи нефтегазопромыслов Ханты-Мансийского АО.

В качестве примера в таблице 4 представлены результаты определения содержания нефтепродуктов ($X_{\text{НП}}$) и их структурно-группового состава (α) в зависимости от глубины отбора для подзолистых и торфяных почв.

Согласно данным таблицы 4, для фоновых (ф) и загрязненных (з) образцов подзолистых почв характерно уменьшение содержания нефтепродуктов и возрастание доли арильных фрагментов по мере увеличения глубины отбора (тенденция показана символом \uparrow). Наиболее вероятно, что арены слабо удерживаются такими почвами и, в силу более высокой растворимости в воде, достаточно легко мигрируют и рассеиваются из верхних слоев подзолистых почв.

Для загрязненных образцов торфяных почв характерно уменьшение, как содержания нефтепродуктов, так и доли арильных фрагментов по мере увеличения глубины отбора.

Таблица 4

Структурно-групповой состав и содержание нефтепродуктов в образцах почв:
ф-фоновые; з-загрязненные; р-рекультивированные

проба	Глубина отбора, см	Год рекультивации	Год загрязнения	$X_{нп}$, г/кг		α	
Подзолистые почвы							
ф	0-4			0,115	↑	0,04	↓
	10			0,069		0,13	
з	0-2		1986	428	↑	0,06	↓
	2-7			15,73		0,10	
	16-20			11,14		0,17	
	50			0,33		0,21	
р	0-5	1998	1993	1,75	↓	0,05	↓
	5-10			1,24		0,15	
	10-15			4,25		0,19	
Торфяные почвы							
ф	20			0,565		0,01	
з	0-5		1995	554	↑	0,49	↑
	20			21,05		0,32	
р	0-5	2006	2004	6,22	↑	0,19	↑
	20			4,25		0,06	

Торфяные почвы, в отличие от подзолистых, способны аккумулировать арены в верхних слоях благодаря своим высоким сорбирующим свойствам. Это согласуется с данными по десорбции нефтепродуктов, в том числе аренов, из загрязненных торфяных почв в водную фазу (табл. 3).

Для образцов почв, подвергшихся рекультивационным мероприятиям, помеченным в таблице 4 как (р), отмечено снижение $X_{нп}$ до нормативных показателей.

Определение структурно-группового состава и содержания нефтепродуктов в образцах твердой фазы бурового шлама. В работе исследовались пробы твердой фазы бурового шлама, отобранные на территории Малобалыкского месторождения около кустовых площадок.

Для всех исследованных образцов найдено невысокое содержание НП: 0,5÷15,3 г/кг. На рисунке 8 представлена зависимость доли арильных фрагментов (α) в составе НП от содержания смол в хлороформном битумоиде.

Между снижением доли арильных фрагментов в составе НП и увеличением содержания смол наблюдается корреляция. Можно предположить, что основным процессом, приводящим к изменению группового состава углеводородов, является окисление, сопровождающееся конденсацией ароматических углеводородов с образованием смолисто-асфальтеновых полярных соединений, что согласуется с известными литературными данными.

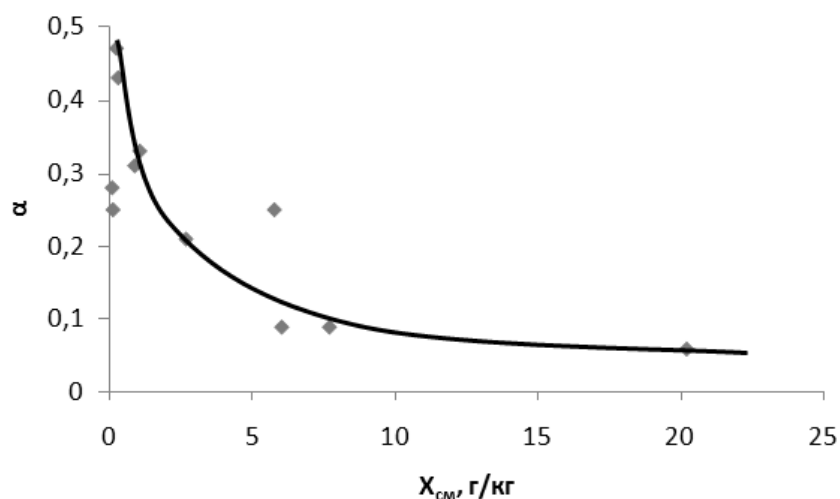


Рис. 8. Зависимость доли арильных фрагментов (α) в НП от содержания смол в битумоиде ($X_{см}$)

Таким образом, по результатам определения структурно-группового состава и содержания нефтепродуктов можно получить объективную информацию об уровне нефтяного загрязнения почв и буровых отходов, а также об эффективности рекультивационных работ, проводимых различными организациями.

Определение структурно-группового состава и содержания нефтепродуктов в озерах различных природных зон Западной Сибири. В рамках проекта №220 было исследовано 127 проб воды из озер в условно-фоновых районах. Результаты определения структурно-группового состава и содержания нефтепродуктов разделены по климатическим зонам и представлены в таблице 5.

Таблица 5

Содержание нефтепродуктов ($X_{нп}$), доля арильных фрагментов в НП (α) и содержание общего органического углерода (ТОС) в озерах различных природных зон Западной Сибири: числитель — медиана, знаменатель — диапазон содержания

Природная зона	кол. проб	α	$X_{нп}$, мкг/дм ³	ТОС · 10 ⁻³ , мкгС/дм ³	$X_{нп}/ТОС$, %
Тундра	36	$\frac{0,16}{0,09 \div 0,23}$	$\frac{41}{8 \div 555}$	$\frac{4,61}{1,25 \div 23,7}$	0,90
Лесотундра	10	$\frac{0,16}{0,09 \div 0,23}$	$\frac{32}{8 \div 177}$	$\frac{12,1}{8,18 \div 14,6}$	0,26
Северная тайга	21	$\frac{0,16}{0,09 \div 0,18}$	$\frac{36}{8 \div 392}$	$\frac{7,59}{2,21 \div 28,3}$	0,47
Средняя тайга	33	$\frac{0,18}{0,07 \div 0,24}$	$\frac{20}{13 \div 53}$	$\frac{11,4}{1,52 \div 20,3}$	0,18
Южная тайга	16	$\frac{0,16}{0,14 \div 0,21}$	$\frac{18}{14 \div 36}$	$\frac{13,7}{7,04 \div 271}$	0,13
Лесостепь	11	$\frac{0,17}{0,09 \div 0,21}$	$\frac{20}{14 \div 32}$	$\frac{26,5}{19,0 \div 39,4}$	0,08

Для сравнения в той же таблице представлены данные по определению общего органического углерода (ТОС) на приборе vario TOC cube, выполненные в рамках проекта

Согласно данным таблицы 5, исторически сложившаяся за время эксплуатации нефтегазоносных месторождений неблагоприятная экологическая обстановка, в том числе обусловленная миграцией и рассеянием углеводородов, способствует достаточно пестрой картине содержания и ароматичности нефтяных углеводородов в точках отбора проб воды.

Доля арильных фрагментов α в составе нефтепродуктов варьирует в диапазоне от 0,07 до 0,24, при этом α_{\max} соответствует структурно-групповому составу нефтепродуктов, поступающих в водную фазу в результате десорбции из загрязненных минеральных почв, а α_{\min} — в результате десорбции из загрязненных торфяных почв (табл. 3). Варибельность α по точкам отбора проб воды, вероятно, обусловлена различной способностью почв к избирательной сорбции ароматических углеводородов и связана с различными условиями миграции нефтяных загрязнений с площади водосбора. Медианные значения α для всех исследованных зон меняются незначительно и составляют $0,16 \div 0,18$.

Для трех северных зон — тундры, лесотундры и северной тайги — медианные значения для нефтепродуктов составляют $32 \div 41$ мкг/дм³, однако не превышают ПДК_в для рыбохозяйственных водоемов (50 мкг/дм³). При этом наблюдается большая вариация содержания нефтепродуктов в отдельных пробах — от 8 до 555 мкг/дм³. Столь широкий диапазон вариаций, в первую очередь, объясняется расположением точек отбора — от фоновых до подверженных влиянию рядом находящихся объектов, например, транспортных магистралей. При отборе проб такая ситуация была наиболее типичной для зон северной тайги и тундры.

Причиной повышенного содержания нефтепродуктов в северных зонах может быть низкая среднегодовая температура, значительно снижающая скорость деградации углеводородов.

Для зон средней тайги, южной тайги и лесостепи медианные значения содержания нефтепродуктов существенно ниже и составляют $18 \div 20$ мкг/дм³ (табл. 5). Вероятно, это связано с лучшими условиями для деградации нефтепродуктов и самоочищением гидросферы зон. Диапазон варибельности содержания нефтепродуктов в озерах этих зон также существенно уже, чем в северных зонах, что позволяет предположить, что такие озера были менее подвержены локальным нагрузкам от действующих месторождений нефти и газа.

При невысоких уровнях загрязнения нефтью поверхностных вод сложность анализа заключается в необходимости учета содержания нативных углеводородов естественного происхождения, являющихся неотъемлемой частью природного органического вещества.

Если предположить, что озера зон средней тайги, южной тайги и лесостепи практически не содержат техногенных загрязнений и определяемые в них нефтепродукты характеризуют природный «углеводородный фон», можно заключить, что в составе водорастворимого органического вещества содержится в среднем 0,13% нативных углеводородов (табл. 5).

По результатам проведенных исследований можно заключить, что более половины исследованных озер Западной Сибири являются относительно

чистыми и соответствуют по содержанию нефтепродуктов нормативным требованиям, предъявляемым к водоемам рыбохозяйственного назначения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено определение общего содержания нефтепродуктов (НП) в различных объектах на основе разработанного способа корректировки результатов измерения методами ИК-спектрофотометрии и флуориметрии с учетом структурно-группового состава углеводородов. Для определения структурно-группового состава НП предложено использовать модельный нефтепродукт, содержащий 75 % алкильных фрагментов и 25 % арильных фрагментов.

2. По результатам моделирования спектров разработан 6-компонентный состав модельной углеводородной смеси КС-6: изооктан – 37,5 %, гексадекан – 37,5 %, бензол – 12,5 %, бифенил – 1 %, аценафтен – 9 %, фенантрен – 2,5 %, пригодной для калибровки флуориметров, ИК-спектрофотометров, в том числе концентратомеров нефтепродуктов.

3. Проведено определение структурно-группового состава и содержания нефтепродуктов в 15 образцах нефти различных месторождений. Показано, что для исследованных нефтей Тюменской области характерно высокое содержание углеводородов (90 %), а средняя доля арильных фрагментов в составе нефтепродуктов соответствует стандартной (25 %).

4. Установлено наличие корреляции между структурно-групповыми углеводородными составами нефтей, определенными методами ИК-спектрофотометрии ($\nu = 3000-2800 \text{ см}^{-1}$) и флуориметрии ($\lambda_{\text{возб.}} = 255 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{рег.}} = 300 \div 400 \text{ нм}$), и параметрами «ароматичности» (А) и «парафинистости» (П), рассчитанными по спектральным коэффициентам в длинноволновой ИК-области ($\nu = 1850-650 \text{ см}^{-1}$): $R^2(\text{А}) = 0,865$; $R^2(\text{П}) = 0,885$.

5. На примере модельных систем «вода-нефть» показано, что при контакте нефти с водой растворяются преимущественно ароматические углеводороды, что приводит к изменению структурно-группового состава растворенных нефтепродуктов в сторону значительного увеличения доли арильных фрагментов (в 1,5 ÷ 6,6 раз). При растворении особо легких нефтей наблюдается более высокая растворимость НП за счет образования устойчивых микроэмульсий.

6. На примере модельных систем «вода-почва-нефть» показано, что при десорбции нефтепродуктов в водную фазу из нефтезагрязненных почв изменяется их структурно-групповой состав в сторону уменьшения доли арильных фрагментов, причем этот эффект наиболее выражен для торфяных почв.

7. Проведено определение структурно-группового состава и общего содержания нефтепродуктов в образцах загрязненных почв в зависимости от глубины отбора проб. Показано, что процессы миграции нефтепродуктов приводят к снижению доли арильных фрагментов в верхних слоях минеральных почв и к увеличению доли арильных фрагментов в верхних слоях торфяных почв. Данные измерений позволяют оценивать эффективность рекультивационных мероприятий.

8. Определен структурно-групповой состав и общее содержание нефтепродуктов ($X_{\text{НП}}$), а также содержание общего органического углерода (ТОС) в пробах воды из 127 озер Западной Сибири. Показано, что для трех

северных зон (тундра, лесотундра, северная тайга) медианные значения содержания нефтепродуктов составляют $32\div 41$ мкг/дм³ и не превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов (50 мкг/дм³); для зон средней тайги, южной тайги и лесостепи они существенно ниже и составляют $18\div 20$ мкг/дм³, что соответствует природному «углеводородному фону». Медианные значения доли арильных фрагментов для всех изученных зон меняются незначительно и составляют $0,16\div 0,18$.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

Статьи в рецензируемом научном журнале

1. Моделирование спектров люминесценции растворов нефти / А.А. Кудрявцев, А.Н. Знаменщиков, С.С. Волкова [и др.] // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. - №5. - С.56-62.

2. Модельная смесь углеводородов для ИК-спектрофотометрии и флуориметрии нефтепродуктов / А.А. Кудрявцев, А.Н. Знаменщиков, С.С. Волкова [и др.] // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. - №5. - С.63-70.

3. Использование автоматизированных гидрологических комплексов при организации экологического мониторинга на нефтяных месторождениях / В.М. Калинин, ... А.Н. Знаменщиков [и др.] // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. - №12. - С.150-159.

Статьи и тезисы в сборниках

4. Экоаналитические проблемы определения углеводородных загрязнений территории объектов нефтегазопромысла / А.В. Соромотин, ... А.Н. Знаменщиков [и др.] // Экологические проблемы. Взгляд в будущее. Сб. трудов 4-ой науч.-практ. конф. с международным участием. – Ростов-на-Дону, 2007. - С. 305-310.

5. Знаменщиков А.Н. Модельные эксперименты при изучении миграции веществ нефти из загрязненной почвы в воду / А.Н. Знаменщиков, И.А. Ключова, А.А. Кудрявцев // Новые направления в химической науке и образовании: сб. науч. трудов. - Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2008. - С.101-108.

6. Исследование миграционной активности и трансформации нефти в почвах верховых болот ХМАО под контролем биотестирования / А.А. Кудрявцев, ... А.Н. Знаменщиков [и др.] // Материалы международной академической конф. «Состояние, тенденции и проблемы развития нефтегазового потенциала Западной Сибири» (г. Тюмень, 17-19 сентября 2008 года). – Тюмень: ФГУП «ЗапСибНИИГГ», 2009. – С. 553-557.

7. Кудрявцев А.А. Применение физико-химических методов для анализа миграционной активности и трансформации нефти в почвах ХМАО Тюменской области / А.А. Кудрявцев, А.Н. Знаменщиков // В сб. «Экоаналитика-2009»: сб. тезисов докладов VII Всероссийская конф. по анализу объектов окружающей среды. - Йошкар-Ола: Мар. гос.ун-т, 2009. - С.121-122.

8. Правильность количественного определения нефти и нефтепродуктов спектральными методами / А.А. Кудрявцев, А.Н. Знаменщиков, С.С. Волкова [и др.] // Сб. тезисов докладов 2-ой международной конф. "Окружающая среда и менеджмент природных ресурсов". - Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2011. - С.100-102.