

Номер 2

ISSN 0023-1177

Март - Апрель 2024



ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 2, 2024

Х международная конференция “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа” <i>А. В. Восмериков</i>	3
Влияние условий обработки на свойства высокопарафинистой нефти и состав осадков <i>Г. И. Волкова, Д. А. Зубарев</i>	5
Влияние ингибирующей композиции на состав парафиновых углеводородов в нефтяных осадках <i>И. В. Прозорова, Н. В. Юдина</i>	10
Антиоксидантная активность асфальтеновых и смолистых компонентов в магнитном поле <i>Ю. В. Лоскутова, Н. В. Юдина, А. В. Лукьянец</i>	16
Характеристики высокомолекулярных компонентов, полученных при термической деструкции асфальтенов нефтяного остатка в сверхкритической воде <i>Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов</i>	23
Состав продуктов термического крекинга смол и асфальтенов и их смеси на примере метановой нефти <i>Г. С. Певнева, Н. Г. Воронежская, А. В. Гончаров, Д. С. Корнеев</i>	31
Превращения асфальтенов А1 и А2 в процессе крекинга атмосферного остатка <i>Н. Н. Свириденко, Н. С. Сергеев, Х. Х. Уразов</i>	37
Влияние минеральных компонентов на состав продуктов крекинга органического вещества горючего сланца <i>П. В. Пантилов, М. В. Горбунова, Е. Б. Кривцов</i>	44
Исследование состава и распределения органических соединений в нефтезагрязненных торфяных почвах территории мамонтовского месторождения (ХМАО-Югра) <i>Д. В. Федоров, О. В. Серебренникова, Е. А. Ельчанинова, П. Б. Кадычагов</i>	50
Взаимодействие гуминовых кислот с нафталином <i>Н. В. Юдина, Т. В. Петренко</i>	62
Постпирогенные изменения микрофлоры и химического состава болотных вод осушенного участка Бакчарского болота (Томская область) <i>В. С. Овсянникова, Ю. А. Харанжевская, А. А. Синюткина</i>	68
Характеристика условий осадконакопления по составу рассеянного органического вещества пород разведочной скважины правобережья Оби Томской области <i>Н. А. Красноярова, О. В. Серебренникова, П. Б. Кадычагов</i>	75
Изменение реологических характеристик композиции с двумя гелеобразующими компонентами <i>И. С. Кожевников, А. В. Богословский</i>	81
Влияние характеристик поливинилового спирта на физико-химические свойства углеродсодержащих криогелей <i>М. С. Фуфаева, В. Н. Манжай</i>	86
Лабораторные испытания нефтewетесняющей композиции на основе ГЭР <i>В. В. Козлов, М. Р. Шолидодов, Л. К. Алтунина, А. Р. Сайденцаль, Л. А. Стасьева, Р. Н. Мустафин, Е. А. Шалева</i>	90

X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “ДОБЫЧА, ПОДГОТОВКА, ТРАНСПОРТ НЕФТИ И ГАЗА”

© 2024 г. А. В. Восмериков*

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
(ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: pika@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 07.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

DOI: 10.31857/S0023117724020017 EDN: OMZXNK

С 2 по 6 октября 2023 г. в Томске в Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН) прошла традиционная X Международная конференция “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”, которая проводится с 1999 г. с периодичностью один раз в два года.

Проведенный форум был весьма представительным. В нем приняло участие около 300 человек, в том числе 67 молодых ученых, аспирантов и студентов. Представлено 133 доклада ученых и специалистов из России, Монголии, Узбекистана, Индии. Участники конференции прибыли из разных регионов и городов нашей страны – Москва, Владивосток, Санкт-Петербург, Иркутск, Казань, Кемерово, Новосибирск, Новочеркасск, Нижний Новгород, Омск, Тюмень, Екатеринбург, Ханты-Мансийск, Уфа, Южно-Сахалинск, Якутск, Томск.

Повышенный интерес к Конференции объясняется не только актуальностью ее тематики, но и широкой известностью в России и за рубежом Института химии нефти СО РАН, который является одним из ведущих химических институтов Российской академии наук, выполняющим фундаментальные исследования в области химии нефти. Неуклонно следуя стратегической цели, Институт обеспечивает свои лидирующие позиции среди академических институтов Российской Федерации по двум научным направлениям – изучение состава и строения компонентов нефти и создание физико-химических и комплексных методов увеличения нефтеотдачи пластов.

На Конференции обсуждены актуальные вопросы, связанные с широким исследованием нефтей, с физико-химическими и микробиологическими методами увеличения нефтеотдачи,

газо- и конденсатоотдачи, в том числе для месторождений с трудноизвлекаемыми запасами. Рассмотрены новые технологии обработки призабойной зоны нефтяных и газовых скважин, новые нетрадиционные технологии подготовки, транспорта и переработки нефти и газа, а также проблемы, возникающие при добыче, подготовке и транспорте высоковязких и высокопарафинистых нефтей. На Конференции рассматривались классические и альтернативные способы переработки различных видов углеводородного сырья с получением ценных продуктов нефтехимического синтеза и товарных нефтепродуктов. Особое внимание было обращено на проблемы освоения нефтегазовых месторождений в труднодоступных регионах Сибири и в условиях Арктики, а также на экологические аспекты добычи и транспорта углеводородного сырья.

В основную тематику Конференции впервые была включена секция “Физическая химия газовых гидратов”, на которой широко обсуждались как вопросы предотвращения гидратообразования при добыче нефти и газа, газогидратные технологии, так и добыча газа из природных гидратов, геология газовых гидратов, их нахождение в вечной мерзлоте и осадках водоемов. Проблемы, затронутые при обсуждении этих вопросов, вызвали повышенный интерес среди участников Конференции.

Высокую оценку и наибольшее внимание получили доклады ведущих ученых: д.т.н., проф. Алтуниной Любови Константиновны (Институт химии нефти СО РАН) “Новые композиции и технологии для увеличения нефтеотдачи месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти”; д.х.н., проф. Истомина Владимира Александровича (Центр добычи газа ООО

“Газпром ВНИИГАЗ” и Центр добычи углеводородов Сколтеха) “Предупреждение гидратообразования в промысловых системах: новые аспекты”; д.х.н. Манакова Андрея Юрьевича (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) “Газовые гидраты: общая информация”; д.х.н. Лавренова Александра Валентиновича (Центр новых химических технологий ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”) “Высокоэнергетические топлива на основе нефтяного сырья”; д.х.н., проф. Доломатова Михаила Юрьевича (Уфимский государственный нефтяной технический университет) “Электронная феноменологическая спектроскопия – перспективное направление в исследовании нефти и многокомпонентных органических веществ”; д.х.н. Нестерова Анатолия Николаевича (Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН) “Влияние L-лейцина на кинетику и механизм гидратообразования CO₂”; д.х.н. Хлыстова Олега Михайловича (Лимнологический институт СО РАН) “Характеристики газовых гидратов в зоне нефтепроявлений озера Байкал”.

В рамках Конференции проведены традиционные Школы молодых ученых, Конкурс устных докладов молодых ученых и флеш-презентация стендовых докладов с определением и награждением победителей.

В работе Конференции участвовали ученые и специалисты из 16 научно-исследовательских и отраслевых Институтов России, специалисты из 13 организаций и предприятий нефте- и газодобывающей промышленности, преподаватели и студенты 21 государственного университета, зарубежные ученые из одного института и двух университетов, а также представители органов власти и общественных организаций.

Конференция показала, что научные достижения и практическая значимость представленных докладов соответствует современному международному уровню, а высокая важность проведения таких форумов для обсуждения проблем в области исследования свойств углеводородного сырья, разработки теоретических и практических основ его добычи, транспорта и рационального использования, для решения экологических задач несомненна.

Заключением этого представительного форума явилось принятие решения о необходимости продолжения исследований по совершенствованию существующих и созданию новых технологий увеличения нефтеотдачи пластов, особенно трудноизвлекаемых запасов, подготовки и транспорта тяжелого углеводородного сырья, по разработке новых материалов и технологий для рационального использования природных ресурсов Арктики, по добыче и переработке нетрадиционных видов углеводородного сырья – тяжелых нефтей, природных битумов, горючих сланцев и др., по созданию эффективных катализаторов и технологий с их использованием по переработке легкого углеводородного сырья, в том числе метансодержащих газов, а также в области решения экологических проблем в нефтегазовой отрасли, в области исследования и регулирования гидратообразования и технологий практического использования газовых гидратов.

В публикуемом номере представлены статьи, подготовленные авторами по материалам X Международной конференции “Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной статьи заявляет, что у него нет конфликта интересов.

X International Conference “Oil and Gas Production, Treatment and Transportation”

A. V. Vosmerikov

Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

УДК 665.61:532.135:544:543.51

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ И СОСТАВ ОСАДКОВ

© 2024 г. Г. И. Волкова^{1, 2, *}, Д. А. Зубарев^{1, **}

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

²ФГАОУВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: galivvol@yandex.ru

**e-mail: zubarevdaniilandreevich@gmail.com

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Исследовано влияние ультразвуковой обработки, полимерной присадки и их совместного воздействия на структурно-реологические свойства высокопарафинистой малосмолистой нефти и состав выделенных осадков. Нефть обрабатывалась в ультразвуковом поле (интенсивность поля 6 Вт/см², частота 22 кГц, время 1–10 мин). Процесс осадкообразования проводился при температуре среды 30°C и температуре “холодного стержня” 5°C. Вязкостно-температурные параметры нефти определялись с использованием ротационного вискозиметра *Brookfield DV-III ULTRA*. Ультразвуковая обработка в течение 1 мин и добавка 0.05 мас. % присадки приводит к снижению вязкости в 5 раз, температуры застывания – на 8°C. Введение присадки и комплексное воздействие способствует изменению молекулярно-массового распределения *n*-алканов в осадках: сдвиг второго максимума распределения в область более высокомолекулярных компонентов и увеличение содержания *n*-алканов $\Sigma C_{17}H_{36} - C_{33}H_{68}$.

Ключевые слова: высокопарафинистая нефть, ультразвуковая обработка, полимерная присадка, вязкость, состав осадков

DOI: 10.31857/S0023117724020027 EDN: OMXCNL

ВВЕДЕНИЕ

Высокопарафинистые нефти, составляющие существенную долю в общем объеме добываемого углеводородного сырья, при низких температурах окружающей среды проявляют резко выраженные неньютоновские свойства, что необходимо учитывать в процессах добычи и транспорта [1, 2]. При перекачке таких проблемных нефтей происходит интенсивная парафинизация трубопроводов и деталей нефтяного оборудования, что значительно усложняет эксплуатацию и ведет к росту трудовых и материальных затрат. Для интенсификации процессов добычи и транспорта высокозастывающих нефтей применяют различные тепловые, физические и химические методы воздействия, которые позволяют снизить температуру застывания, вязкость нефти и замедлить образование асфальтосмолопарафиновых отложений. Традиционный способ снижения температуры застывания, вязкости, борьбы с формированием осадков на нефтяном оборудовании – введение химических реагентов, в частности полимерных присадок [3–6]. Введение присадки позволяет оптимизировать процессы транспортировки и перекачки углеводородов

и свободно перекачивать нефть и нефтепродукты при низких температурах без добавления дистиллятных фракций.

В последнее десятилетие разрабатываются физические способы обработки, позволяющие существенно улучшить структурно-механические свойства проблемных нефтей. Одним из таких методов является ультразвуковая обработка в интервале частот 22–44 кГц [7–9]. Основные физико-химические и химические изменения, которые происходят в нефтяной системе под действием акустических полей, обусловлены главным образом нелинейными эффектами, из которых наиболее важным является кавитация [10].

Цель данной работы: исследование влияния совместного действия полимерной присадки и ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства нефти и состав осадков высокопарафинистой нефти.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования взята высокопарафинистая нефть (нефть), с температурой застывания минус 4°C, содержащая 98.6 мас. % масел (в том числе 6.9 мас. % *n*-алканов), 1.4 мас. %

силикагелевых смол, асфальтены отсутствуют. Групповой состав нефти определен по стандартным методикам [11]. Используя метод жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, проводили разделение мальтенов на масла и смолы. Масла элюировали смешанным растворителем гексан–толуол (95 : 05 по объему), смолы – смесью этанол–толуол (50 : 50 по объему).

Для модификации свойств нефти использовали полимерную присадку ПП на основе полиалкилметакрилата, модифицированного додециламином [6].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ультразвуковая обработка. Ультразвуковую обработку (УЗО) нефти проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора *UD-20* (рабочая частота 22 кГц, интенсивность поля 6 Вт/см²). Масса образца составляла 40 г. УЗО проводили в течение 1–10 мин. Ячейку с образцом термостатировали в бане, заполненной водой со льдом.

Реометрия. Определение реологических параметров нефти проводили с использованием ротационного вискозиметра *Brookfield DV-III ULTRA*. Изотермические кривые течения прямого и обратного хода (зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при увеличении скорости сдвига, а затем при ее понижении) снимали в интервале скоростей сдвига 0–85 с⁻¹ при температуре 5°C. В результате получены петли гистерезиса, характерные для тиксотропных жидкостей. По площадям петель гистерезиса рассчитывали удельную энергию разрушения структурированных систем под действием механического сдвига [12].

Температура застывания. Температуру застывания (*T_з*) нефти определяли с помощью прибора ИППН “Кристалл” марки SX-800 (Россия).

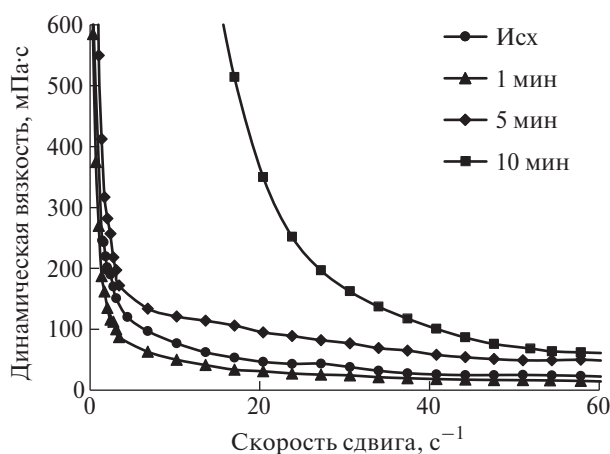


Рис. 1. Влияние времени УЗО на вязкость нефти при 5°C.

Осадкообразование. Количественную оценку процесса осадкообразования проводили на установке, разработанной на основе метода “холодного стержня”. Время эксперимента составляло 1 час при температуре нефти плюс 30°C, температуре стержня плюс 5°C. Массу осадка, образовавшегося на холодном стержне, определяли гравиметрически, и полученные значения пересчитывали на 100 г нефти. Степень ингибирования процесса осадкообразования (*I*, %) рассчитывали по формуле

$$I = \frac{(W_0 - W_1) \times 100}{W_0}, \quad (1)$$

где W_0 – выход осадка для исходной нефти, г; W_1 – выход осадка для нефти после обработки, г.

Масляную фракцию нефти и осадков анализировали методом хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометрической квадрупольной системе *GSMS-DFS “Termo Scientific” MIM* (multiple ion monitoring). Сканирование масс-хроматограмм проводили по характеристичным ионам в режиме программирования температуры: начальная температура 80°C, конечная 300°C, скорость 4°C/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре [13]. Для разделения использовали капиллярную кварцевую колонку длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм с неподвижной фазой *DB-5MS* (толщина пленки 0.35 мкм). Газ носитель – гелий. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне молекулярных масс до 500 а.е.м. В качестве стандарта был использован дейтероаценафтен. Для обработки полученных данных пользовались программой *Xcalibur*. Идентификацию соединений выполняли с использованием литературных

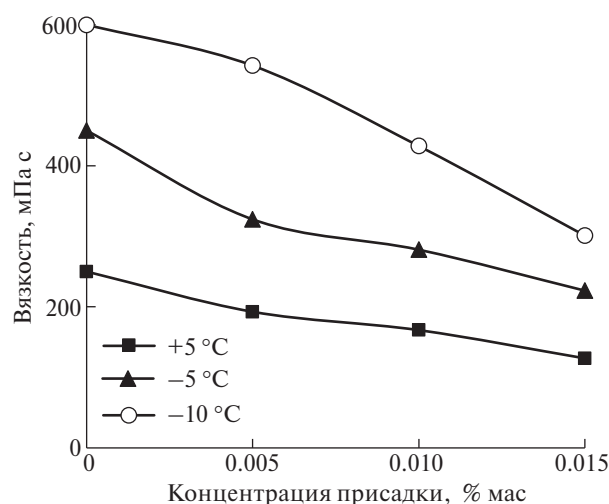


Рис. 2. Влияние концентрации присадки ПП на вязкость нефти при различных температурах.

данных и компьютерной библиотеки спектров *NIST 0.2*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные ранее исследования показали, что УЗО высокопарафинистых систем, проведенная при комнатной температуре, негативно сказывается на их структурно-механических характеристиках, в частности, увеличивается вязкость, температура застывания и количество асфальтосмолопарафиновых отложений [12, 14, 15]. В данной работе УЗО проводили в течение 1–10 мин при температуре плюс 0–5°C, которая близка к температуре застывания нефти. Полимерную присадку ПП вносили также в охлажденную нефть.

Для исходной нефти наблюдается высокая степень структурированности системы в диапазоне скоростей сдвига от 0.1 до 60 с⁻¹ (рис. 1). При дальнейшем увеличении скорости сдвига структура разрушается, и система приобретает свойства ньютоновской жидкости. Как видно из рис. 1, только кратковременная УЗО в течение 1 мин приводит к снижению вязкости нефти во всем диапазоне скоростей сдвига. Максимальная депрессия вязкости достигается в области малых скоростей сдвига: при скорости сдвига 3 с⁻¹ вязкость снижается в 1.5 раза (с 150 до 100 мПа·с). При увеличении времени УЗО вязкость обработанной нефти растет, и после 10 мин эффективная вязкость при скорости сдвига 3 с⁻¹ увеличивается в 10 раз по сравнению с исходной нефтью.

Температура застывания обработанной нефти постепенно возрастает при увеличении времени воздействия и сдвигается в область положительных температур: +0.3, +2 и +4°C через 1.5 и 10 мин соответственно.

Присадка, введенная в нефть в концентрации 0.005 мас. %, снижает вязкость нефти на 23, 28 и 10% при температурах +5, -5 и -10°C соответственно (рис. 2). Увеличение концентрации ПП усиливает депрессорный эффект, причем снижение вязкости более заметно при значительных отрицательных температурах: при минус 10°C вязкость снижается в 2 раза в присутствии 0.015 мас. % ПП.

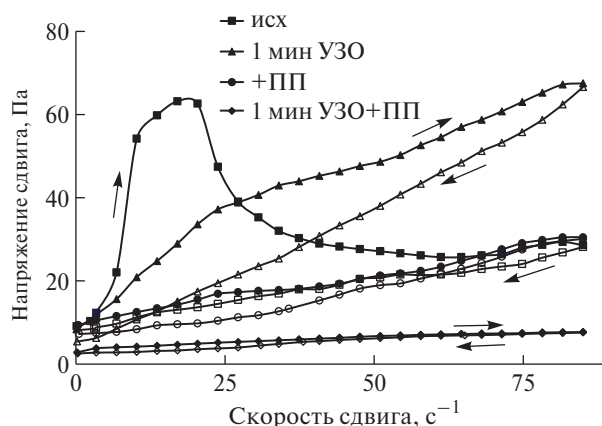


Рис. 3. Кривые течения прямого и обратного хода нефти при температуре 5°C.

В присутствии присадки при концентрации, составляющей 0.05 мас. %, эффективная вязкость нефти при скорости сдвига 3 с⁻¹ уменьшается в 2.7 раза (табл. 1). Введение присадки после УЗО (комплексное воздействие) приводит к дополнительному снижению вязкости до 31 мПа·с, что в пять раз меньше, чем вязкость исходной нефти.

Температура застывания нефти после 1 мин УЗО, как отмечалось выше, повышается на 4°C, а введение ПП и комплексное воздействие дает депрессию температуры застывания, составляющую 7°C и 8°C соответственно (табл. 1).

Для характеристики прочности структур, формирующихся в исследуемых образцах, использованы изотермические кривые течения прямого и обратного хода, образующие петлю гистерезиса (рис. 3). Исходная нефть при 5°C существенно структурирована, о чем свидетельствуют высокие значения напряжения сдвига кривой прямого хода в области малых скоростей сдвига. При увеличении механической нагрузки исходная структура разрушается и не восстанавливается после снятия нагрузки в условиях эксперимента. Площадь петли несколько снижается после УЗО, а после комплексной обработки кривые прямого и обратного хода практически совпадают. По площади петли гистерезиса рассчитана удельная энергия разрушения дисперсной системы. Значения ΔW , характеризующие прочность струк-

Таблица 1. Влияние условий обработки на структурно-механические характеристики нефти и количество осадка

Образец	Вязкость, МПа·с*	Tз, °C	ΔW , кДж/м ³	Количество осадка, г/100 г нефти	I, %
Нефть	151	-4	132	3.25	-
1 мин УЗО	100	0	116	5.43	-67
ПП	56	-11	21	1.31	60
1 мин УЗО + ПП	31	-12	2	0.95	71

*Температура 5°C, скорость сдвига 3 с⁻¹.

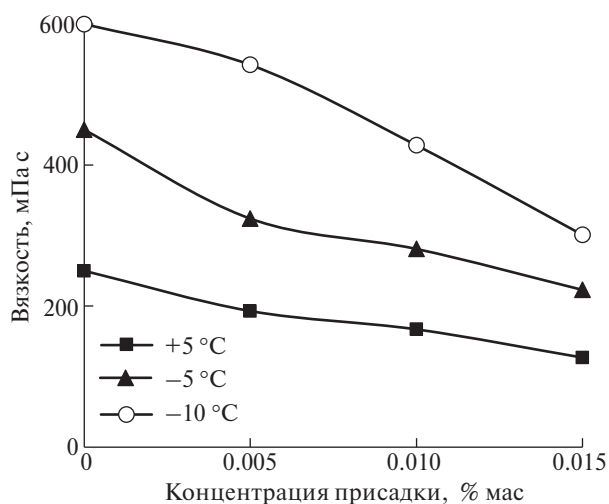


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение n -алканов в маслах осадков нефти.

туры нефтяной дисперсной системы, снижаются в 6 раз после внесении присадки, а после комплексного воздействия – в 66 раз (табл. 1).

Изменение вязкостно-температурных параметров обработанной нефти непременно повлияет на формирование дисперсной фазы и ее состав. Обработка нефти ультразвуком приводит к снижению вязкости, однако увеличивается температура застывания и количество осадка (табл. 1). Введение присадки ПП значительно замедляет процесс осадкообразования: масса осадка снижается в 2.5 раза, степень ингибирования составляет 60%. Комплексное воздействие усиливает ингибирующий эффект присадки.

Из полученных осадков выделена масляная фракция и определен состав n -алканов с использованием метода хроматомасс-спектрометрии. Молекулярно-массовое распределение n -алканов в осадках как исходной, так и обработанной нефти имеет бимодальный характер. Максимумы распределения n -алканов в осадке исходной нефти приходятся на $C_{13}H_{28}$ и $C_{18}H_{38}$ (рис. 4). УЗО практически не влияет на состав и характер распределения n -алканов в осадке. В присутствии присадки ПП максимумы распределения n -алканов приходятся на $C_{12}H_{26}$ и $C_{18}H_{38}$. После максимума $C_{18}H_{38}$ наблюдается плато для фракции

$C_{19}H_{40}-C_{22}H_{46}$. После комплексного воздействия распределение n -алканов осадка представлено двумя пиками при $C_{12}H_{26}$, $C_{16}H_{34}$ и широким плато для фракции $C_{19}H_{40}-C_{22}H_{46}$, как и в алканах, полученных из осадка нефти с присадкой. После комплексного воздействия, а особенно после введения присадки, в осадках значительно снижается доля жидких n -алканов и увеличивается доля твердых (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ультразвуковая обработка высокопарафинистой нефти, проведенная при температуре близкой к температуре застывания, приводит к снижению вязкости, но растет температура застывания и масса осадка. Комплексное воздействие, включающее 1 мин УЗО и последующее внесение присадки в количестве 0.05 мас. %, способствует улучшению структурно-механических параметров нефти. Кратковременная УЗО не влияет на распределение n -алканов в осадках. В осадках, выделенных из нефти с присадкой и комплексного воздействия на нефть, изменяется характер молекулярно-массового распределения и увеличивается содержание n -алканов фракции $C_{18}-C_{33}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500049-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chala G.T., Sulaiman S.A., Japper-Jaafar A. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2018. V. 251. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2017.11.008>
2. Гаррис Н.А., Полетаева О.Ю., Бакиев Т.А. // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2020. № 3. С. 64. <https://doi.org/10.24411/0131-4270-2020-10311> [Transport and Storage of Oil Products and Hydrocarbons, 2020, no. 3, p. 64.

Таблица 2. Влияние воздействия на содержание n -алканов в маслах осадков нефти

Образец	Содержание, отн. %		$\Sigma n-(C_{11}-C_{16})/\Sigma n-(C_{17}-C_{33})$
	$\Sigma n-(C_{11}-C_{16})$	$\Sigma n-(C_{17}-C_{33})$	
Нефть	38.7	61.3	0.63
1 мин УЗО	38.5	61.5	0.63
ПП	30.3	69.7	0.43
1 мин УЗО+ПП	36.7	63.3	0.58

- <https://doi.org/10.24411/0131-4270-2020-10311>].
3. Ansari F., Shinde S. B., Paso K. G., Sjöblom J., Kumar L. // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. P. 3372. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03747>
 4. Литвинец И.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В. // *Нефтяное хозяйство*. 2018. № 2. С. 85. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-2-85-89> [Oil industry, 2018, no. 2, p. 85.]
 5. Afra S., Hisham A., Nasr-El-Din H., Socci D., Zheng Cui. // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 481. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.111>
 6. Казанцев О.А., Волкова Г.И., Прозорова И.В., Литвинец И.В., Орехов Д.В., Самодурова С.И., Каморин Д.М., Мойкин А.А., Меджибовский А.С. // *Нефтехимия*. 2016. Т. № 1. С. 76. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040073> [Petroleum Chemistry, 2016, vol. 56, no. 1, p. 68. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060079>]
 7. Wang Z., Fang R., Guo H. *Advances in ultrasonic production units for enhanced oil recovery in China* // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 60. P. 104791. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104791>
 8. Hofstatter H., Pavlov M.V., Mastobaev B.N. // *SOCAR Proc.* 2014. № 4. P. 35. <https://doi.org/10.5510/OGP20140400219> [Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2014. № 4. С. 35. <https://doi.org/10.5510/OGP20140400219>].
 9. Abramov V.O., Abramova A.V., Bayazitov V.M., Altunina L.K., Gerasin A.S., Pashin D.M., Mason Timothy J. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. V. 25. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.014>
 10. Cui J., Zhang Z., Liu X., Liu L., Peng J. // *Fuel*. 2020. V. 263. 116638. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116638>
 11. Абрютин Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А. *Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие*. Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темяно, Л. И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
 12. Морозова А.В., Волкова Г.И. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. № 28. С. 508. <https://doi.org/10.15372/CSD20202570> [Chemistry for Sustainable Development, 2020, vol. 28, p. 494].
 13. Методика идентификации органических соединений в смесевых композициях синтетического и природного происхождения методом хромато-масс-спектрометрии. СТП СШЖИ 1232-2009, 2009. 3 с.
 14. Anufriev R.V., Volkova G.I. // *Key Engineering Materials*, 2016. V. 670. P. 55. <https://doi.org/10.4028/scientific.net/KEM.670.55>
 15. Ануфриев Р.В., Волкова Г.И. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2016. Т. 327. № 10. С. 50. [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2016, vol. 327, no. 10, p. 50].

Influence of Processing Conditions on the Properties of High Paraffin Oil and Sediment Composition

G. I. Volkova^{1,2,*} and D. A. Zubarev^{1,**}

¹*Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

²*National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: galivvol@yandex.ru

**e-mail: zubarevdaniilandreievich@gmail.com

The influence of ultrasonic treatment, a polymer additive, and their combined effect on the structural and rheological properties of high paraffin, low-resin oil and the composition of separated sediments is studied. The oil was processed in the ultrasonic field (with the field intensity of 6 W/cm², the frequency of 22 kHz, and the time of 1–10 min). The sedimentation process was carried out at an ambient temperature of 30°C and a coldfinger temperature of 5°C. A Brookfield DV-III ULTRA rotary viscometer was used to determine the viscosity-temperature parameters of the oil. Ultrasonic treatment for 1 min and a polymer additive (0.05 wt%) leads to a decrease in the viscosity by a factor of 5 and in pour point by 8°C. The introduction of the additive and the complex effect contribute to changes of the molecular weight distribution of *n*-alkanes in the sediments, viz. the second distribution maximum shifts to the region of higher molecular weight components and the concentration of *n*-alkanes $\Sigma C_{17}H_{36}-C_{33}H_{68}$ increases.

Keywords: highly paraffinic oil, ultrasonic treatment, polymer additive, viscosity, sediment composition

УДК 621.892:622.276.72

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА СОСТАВ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЯНЫХ ОСАДКАХ

© 2024 г. И. В. Прозорова*, Н. В. Юдина**

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*e-mail: piv@ipc.tsc.ru

**e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 04.11.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Изучено влияние ингибирующей композиции на основе амфифильного полимера полиакрилата и стеариновой кислоты на состав парафиновых углеводородов в асфальтосмолопарафиновых отложениях (АСПО) высокопарафиновой нефти. Показано, что с добавлением в нефть амфифильного полимера и композиции наблюдаются различия в характере их молекулярно-массового распределения парафиновых углеводородов АСПО. Действие полимера приводит к снижению содержания углеводородов состава $\Sigma C_{16}-C_{21}$ и увеличению доли высокомолекулярных углеводородов $\Sigma C_{22}-C_{34}$. Применение стеариновой кислоты в качестве ПАВ в составе композиции, наоборот, снижает количество высокомолекулярных парафиновых углеводородов.

Ключевые слова: нефть, ингибирующая композиция, амфифильный полимер, стеариновая кислота, парафиновые углеводороды

DOI: 10.31857/S0023117724020037 EDN: OMSSMG

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития нефтяной промышленности увеличилось число месторождений с высокопарафинистых нефтей, что связано с выпадением асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). АСПО формируются на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования при добыче и транспортировке нефтей [1]. Также нефтяные отложения могут образовываться в межпромысловых трубопроводах, в установках комплексной подготовки нефтяных систем и в резервуарах товарных парков нефти [2].

АСПО представляют структурированную систему, которая содержит в своем составе парафиновые углеводороды (ПУ) (40–60 мас. %), смолисто-асфальтеновые компоненты (10–56 мас. %) нефти и неорганические включения (песок, глина, соли, вода) [1]. Состав АСПО зависит от условий их формирования, при изменении которых может изменяться и состав осадков [3]. Парафиновые углеводороды (ПУ), входящие в состав нефтяной системы в растворенном или кристаллическом состоянии и являющиеся смесью церезинов и насыщенных алканов (парафиновых и изо-парафиновых углеводородов), составляют основную долю АСПО парафинового типа [1, 2, 4]. Образование АСПО значительно осложняет добычу и транспортировку нефтей.

В связи с этим актуальным становится поиск новых технологических решений в области добычи проблемных нефтей, одним из которых является применение химических реагентов комплексного действия для снижения их вязкости и ингибирования процесса образования АСПО в нефтяных системах [5].

Для большинства неньютоновских сред реологические аномалии проявляются в пристенном слое на границах раздела нефтяных потоков с металлом. Известно, что в полимерные присадки часто для улучшения их свойств добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как спирты, эфиры, кислоты, амины и другие. ПАВ по своей природе способны адсорбироваться на границе твердое тело–жидкость, изменяя условия смачивания и образуя слой ориентируемых определенным образом молекул [6]. ПАВ проявляют свое действие не только на границах раздела нефть–металл и нефть–вода, но и, проникая через эти границы, в объеме нефти, изменяют структуру нефтяной дисперсной системы и тем самым снижают сдвиговую прочность. Это явление также отражается на улучшении реологических характеристик нефтей. Поэтому изучение влияния многокомпонентной композиции, состоящей из полимера и ПАВ, на состав парафиновых углеводородов в образующихся нефтя-

ных осадках представляет как практический, так и научный интерес.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния ингибирующей композиции на количество образующихся отложений в нефти, их групповой состав, микроструктуру, состав парафиновых углеводородов масляной фракции АСПО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование влияния ингибирующей композиции проводили на высокопарафинистой нефти с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика исследуемой нефти

Температура застывания, °С	Содержание, мас. %		
	масла (ПУ)	смолы	асфальтены
+7.0	85.1 (6.5)	11.9	3.0

В качестве полимера (П) использовали амфифильный полиакрилат (C_{16-20}), модифицированный солью алкилбензолсульфокислоты (C_{12}) додециламина, поверхностно-активным веществом выступала стеариновая кислота.

Количество АСПО определяли на лабораторном аппарате методом “холодного стержня”. Он состоит из термостатированного стального цилиндра, погруженного в герметичный термостатированный сосуд, содержащий нефть. Температуру нефти поддерживали на уровне 30°С, температуру стержня – 15°С.

Массовую долю асфальтенов, содержащихся в нефти и АСПО, определяли при помощи “холодного” способа Гольде, масляных и смолистых компонентов проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ГОСТ 11851-2018), а парафиновых углеводородов по ГОСТ 11851-2018.

Микроструктуру углеводородов масляной фракции АСПО изучали с использованием оптической микроскопии в проходящем свете на

микроскопе серии *Axio Lab.A1* (“*Carl Zeiss*”). Для расчета размеров кристаллических образований ПУ проводили обработку полученных фотографий с помощью программ *Zen* и *Axio Vision* от “*Zeiss*”.

Компонентный анализ органических соединений в масляных пробах нефтяных образцов определяли методом хромато-масс-спектрометрии. Работа выполнена с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра *DFS* фирмы “*Thermo Scientific*” (Германия) и хроматографической кварцевой капиллярной колонки фирмы “*Thermo Scientific*” внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщина фазы – 0.25 мкм, неподвижная фаза – *TR-5MS*. Режим работы хроматографа: газ-носитель – гелий, температуры испарителя и интерфейса 250°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование процесса образования АСПО в нефти показало, что при использовании амфифильного полимера степень ингибирования составила 82 мас. %, а в композиции полимер + стеариновая кислота – 91 мас. %. Композиция на основе амфифильного полимера совместно с ПАВ влияет не только на количество АСПО, но и на его состав (табл. 2). В составе АСПО снижается количество масел и увеличивается содержание смол на 10.8 мас. %.

Известно, что химические реагенты, которые предотвращают процесс образования АСПО, взаимодействуют преимущественно с ПУ нефтяных систем [7–10], что сопровождается изменением состава *n*-алканов в осадках. Поэтому с помощью метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС) определен индивидуальный состав *n*-алканов масляной фракции АСПО, выделенных из исследуемых нефтяных систем без присадки и в присутствии амфифильного полимера и стеариновой кислоты. Молекулярно-массовое распределение (ММР) ПУ масляной фракции исходной нефти имеет мономодальный характер с максимумом, приходящимся на C_{24} (рис. 1). Парафиновые углеводороды АСПО, выделенные из нефти, характе-

Таблица 2. Компонентный состав АСПО исследуемых образцов

Образец	Содержание, масс. %		
	масла	смолы	асфальтены
Исх. нефть	85.2	11.8	3.0
АСПО исходной нефти	87.7	9.4	2.9
АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$	80.6	16.5	2.9
АСПО нефти + П	83.6	13.5	2.9
АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$ + П	76.9	20.1	3.2

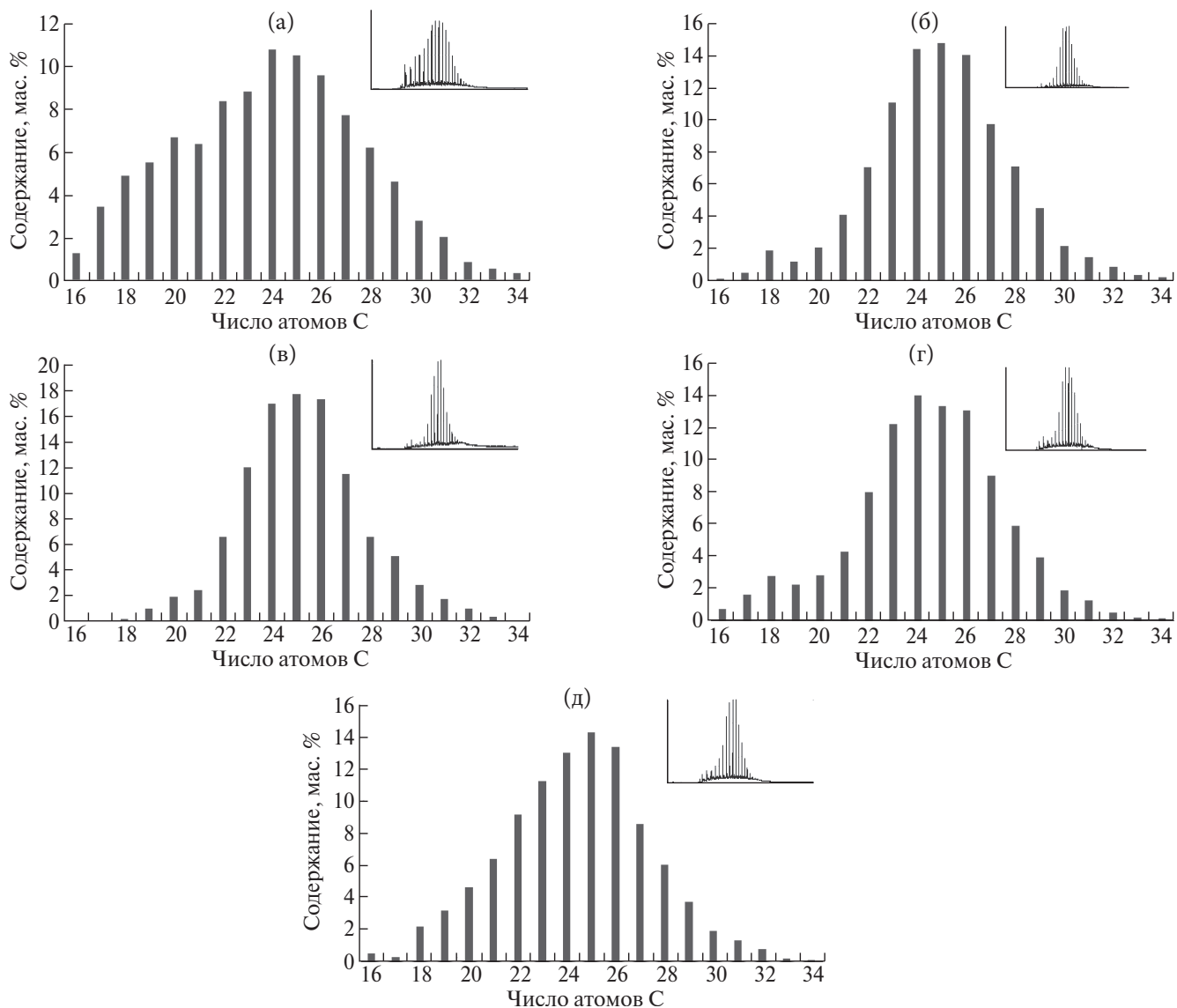


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в масляных фракциях АСПО при добавлении полимера и стеариновой кислоты: (а) – нефть, (б) – АСПО, (в) – АСПО нефти + П, (г) – АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$, (д) – АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$ + П.

ризируются мономодальным ММР с максимумом, который приходится на C_{23} – C_{25} . В присутствии амфифильного полимера наблюдается также мономодальность в распределении *n*-алканов с максимумом, приходящимся на C_{25} . Добавление полимера привело к заметному уменьшению содержания *n*-алканов состава ΣC_{16} – C_{21} (табл. 2), а также к увеличению количества более высокомолекулярных углеводородов ΣC_{22} – C_{34} . Для АСПО, выделенного из нефти с добавлением стеариновой кислоты как индивидуально, так и совместно с амфифильным полимером, отмечается мономодальный характер ММР, но уже с более выраженным максимумом, приходящимся на C_{24} .

Анализируя данные, приведенные в табл. 3, видно, что в присутствии полимера наиболее значительные изменения характерны именно для группы парафиновых углеводородов ΣC_{16} – C_{21} : их содержание заметно падает в составе АСПО. Это свидетельствует о наиболее эффективном взаимодействии с полимером, что способствует удерживанию углеводородов ΣC_{16} – C_{21} в объеме исходной нефтяной системы.

При температуре ниже температуры начала кристаллизации ПУ взаимодействие *n*-алканов с молекулами полимера происходит за счет адсорбции и совместной сокристаллизации. При этом структурообразование ПУ предотвращается

Таблица 3. Состав *n*-алканов АСПО исходной нефти и с добавлением полимера и стеариновой кислоты

Образец	Содержание, мас. %	
	$\Sigma C_{16}-C_{21}$	$\Sigma C_{22}-C_{34}$
АСПО	10.2	89.8
АСПО + П	5.4	94.6
АСПО + $C_{18}H_{36}O_2$	17.0	83.0
АСПО + $C_{18}H_{36}O_2$ + П	26.4	74.6

вследствие стерического фактора, т.е. большого объема алкильных групп в полимере, обращенных к углеводородной среде или ее полярных групп, которые не дают дальше расти кристаллам. Полимер может взаимодействовать с растворенными ПУ участками основной углеводородной цепи за счет дисперсионных взаимодействий. Также молекулы полимера могут вести себя как ПАВ, адсорбируясь на поверхности образующихся кристаллов ПУ, они создают барьер для их дальнейшего сближения и роста. Исходя из этого, можно предположить, что амфифильный полимер взаимодействует в нефти с *n*-алканами состава $\Sigma C_{16}-C_{21}$ углеводородным радикалом.

Добавление стеариновой кислоты в состав ингибирующей композиции повышает концентрацию углеводородов $\Sigma C_{16}-C_{21}$ на 4.7–6.8 мас. % и снижает долю высокомолекулярных углеводородов $\Sigma C_{22}-C_{34}$, действуя как ПАВ.

Анализ полученных микрофотографий, приведенных на рис. 2, показал, что для масляной фракции АСПО исходной нефтяной системы характерна сплошная кристаллическая структура по всему объему с размерами от 23 до 45 мкм (рис. 2, а). Встречаются радиально-лучистые структуры со средним диаметром 32 мкм. Кристаллизация ПУ в присутствии стеариновой кислоты не привела к изменению игольчатой струк-

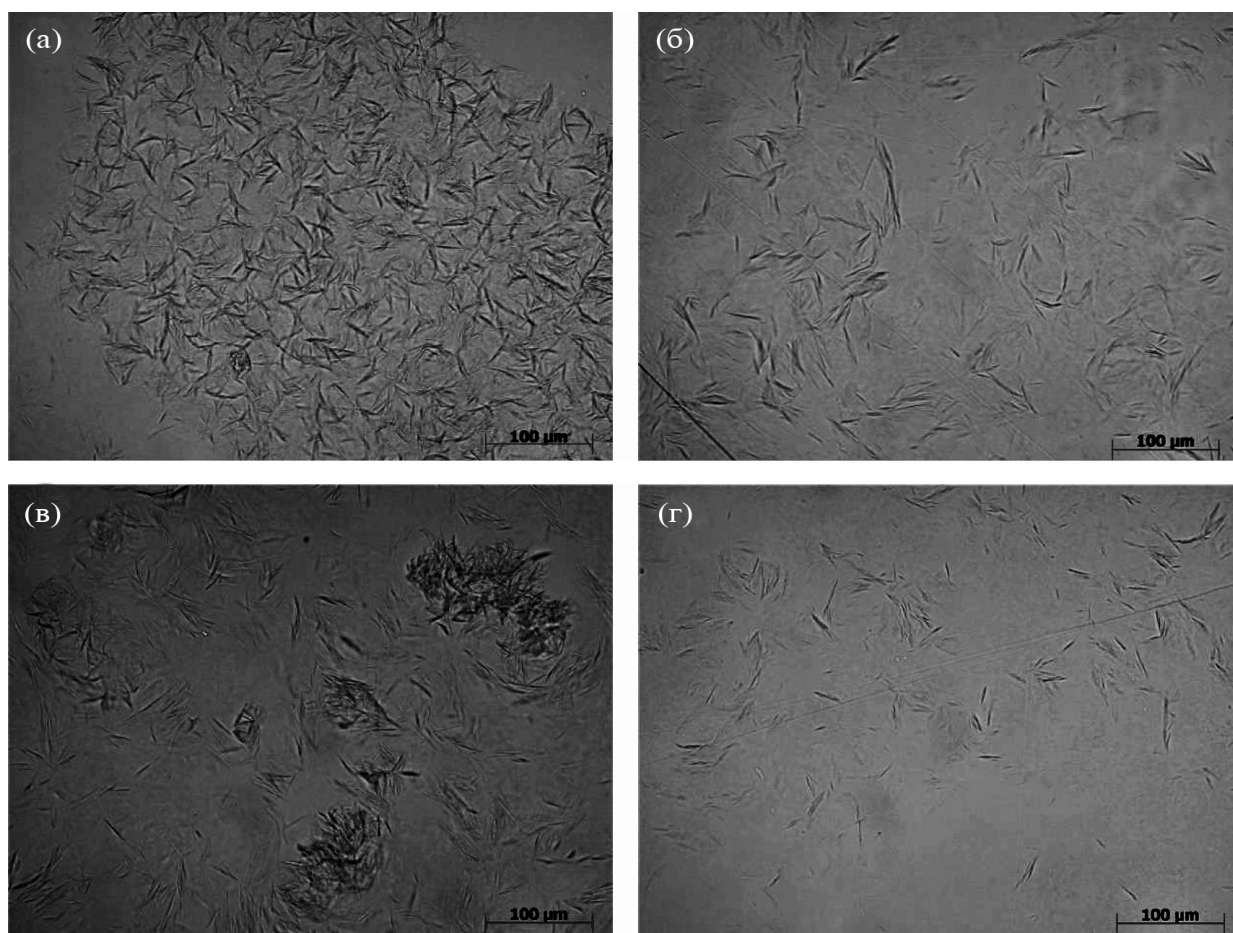


Рис. 2. Микрофотографии масляных фракций исследуемых образцов: (а) – АСПО исх. нефти, (б) – АСПО нефти + П, (в) – АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$, (г) – АСПО нефти + $C_{18}H_{36}O_2$ +П.

туры. Средний размер кристаллов ПУ составляет 20 мкм (рис. 2, б).

На рис 2 в показано, что при добавлении к исходной нефтяной системе амфифильного полимера в нефтяном осадке наблюдается образование дендритных структур, размеры которых составляют 18–38 мкм. Большая часть кристаллических образований имеет размеры около 24 мкм. Дендритные структуры парафиновых углеводородов могут образовываться в процессе кристаллизации на участках кристаллов, блокированных полимером в меньшей степени. Также стоит отметить, что при добавлении полимера уменьшается количество скоплений ПУ и увеличение зоны аморфности.

В АСПО при добавлении в нефть ингибирующей композиции на основе полимера и стеариновой кислоты наблюдается снижение количества скоплений параллельно-ориентированных игольчатых структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что использование стеариновой кислоты как индивидуально, так и совместно с полимером приводит к уменьшению размеров агрегатов парафиновых углеводородов в масляной фракции исследуемых АСПО.

Показано влияние амфифильного полимера совместно с карбоновыми кислотами на состав парафиновых углеводородов в нефтяном осадке. Добавление полимера приводит к снижению содержания *n*-алканов состава C₁₆–C₂₁ и увеличению количества высокомолекулярных углеводородов. Применение стеариновой кислоты в качестве ПАВ повышает долю более легких углеводородов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет

средств бюджета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eke W., Kyei S. K., Achugasim O., Ajiyenka J. A. // *Applied Petrochem. Res.* 2021. № 2. P. 199. <https://doi.org/10.1007/s13203-021-00271-1>
2. Bin X. // *Petrol. Sci. Tech.* 2018. V. 36. P. 1635. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1496113>
3. Zhao Y., Kumar L., Paso K., Safieva J. // *Energy Fuels.* 2012. V. 26. № 10. P. 6323. <https://doi.org/10.1021/ef3012454>
4. Singh P., Venkatesan R., Fogler H.S. Nagarajan N. // *AIChE Journal.* 2000. V. 46. № 5. P. 1059. <https://doi.org/10.1002/aic.690460517>
5. Vignati E., Piazza R., Visintin R.F.G., Lapasin R, D'Antona P., Lockhart T.P. // *Physics: Condensed Matter.* 2005. V. 17. № 45. P. 3651. <https://doi.org/10.1088/09538984/17/45/061>
6. Quan Q., Wang W., Wang P., Yang J. // *Brazilian J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. № 4. P. 1055. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160334s20150023>
7. Visintin R.F.G., Lapasin R., Vignati E., D'Antona P. // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 14. P. 6240. <https://doi.org/10.1021/la050705k>
8. Bidmus H.O., Mehrotra A.K. // *Energy Fuels.* 2009. V. 23. № 6. P. 3184. <https://doi.org/10.1021/ef900224r>
9. Lee J., Zahir L.H.A., Larsson R.G. // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. № 10. P. 12330. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02184>
10. Cabanillas J.P., Leiroz A.T., Azevedo L.F.A. // *Energy Fuels.* 2016. V. 30 № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02344>

The Effect of the Inhibitory Composition on the Composition of Paraffin Hydrocarbons in Oil Sediments

I. V. Prozorova*, N. V. Yudina**

Institute of Petroleum Chemistry

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e-mail: piv@ipc.tsc.ru*

***e-mail: natal@ipc.tsc.ru*

The effect of an inhibitory composition based on an amphiphilic polymer of polyacrylate and stearic acid on the composition of paraffinic hydrocarbons in asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) of high-paraffin oil was studied. It is shown that with the addition of an amphiphilic polymer and a composition to oil, differences are observed in the nature of their molecular mass distribution of paraffinic hydrocarbons of the surfactants. The action of the polymer leads to a decrease in the content of hydrocarbons of the composition $C_{16}-C_{21}$ and an increase in the proportion of high-molecular hydrocarbons $C_{22}-C_{34}$. The use of stearic acid as a surfactant in the composition, on the contrary, reduces the amount of high molecular weight paraffin hydrocarbons.

Keywords: *oil, inhibitory composition, amphiphilic polymer, stearic acid, paraffinic hydrocarbons*

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ АСФАЛЬТЕНОВЫХ И СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2024 г. Ю. В. Лоскутова*, Н. В. Юдина**, А. В. Лукьянец***

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*e-mail: reoil@ipc.tsc.ru

**e-mail: natal@ipc.tsc.ru

***e-mail: lukyanetsav@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

С помощью вольтамперометрического метода электровосстановления кислорода проведен анализ антиоксидантной активности выделенных из двух нефтей различного состава смолисто-асфальтеновых компонентов до и после воздействия магнитного поля. Для исследуемых асфальтенов, слабополярных и полярных смол с увеличением концентрации образца в растворе фонового электролита наблюдается рост или снижение антиоксидантной активности. Нефтяные антиоксиданты являются частью сложной коллоидно-структурной системы и связаны с ней ассоциативными взаимодействиями, протекающими за счет изменения размера и активности ассоциатов нефтяной системы в целом.

Ключевые слова: нефть, магнитное воздействие, антиоксидантная активность, смолы, асфальтены

DOI: 10.31857/S0023117724020044 EDN: OMRZTT

ВВЕДЕНИЕ

Вязкоупругое поведение нефтяной коллоидно-дисперсной системы во многом определяется содержанием и составом дисперсной фазы. Сложные структурные единицы в такой системе построены из углеводородных и гетероатомных соединений в соответствии со значением потенциала межмолекулярного взаимодействия и находятся в молекулярном и ассоциированном состоянии [1].

В современной научной литературе в основном обсуждаются вопросы самоорганизации нефтяных асфальтенов в различных растворителях [2, 3]. Однако, исследования поведения смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) непосредственно в нефтяной системе (НС) представляют гораздо больший интерес, поскольку полученные в растворах закономерности не отражают характера и полноты процессов, происходящих в реальных системах. Известно, что в НС смолистые компоненты представлены молекулами, находящимися в первом слое сольватной оболочки и непосредственно примыкающими к асфальтеновому ядру, спиновые состояния которых меняются при любом энергетическом воздействии (температура, давление, ввод химических реагентов или растворителя, физическое воздействие, в том числе физическими полями)

[1, 4]. Изучение механизмов процессов структурообразования в НС под воздействием внешних факторов и их взаимосвязь с вязкостно-температурными свойствами показало, что в результате волнового воздействия разрываются слабые межмолекулярные или водородные связи молекулярных комплексов (кластеров), что приводит к увеличению концентрации в дисперсионной среде ароматических и насыщенных углеводородов [5–8]. Высвобождение их из состава кластеров сопровождается снижением вязкостно-температурных параметров.

Оценить влияние внешних воздействий на структурные изменения в НС возможно по изменению кинетических характеристик нефтяных антиоксидантов (АО). Известно, что антиоксидантная активность (АОА) определяется как активностью соединений с функциональными группами, имеющими подвижный атом водорода, так и протекающими процессами, основанными на межмолекулярных взаимодействиях, приводящих к ассоциативным преобразованиям через высвобождение или связывание реакционных центров [9]. В качестве реакционных центров в нефтяных смолах и асфальтенах обычно выступают функциональные группы, свободные радикалы и незамещенные пространственно доступные положения ареновых, циклоалкановых и гетероциклических фрагментов [10].

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых нефтей

Образец	ρ_{20} , кг/м ³	T_3 , °С	Парафины, мас. %	Смолы, мас. %	Асфальтены, мас. %	ПУ/САК
СТ	872	−40.3	0.4	7.2	2.6	0.04
ВК	867	−3.6	6.7	6.2	1.6	0.86

В работе исследования АОА проводились вольтамперометрическим методом, который отличается высокой чувствительностью к присутствию в жидкой среде кислорода и его активных радикалов, что позволяет рассчитывать АОА сложных объектов, используя в качестве модельной системы процесс электровосстановления кислорода при наличии или отсутствии АО различной природы [11]. Для характеристики всего спектра действия различных классов АО можно использовать понятие “суммарной антиоксидантной активности”, характеризующей потенциальную возможность взаимодействия между собой всех компонентов сложной системы с учетом синергизма их совместного антиоксидантного действия и вклада неизвестных АО.

В статье представлены исследования вольтамперометрическим методом антиоксидантной активности нефтесодержащих систем, а именно, выделенных из двух смолистых нефтей различного состава асфальтеновых и смолистых компонентов до и после обработки постоянным магнитным полем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на образцах асфальтенов, бензольных и спиртобензольных смол, выделенных из нефти Столбового СТ (Томская обл.) и Восточно-Каменного ВК (ХМАО) месторождений. Нефти значительно различаются по температуре застывания (T_3), содержанию парафинов и асфальтенов (табл. 1). Если в СТ нефти САК являются основным компонентом дисперсной фазы НДС (соотношение парафины/САК = 0.04), то в ВК – это парафины (ПУ/САК = 0.86).

Фракции асфальтенов, бензольных и спиртобензольных смол были выделены из нефти до и после магнитного воздействия. Асфальтены осаждали “холодным” способом Гольде (ГОСТ 11858), определение содержания масляных и смолистых компонентов проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ГОСТ 11851-2018), а парафиновых углеводородов – по ГОСТ 11851-2018.

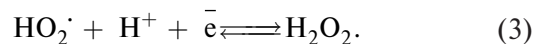
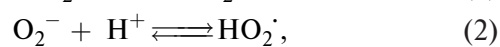
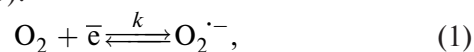
Обработку магнитным полем нефти осуществляли с помощью магнитного активатора

проточного типа серии МАУТ (ООО ПКФ “Эк-си-Кей”, г. Томск), созданного на основе постоянных магнитов Ne–Fe–В (индукция 0.3–0.4 Т). МАУТ позволяет получить 6–7 зон с чередующимися направлениями радиального магнитного поля. Влияние знакопеременного магнитного поля на нефти изучали при комнатной температуре в проточном режиме течения, время пребывания нефти в рабочей зоне МАУТ составляло порядка 2–4 с.

Температуру застывания (T_3) нефтей определяли на приборе ИНПН “Кристалл” SX-800 (г. Томск, №31553-06 Гос. Реестр РФ) с погрешностью измерения $\pm 2^\circ\text{C}$.

АОА выделенных САК оценивали с помощью вольтамперометрического метода катодного восстановления кислорода на анализаторе “Антиоксидант” (г. Томск) с использованием ртутного пленочного электрода [12]. Суть метода заключается в регистрации зависимости тока, протекающего в цепи электрохимической ячейки, от приложенного к ее электродам напряжения. Аналитическим сигналом является максимальное значение тока электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) в присутствии АО, содержащихся в исследуемом образце.

Генерация активных кислородных радикалов происходит на поверхности рабочего электрода по схеме (1–3):



При добавлении образца, содержащего АО, происходит ингибирование процесса восстановления кислорода. Система детектирования основана на определении по вольтамперограмме степени ингибирования предельного тока кислорода.

Условия проведения эксперимента: диапазон потенциалов – от 0 до -1.0 В, скорость развертки 50 мВ/с, потенциал предельного тока кислорода -0.3 В. Рабочий электрод: ртутно-пленочный; электрод сравнения: хлорид-серебряный.

Исходя из требований к хорошей растворимости НС в фоновом электролите (ФЭ) и стабильности полученных результатов, опытным путем

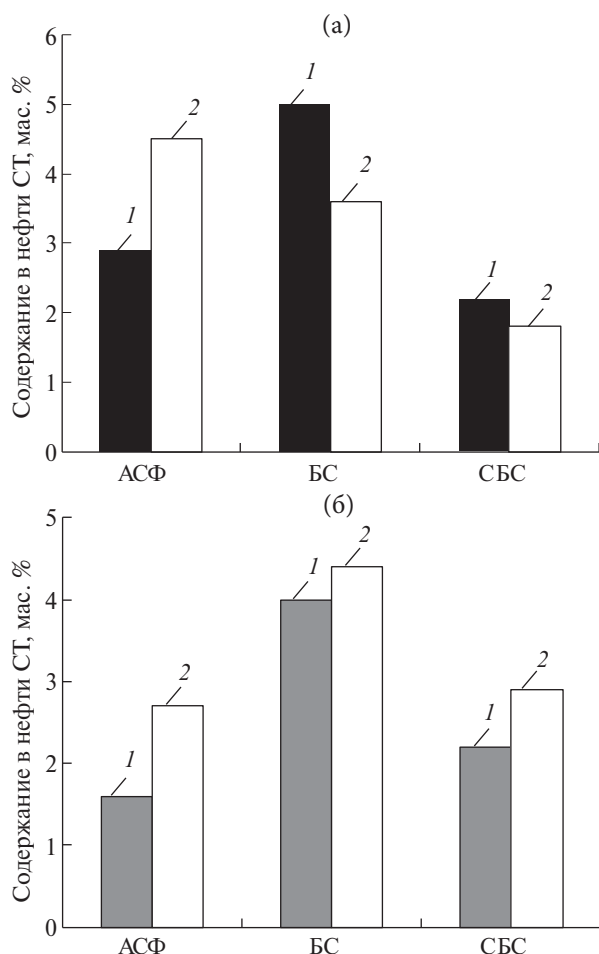


Рис. 1. Влияние магнитного воздействия на компонентный состав нефтей (а) СТ и (б) ВК: 1 – АСФ; 2 – БС; 3 – СБС.

проводили подбор сложной системы растворителей. Предложено в качестве ФЭ использовать раствор 0.1 М NaClO_4 в смеси толуол : этанол (1 : 1). Навеску анализируемого вещества растворяли в ФЭ, помещали в электрохимическую ячейку установки и перемешивали при помощи магнитной мешалки.

В ходе исследований регистрировались вольтамперограммы катодного тока ЭВ O_2 в отсутствии и присутствии добавок смол или асфальтенов, активность которых оценивали по относительному изменению предельного тока ЭВ O_2 . Вольтамперограммы фиксировали каждый раз после выдерживания исследуемого раствора при потенциале предельного тока ЭВ O_2 ($E = -1.0$ В для неводных сред) в течение 3 минут. Концентрацию анализируемого вещества в ФЭ варьировали от 0.10 до 0.30 ppm. По результатам определений строили график зависимости функции $(1 - I/I_0)$ от времени t протекания реакции восстановления кислорода в присутствии нефтяного образца в ФЭ. После обработки графика

методом наименьших квадратов рассчитывали тангенс угла наклона по линейной части кривой $d(1 - I/I_0)/dt$ и определяли кинетический критерий антиоксидантной активности K (мкмоль/(лмин)) по формуле (4):

$$K = C_{\text{O}_2}^0 \times (1 - I/I_0)/t, \quad (4)$$

где I – ток ЭВ O_2 в присутствии антиоксиданта в растворе, мкА, I_0 – ток ЭВ O_2 в отсутствии антиоксиданта в растворе, мкА, $C_{\text{O}_2}^0$ – исходная концентрация кислорода в растворе, мкмоль/л; t – время протекания реакции взаимодействия АО с активными кислородными радикалами, мин. Погрешность измерений не превышала 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из исследуемых нефтей выделены фракции асфальтенов (АСФ), слабополярных бензольных (БС) и полярных спиртобензольных (СБС) смол (рис. 1). Показано, что после магнитного воздействия (МВ) содержание асфальтенов в нефтях возросло на 27% для СТ и на 31% для ВК. Однако перераспределение смолистых компонентов после МВ протекает по-разному: если в малопарафинистой смолистой нефти СТ снижаются содержания БС и СБС, то в высокопарафинистой обработанной нефти – возрастают. Вероятно, это связано с разрушением в магнитном поле сольватной оболочки сложной структурной единицы (ССЕ), с высвобождением в дисперсионную среду асфальтеновых и окклюдированных смолистых компонентов, являющихся концентратом молекул с полярными функциональными группами и дополнительно связанных водородными связями. В магнитном поле происходит формирование новых ССЕ, где полярные СБС играют роль дополнительных реакционно-активных центров, вокруг которых идет формирование сольватной оболочки из частично поляризованных БС и обладающих дипольным моментом высокомолекулярных углеводородов нормального и изо-строения.

В работе методом ИК-спектроскопии было продолжено изучение влияния магнитной обработки на компонентный состав выделенных смол и асфальтенов. В ИК-спектрах нефтяных фракций обнаруживаются практически все характеристические полосы поглощения (п.п.) основных функциональных групп многоатомных органических молекул (рис. 2). По значениям оптических плотностей характеристических полос поглощения рассчитывали спектральные коэффициенты ароматичности C_1 (A_{1600}/A_{720}), окисленности C_2 (A_{1710}/A_{1460}), разветвленности C_3 (A_{1380}/A_{1460}), алифатичности C_4 ($A_{720} + A_{1380}/A_{1600}$)

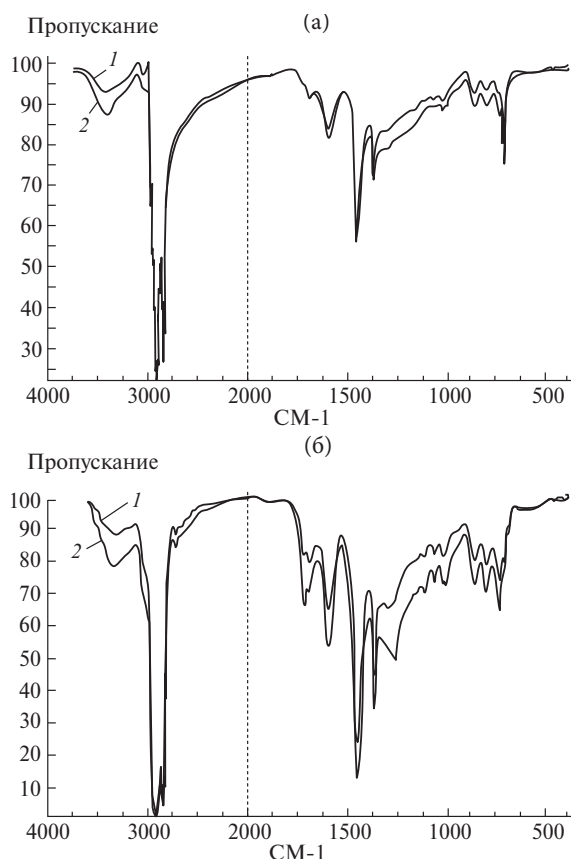


Рис. 2. ИК-спектры (а) асфальтенов, (б) бензолных смол, выделенных из нефти СТ до и после магнитного воздействия: 1 – исходный образец, 2 – после МВ.

Таблица 2. Спектральные коэффициенты, рассчитанные для выделенных из нефтей СТ и ВК асфальтенов и смол после магнитного воздействия

Образец	Спектральный коэффициент					
	C_1	C_2	C_3	C_4	A_{870}/A_{1600}	A_{1460}/A_{1600}
Нефть СТ						
АСФ до МВ	0.60	0.13	0.49	3.33	0.40	3.38
после МВ	0.93	0.16	0.61	2.73	0.55	2.71
БС до МВ	1.86	0.16	0.55	2.41	0.51	3.37
после МВ	1.45	0.19	0.56	2.37	0.36	2.99
СБС до МВ	2.3	0.34	0.69	2.23	0.39	2.59
после МВ	2.0	0.27	0.62	2.70	0.45	3.54
Нефть ВК						
АСФ до МВ	2.06	0.21	0.75	1.91	0.60	1.91
после МВ	1.95	0.22	0.75	1.97	0.57	1.95
БС до МВ	5.23	0.16	0.56	1.95	0.53	3.13
после МВ	1.68	0.18	0.62	2.44	0.57	2.90
СБС до МВ	2.11	0.27	0.61	2.48	0.42	3.32
после МВ	2.05	0.40	0.68	2.71	0.44	3.28

для определения относительного содержания структурных фрагментов в смолисто-асфальтеновых компонентах до и после МВ (табл. 2). Дополнительно определены спектральные коэффициенты, отражающие отношение замещенных (би- и трициклических ароматических структур) к общему содержанию ароматических фрагментов (A_{870}/A_{1600}) и отношение суммы алифатических фрагментов ($CH_2 + CH_3$) к ароматическим структурам (A_{1460}/A_{1600}) [13].

Показано, что для асфальтенов, выделенных из высокопарафинистой нефти ВК, коэффициент ароматичности C_1 в 2.4 раза выше, чем для асфальтенов из нефти СТ. В АСФ не обнаружено полос, характерных для карбонильных $C=O$ -групп в сложных эфирах (A_{1735}) и амидах (A_{1665}). И только в структуре асфальтенов ВК проявляются полосы небольшой интенсивности в области карбоксильных групп (A_{1700}).

Для всех смолистых компонентов характерны высокие значения коэффициентов алифатичности, а выделенные из парафинистой нефти ВК смолы БС отличаются также большим коэффициентом ароматичности C_1 . Кроме того, в структуре смол присутствуют карбонильные и карбоксильные группы, а в составе полярных СБС появляются полосы, соответствующие $C=O$ -группам в амидах.

По данным ИК-спектров, после МВ существенных изменений в структуре асфальтенов нефти ВК не происходит, у асфальтенов из обработанного полем образца СТ отмечен рост ароматичности C_1 и разветвленности парафиновых структур C_3 при понижении доли алифатических структур C_4 .

Таким образом, показано, что обработка магнитным полем нефтей СТ и ВК не приводит к существенным изменениям в алифатической структуре выделенных смолисто-асфальтеновых компонентов. При этом в асфальтенах малопарафинистой нефти СТ наблюдается снижение содержания ароматических структур и увеличение их доли в смолистых компонентах парафинистой нефти ВК.

Для выделенных из нефтей фракций смол и асфальтенов были проведены исследования антиоксидантной активности и построены зависимости величины кинетического критерия антиоксидантной активности K от концентрации образца C в фоновом электролите ФЭ (рис. 3). Для АСФ и БС исходных нефтей значения критериев K близки между собой при минимальном содержании в ФЭ (0.1 ppm), а у образца полярных смол СБС нефти СТ критерий K в этих условиях в 2 раза выше, чем у СБС нефти ВК.

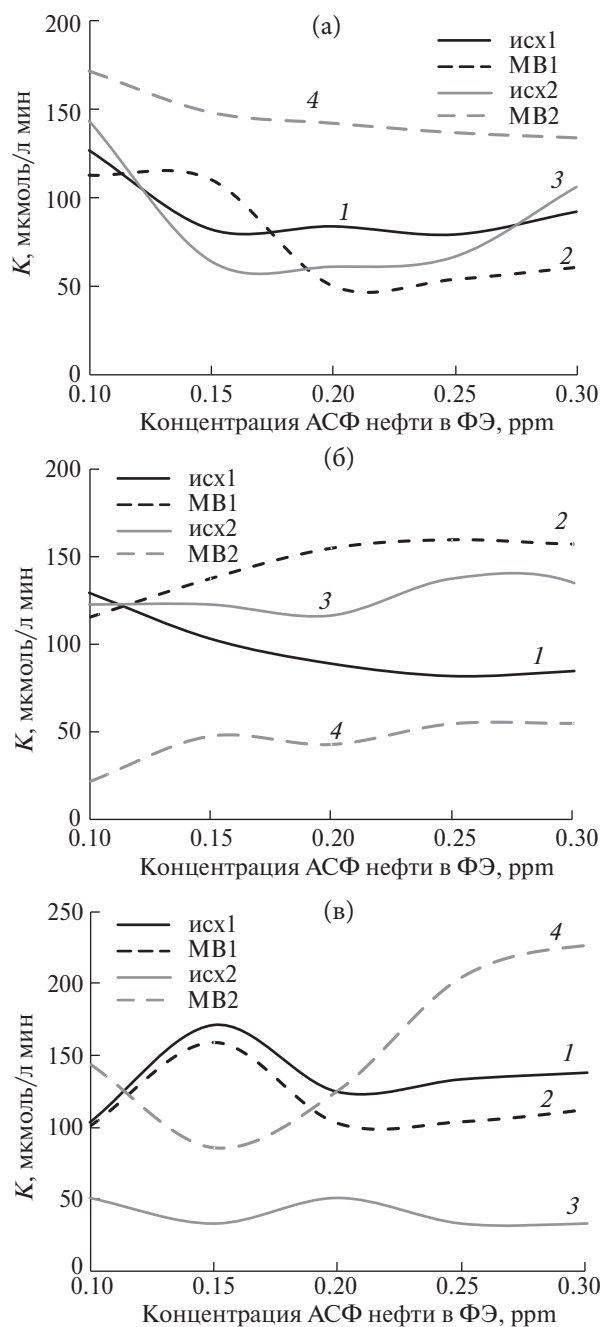


Рис. 3. Изменение величины критерия антиоксидантной активности K от концентрации C образца в ФЭ до и после магнитного воздействия асфальтенов (а), бензольных смол (б), спиртобензольных смол (в) нефтей: 1 – исх. СТ, 2 – МВ СТ, 3 – исх. ВК, 4 – МВ ВК.

С ростом концентрации C в растворе ФЭ от 0.15 до 0.30 ppm для САК малопарафинистой нефти СТ критерий K изменяется незначительно, а для фракции АСФ парафинистой нефти ВК отмечается как его понижение, так и последующий рост.

После МВ реакционная активность асфальтенов и полярных смол нефти СТ с ростом C

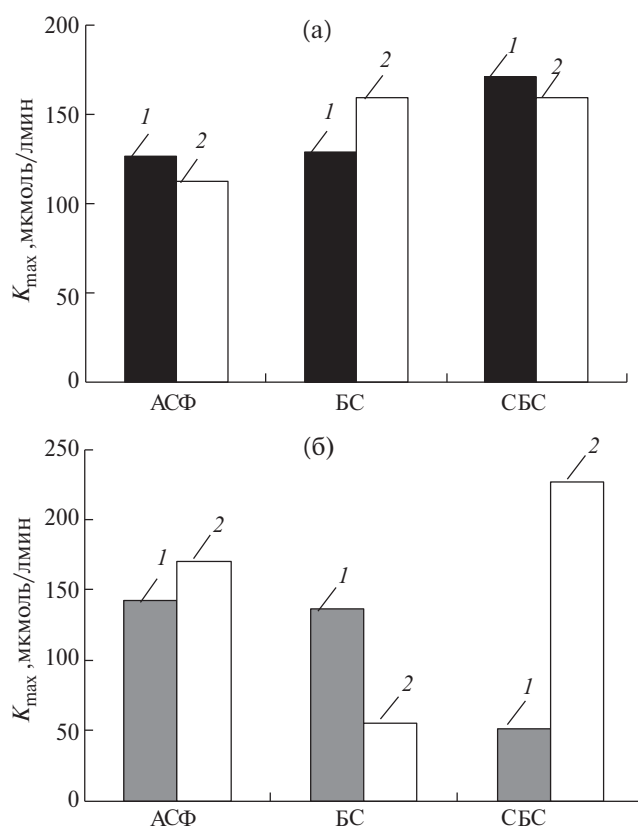


Рис. 4. Максимальные значения критерия K_{\max} нефтяных компонентов нефти СТ (а) и нефтяных компонентов нефти ВК (б) до и после магнитного воздействия: 1 – АСФ; 2 – БС; 3 – СБС.

снижается, а малополярных смол, напротив, возрастает. АСФ и СБС, выделенные из магнитообработанной нефти ВК, характеризуются более высокими значениями критерия K , а антиоксидантная активность смол БС, напротив, снижается.

Рассматривая изменение после МВ максимальных значений кинетического критерия K_{\max} фракций САК малопарафинистой нефти СТ, можно отметить, что наблюдается незначительное понижение критерия для асфальтенов и спиртобензольных смол (на 11 и 7% соответственно), а для фракции малополярных смол БС рост K_{\max} составил 24% (рис. 4, а). Реакционная активность выделенных из обработанной парафинистой нефти ВК компонентов изменяется более существенно: так для смол БС значение K_{\max} снижается на 59%, для АСФ – возрастает на 20%, а для фракции смол СБС – увеличивается в 5.3 раза (рис. 4, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение окислительно-восстановительной активности исследуемых нефтей в маг-

нитном поле связано с перераспределением в составе нефтяной коллоидно-дисперсной структуры высокомолекулярных нефтяных компонентов между дисперсионной средой и дисперсной фазой. Воздействие магнитного поля на малопарафинистую нефть СТ с соотношением компонентов дисперсной фазы ПУ/САК = 0.04 приводит к снижению количества малополярных смол СБ и, напротив, росту выделенных асфальтенов и полярных смол СБС. В процессе воздействия магнитного поля происходит формирование новых ССЕ, где роль дополнительных реакционно-активных центров выполняют асфальтены и полярные смолы, вокруг которых формируются сольватные оболочки из поляризованных нейтральных смол, обладающих в магнитном поле повышенной антиоксидантной активностью. Реакционная активность асфальтенов и полярных смол при этом немного понижается.

После обработки в магнитном поле парафинистой нефти ВК (ПУ/САК = 0.86) наблюдается значительный рост реакционной активности асфальтенов и полярных смол. Это может быть связано с разрушением сольватной оболочки ССЕ с высвобождением в дисперсионную среду асфальтенов и окклюдируемых смолистых компонентов, являющихся концентратом молекул с полярными функциональными группами и дополнительно связанных водородными связями. В результате происходит формирование ССЕ, в которых полярные смолы играют роль новых реакционно-активных центров с сольватными оболочками из частично поляризованных нейтральных смол, а также из обладающих дипольными моментами высокомолекулярных углеводородов, представленных в основном алканами нормального и изо-строения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Syunyaev, R.Z., Safieva, R.Z., Safin, R.R.* // JPSE. 2000. V. 26. № 1–4. P. 31.
[https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00018-8)
2. *Goncalves J.L., Bombard A.J.F., Soares D.A.W., Alcantara G.B.* // Energy&Fuels. 2010. V. 24. № 5. P. 3144.
<https://doi.org/10.1021/ef901302y>
3. *Tukhvatullina A.Z., Barskaya E.E., Kouryakov V.N., Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* // Petroleum & Environmental Biotechnology. 2013. V. 4. № 4. P. 1.
<https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000152>
4. *Zaidullin I.M., Valieva G.R., Aliev A.K., Lakhova A.I., Petrov S.M.* // Chem. Technol. Fuels Oils. 2017. V. 53 P. 470.
<https://doi.org/10.1007/s10553-017-0825-3>
5. *Sjoblom J., Simon S., Xu Zh.* // Colloid Interface Sci. 2015. V. 218. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.01.002>
6. *Волкова Г.И., Калинина Т.В., Морозова А.В.* // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 12. С. 71. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196212.6016> [Volkova G.I., Kalinina T.V., Morozova A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019, vol. 62, no 12. p. 71].
7. *Hjartnes T.N., Mhatre S., Gao B., Sørland G. H., Simon S., Sjöblom J.* // Colloids Surf. A. Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 586. № 5. P. 124188.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124188>
8. *Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H.* // Fuel. 2018. V. 228. P. 243.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.141>
9. *Лоскутова Ю.В., Сизова Н.В., Юдина Н.В., Петренко Т.В.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 2. С. 146. [Loskutova Yu.V., Sizova N.V., Yudina N.V., Petrenko T.V. // Petroleum Chemistry. 2005. V. 45. № 2. P. 126].
10. *Loskutova Yu.V., Kukhareva E.V., Yudina N.V.* // Pet. Chem. 2022. V. 62. P. 250.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122060135>
11. *Korotkova E.I., Karbainov Yu.A., Shevchuk A.V.* // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2002. V. 518. № 1. P. 56.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00664-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00664-7)
12. *Korotkova E.I., Karbainov Yu.A.* Volt-ampere method determining summary activity of antioxidants. RU2224997C1. 27.02.2004.
13. *Peinder P., Petrauskas D., Singelenberg F., Salvatori F., Visser T., Soulimani F., Weckhuysen B.M.* // Appl. Spectrosc. 2008. V. 62. № 4. P. 414.
<https://doi.org/10.1366/000370208784046849>

Antioxidant Activity of Asphaltene and Resinous Components in the Magnetic Field

J. V. Loskutova*, N. V. Yudina**, A. V. Lukyanets***

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e mail: reoloil@ipc.tsc.ru*

***e mail: natal@ipc.tsc.ru*

****e mail: lukyanetsav@mail.ru*

Using the voltammetric method of oxygen electroreduction, an analysis of the antioxidant activity of resin-asphaltene components isolated from 2 crude oils of different compositions before and after exposure to a magnetic field was carried out. For the studied asphaltenes, weakly polar and polar resins, an increase or decrease in antioxidant activity is observed with increasing sample concentration in the background electrolyte solution. Petroleum antioxidants are part of a complex colloidal structural system and are associated with it by associative interactions that arise as a result of changes in the size and activity of associates of the petroleum system as a whole.

Keywords: *crude oil, magnetic impact, antioxidant activity, resins, asphaltenes*

УДК 665.64,665.65

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

© 2024 г. Х. В. Нальгиева*, М. А. Копытов**

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: nalgieva.1997@gmail.com

**e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.11. 2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Исследован состав и характеристики высокомолекулярных компонентов продуктов термолитического разложения асфальтенов нефтяного остатка, полученных в сверхкритической воде без/с катализатора/ом на основе оксидов железа. Эксперименты проводили в автоклаве при температуре 450°C в течение 60 мин, катализатор получали *in situ* из трис-ацетилацетоната железа (III). Использование сверхкритической воды и полученного *in situ* катализатора позволяет увеличить выход насыщенных и ароматических углеводородов более чем в 9.5 раз в сравнении с контрольным экспериментом (термолиз без воды и катализатора) и снизить выход твердых продуктов, нерастворимых в хлороформе. Свойства высокомолекулярных компонентов, выделенных из продуктов термолитического разложения, были охарактеризованы с помощью структурно-группового анализа и ИК-спектроскопии. Высокомолекулярные компоненты, полученные при термолитическом разложении в сверхкритической воде в присутствии катализатора в сравнении с продуктами, полученными в контрольном эксперименте, характеризуются более высоким отношением Н/С и содержанием кислородсодержащих групп, а также меньшей средней молекулярной массой.

Ключевые слова: сверхкритическая вода, асфальтены, смолы, кокс, крекинг, нерастворимые продукты термолитического разложения, наночастицы, оксиды железа, магнетит, гематит, маггемит

DOI: 10.31857/S0023117724020059 EDN: OMQAKC

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается рост потребления углеводородного сырья [1, 2] и его дефицит требует расширения сырьевой базы и поиска новых методов переработки. Одним из способов увеличения сырьевой базы является глубокая переработка тяжелого углеводородного сырья [3]. Для успешной реализации этой стратегии необходимо найти способы переработки тяжелого нефтяного сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов. Именно высокое содержание асфальтенов приводит к образованию большого количества твердых коксоподобных продуктов, что снижает выход целевых продуктов и затрудняет использование каталитических процессов, так как асфальтены содержат значительное количество металлов (в основном Ni, V) и гетероатомов (N, S), которые быстро выводят катализаторы из строя.

Для решения проблем переработки сырья с высоким содержанием асфальтенов применяются разные технологии, но основными являются деасфальтизация растворителями и ка-

талитическая гидрогенизация [4, 5]. Данные методы не лишены недостатков, т.к. деасфальтизация требует большого количества растворителей и выделенные асфальтены зачастую не используются как сырье, а гидрирование требует дорогостоящих катализаторов и водорода. Поэтому для глубокой конверсии сырья с высоким содержанием асфальтенов необходим поиск новых способов с использованием реагентов, которые могли бы выступать в роли дешевого донора водорода. В роли такого реагента может выступать вода в сверхкритическом состоянии. Свойства сверхкритической воды (малая плотность, низкая вязкость, высокая плотность, обладает неограниченной смесимостью, как с органическими соединениями, так и с кислородом) имеют многообещающие перспективы применения в различных областях [6, 7]. Достаточно часто вода может присутствовать в тяжелом высоковязком углеводородном сырье в виде устойчивой эмульсии, а процесс обезвоживания может быть сложен и экономически затратным. В этом случае вполне целесообразно проводить термическое облагораживание такого сырья

в присутствии воды и уже после проводить деэмульгирование.

Ранее в работах [8, 9] была исследована возможность крекинга тяжелого нефтяного сырья в сверхкритической воде (СКВ). Показано, что крекинг в СКВ приводит к снижению выхода коксоподобных продуктов, а также исследовалось влияние каталитических добавок на основе оксидов железа на выход целевых продуктов [10, 11]. Авторами было рассмотрено влияние исходных параметров процесса облагораживания тяжелого нефтяного сырья (температуры, продолжительности, соотношения СКВ /загружаемое углеводородное сырье) на выход целевых компонентов [11–13]. В работах было показано, что крекинг нефтяных остатков в СКВ приводит к заметному увеличению соотношения Н/С [14], было изучено влияние СКВ на превращение асфальтенов [15], исследован состав продуктов, но на текущий день мало данных о направленности превращения асфальтенов в СКВ. Более детальное изучение характеристик, получаемых продуктов при термоллизе асфальтенов в СКВ поможет найти способы влиять на их превращение, увеличивать выход целевых продуктов и снижать выход твердых коксоподобных продуктов.

Целью работы являлось получение данных о характеристиках высокомолекулярных компонентов, полученных при термоллизе асфальтенов остатка нефти в среде сверхкритической воды без/с катализатора/ом на основе оксидов железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены, используемые в работе, были осаждены добавлением избытка *n*-гексана (40 мл г⁻¹) в остаток Усинской нефти (350°C), который был получен при фракционировании нефти на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85. После фильтрации из осажденных асфальтенов экстрагировали остатки мальтенов *n*-гексаном в аппарате Сокслета. После удаления мальтенов полученные асфальтены сушили при 90°C в вакуумном шкафу в течение 6 часов.

Для экспериментов использовали реактор объемом 13 см³, изготовленный из коррозионно-стойкого сплава *Hastelloy C276*. Из литературных данных известно, что данный сплав показал хорошую коррозионную стойкость при испытании в сверхкритической воде (СКВ) при температуре 450°C, давлении 25 мПа в течение 70 ч в присутствии хлоридов, сульфатов и кислорода [16].

Термическую деструкцию асфальтенов провели в среде СКВ без/с катализатора/ом. В качестве прекурсора катализатора был выбран трис-аце-

тилацетонат железа (III), который в количестве 0.016 г растворяли в 7.5 г воды. Для сравнения был проведен контрольный эксперимент асфальтенов без добавления воды и катализатора. При термоллизе в среде СКВ использовали соотношение асфальтены : вода, равное 3 : 75 по массе (в реактор загружали 0.3 г асфальтенов и 7.5 г воды). Избыточное количество воды в соотношении от 1 : 2 до 1 : 30 (отношение – сырье : вода) при автоклавном термоллизе использовалось и в ряде других работ [17–19].

После загрузки сырья реактор закрывали, продували несколько раз азотом для создания инертной среды и помещали в печь. Термоллиз асфальтенов проводили при температуре 450°C. Выбор условий обусловлен тем, что при этой и близких к этим значениям температуры возможно диспергирование тяжелого углеводородного сырья в воде [11, 13, 20] и начинается активная деструкция асфальтенов [21]. Продолжительность термолиза во всех экспериментах составляла 60 мин. Выбор времени обусловлен нашей предыдущей работой [22]. После термолиза реактор извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры, помещая его в дистиллированную воду.

После проведения термолиза и охлаждения реактора производили выгрузку продуктов термолиза. Сначала через кран производили отбор газа, фиксируя его объем и массу. Определение содержания неуглеводородных компонентов газа и углеводородов производилось по ГОСТ 31371.3-2008 с использованием аппаратно-программного комплекса “*Chromatek-Crystal 5000.2*”.

После отбора газа разбирали реактор и выгружали жидкие и твердые продукты термолиза. Для полного извлечения продуктов реактор промывали хлороформом. Затем для удаления воды из продуктов термолиза в раствор добавляли ацетон и отгоняли полученную азеотропную смесь на роторном испарителе. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ, твердых коксоподобных продуктов и масел определяли по стандартной методике, аналогичной *ASTM D 4124-09*. Подробная схема анализа представлена в нашей публикации [22].

Структурно-групповой анализ (СГА) высокомолекулярных компонентов проводили по методике, основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии [23, 24]. Для представления данных СГА использованы такие же обозначения структурных параметров, какие применялись в прежних работах [25, 26], а именно:

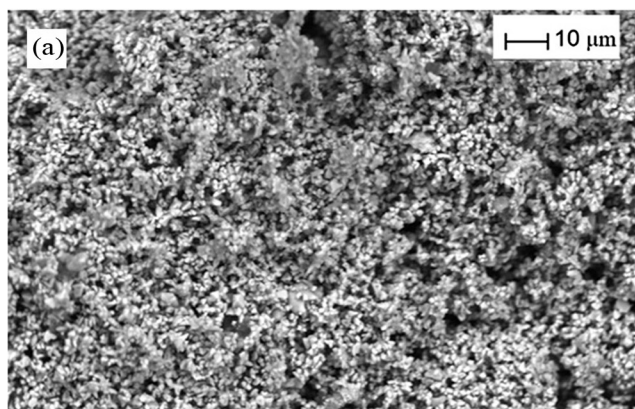


Рис. 1. SEM-изображения частиц оксидов железа.

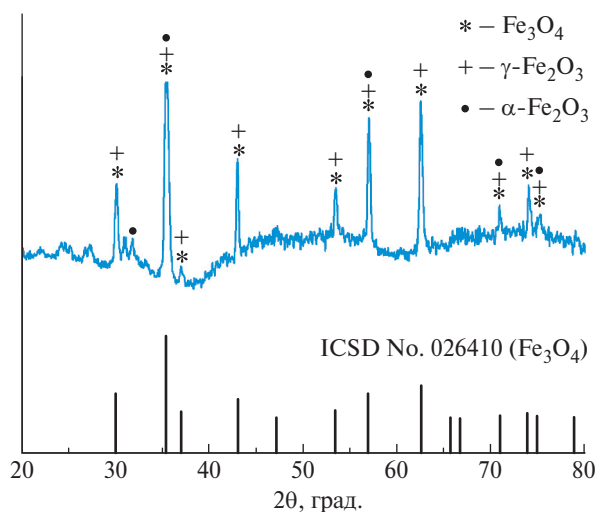
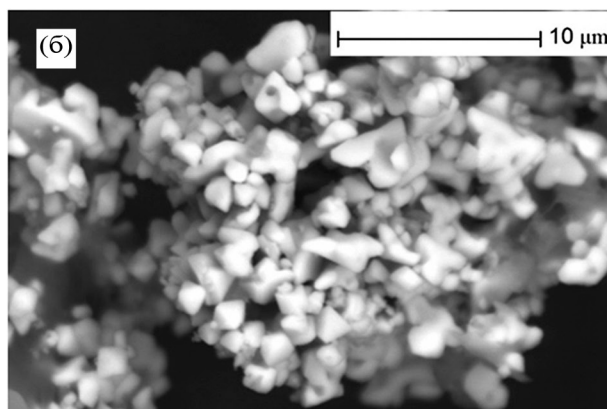


Рис. 2. Рентгенограмма частиц оксидов железа, полученных из ацетилацетоната железа (III) после термолиза.

- C_a, C_n, C_p – количества атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул соответственно;
- f_a – доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах;
- m_a – среднее число структурных блоков в молекуле;

Средние параметры структурных блоков помечены надстрочными звездочками, где C^* – общее число атомов С в структурном блоке, остальные обозначения аналогичны выше указанным (C_n^*, C_p^*). Далее в статье для удобства восприятия была представлена сумма атомов углерода в насыщенных структурах – $\Sigma(C_n^*, C_p^*)$;

ИК-спектры снимались на ИК-Фурье – спектрометре *NICOLET 5700* в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Спектры асфальтенов получены в смеси с KBr в соотношении 2/300 (мг/мг). Образцы смол готовили в виде пленок из раствора в CCl_4 .

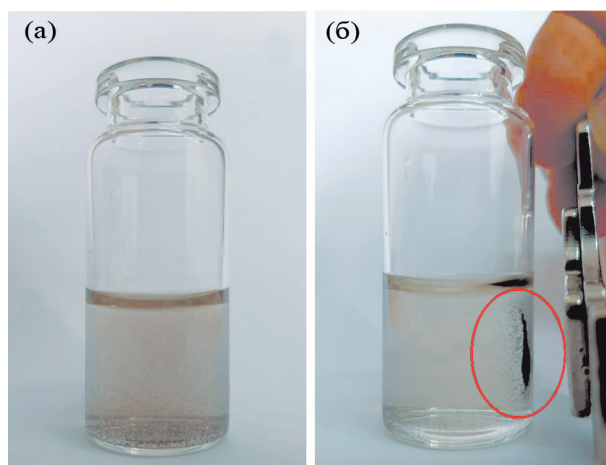
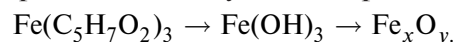


Рис. 3. Частицы оксидов железа, полученные из трис-ацетилацетоната железа (III) в среде СКВ при $T = 450^\circ\text{C}$: равномерно распределенные частицы в объеме воды (а); распределение частиц при поднесении магнита (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Катализатор

Для изучения частиц оксидов железа, которые могут образоваться *in situ* в процессе термолиза, прекурсор трис-ацетилацетонат железа (III) в количестве 0.016 г растворили в 7.5 г воды, загрузили в реактор, затем провели нагрев до 450°C и выдержали 60 мин. В ходе термолиза в водной среде трис-ацетилацетонат железа (III) претерпевает превращения с образованием оксидов железа. Схему образования каталитических частиц можно представить следующим образом:



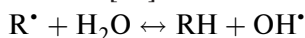
Для изучения морфологии и размеров частиц оксидов железа, полученных в условиях СКВ, был проведен анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа *JCM-6000* при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображения SEM оксидов железа показаны на рис. 1. Полученные частицы агломерированы, их размер менее 5 мкм.

На рис. 2 представлена рентгенограмма частиц оксидов железа. Были обнаружены рефлексы, которые могут относиться к магнетиту (Fe_3O_4), маггемиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а также гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). При использовании постоянного магнита было обнаружено наличие частиц оксидов железа, содержащих компоненты с магнитными свойствами, аналогичными тем, которые характерны для магнетита и маггемита. На рис. 3, б показано, что основная масса частиц притягивается магнитом. Частицы, на которые магнит не оказал воздействия, скорее всего, преимущественно содержат гематит.

Состав продуктов термоллиза

Состав продуктов термоллиза асфальтенов представлен на рис. 4. Продукты термоллиза асфальтенов разделялись по агрегатному состоянию и сорбционной способности на газ, масла, смолы, асфальтены и твердые коксоподобные продукты (продукты, нерастворимые в хлороформе). Выход продуктов термоллиза приводили к 100%. При проведении контрольного эксперимента – без воды и катализатора асфальтены почти полностью (1.2 мас. %) трансформируются с образованием различных продуктов. Отсутствие воды и катализатора приводит к высокому выходу твердых продуктов (67.0 мас. %) и низкому выходу масел (4.0 мас. %).

Термоллиз асфальтенов в среде СКВ приводит к снижению выхода твердых продуктов с 67.0 до 53.1 мас. %, что объясняется подавлением реакции рекомбинации макрорадикалов, вместе с тем содержание термоллизированных асфальтенов увеличивается почти в 4 раза. Участие СКВ в процессе термоллиза можно объяснить реакциями молекул воды с углеводородными радикалами по следующей схеме [27]:



Содержание смол почти неизменно, при этом выход низкомолекулярных компонентов (газ, масла) увеличивается в 2 раза.

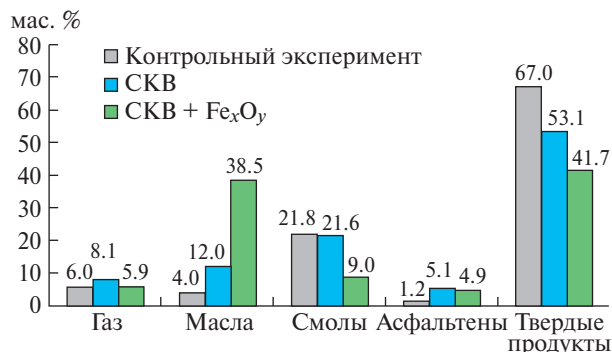
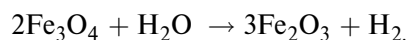
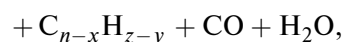
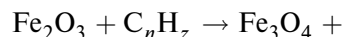


Рис. 4. Состав продуктов термоллиза асфальтенов.

Таблица 1. Состав газообразных продуктов термоллиза асфальтенов

Параметр	Контрольный эксперимент	СКВ	СКВ+ Fe _x O _y
H ₂	0.09	0.14	0.13
CH ₄	2.26	2.43	2.11
CO+CO ₂	0.27	1.16	0.76
C ₂ +C ₃	2.79	3.28	2.34
C ₄ +C ₅	0.55	1.13	0.55
Выход газа, мас. %	6.00	8.10	5.90

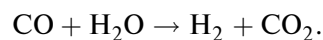
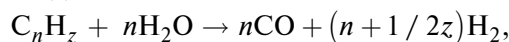
Добавление в систему катализатора увеличивает содержание масел более чем в 9.5 раз из-за преобладания деструкции над процессами поликонденсации, что также приводит к снижению выхода твердых продуктов более чем в 1.5 раза по сравнению с контрольным экспериментом. Содержание смол снижается более чем в 2 раза. Роль катализатора объясняется способностью оксидов железа сорбировать на своей поверхности смолы и асфальтены, которые в дальнейшем подвергаются деструкции, что приводит к снижению выхода высокомолекулярных гетероатомных соединений и увеличивает выход масел. Частицы оксида железа могут способствовать процессам деструкции сырья по следующим схемам:



Протекание этих реакций обуславливает более высокий выход водорода и низкий выход газов C₁–C₃. Состав газообразных продуктов термоллиза асфальтенов в пересчете на общий выход представлен в табл. 1.

Наличие оксидов углерода (CO и CO₂) в продуктах контрольного эксперимента связано с термическим разложением таких кислородсодержащих групп, как карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды и сложные эфиры. Образование углеводородных газов во всех экспериментах обусловлено разрывом связей C–C в алифатических заместителях асфальтенов.

В среде СКВ наблюдается более высокий выход водорода и оксидов углерода в сравнении с контрольным экспериментом, что объясняется участием воды в реакциях с углеводородными компонентами и возможностью протекания реакции водяного газа:



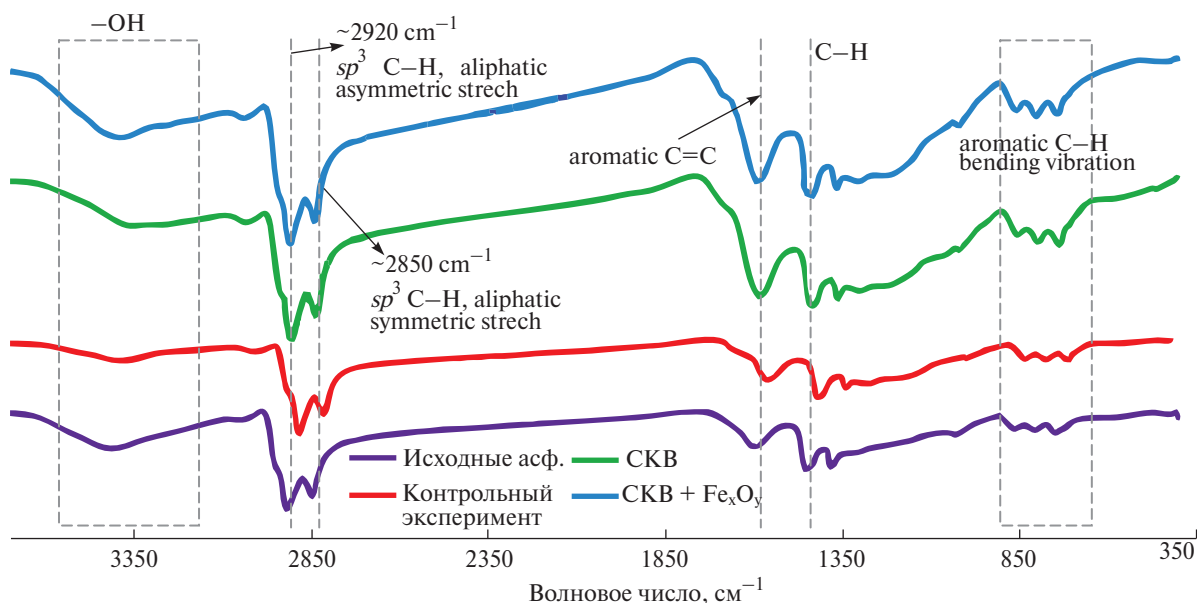


Рис. 5. ИК-спектры исходных и термализованных асфальтенов.

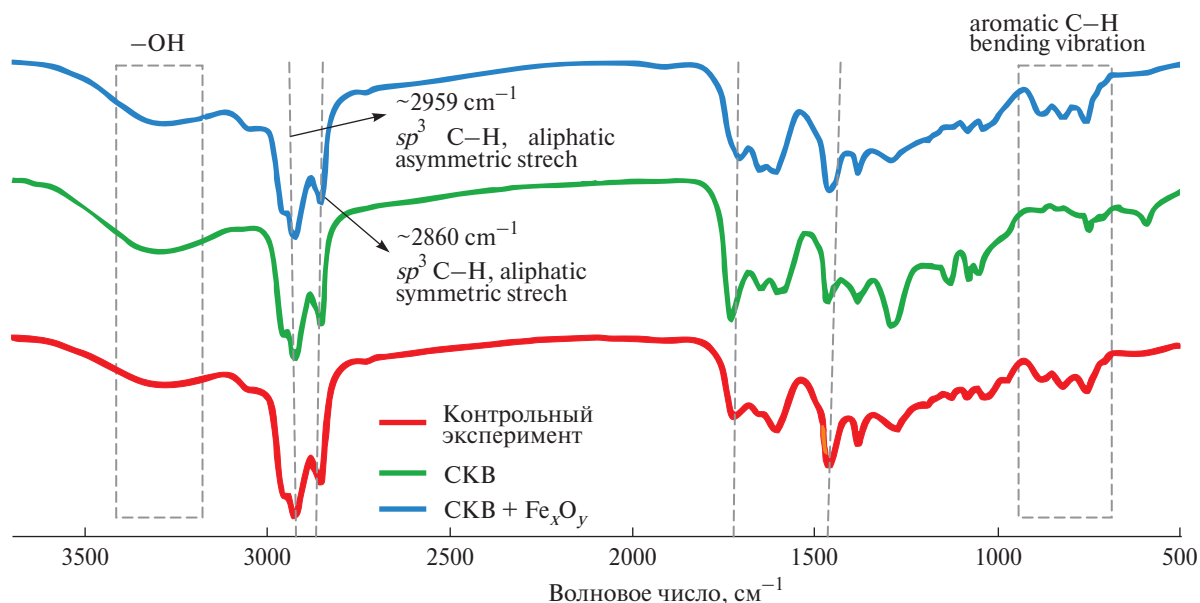


Рис. 6. ИК-спектры смол, полученных после термализа асфальтенов.

ИК-спектроскопия

Инфракрасные спектры преобразования Фурье (FTIR) исходных и термализованных асфальтенов представлены на рис. 5. На приведенных спектрах присутствуют одинаковые полосы поглощения, различающиеся интенсивностью.

Два интенсивных пика в области поглощения ~ 2920 и 2854 см^{-1} свидетельствуют о наличии валентных колебаний CH_2 - и CH_3 - групп, интенсивность этих полос поглощения снижается при термализе в среде СКВ, что связано с сокращением количества насыщенных заместителей. Полоса поглощения (ПП), наблюдаемая в области

$\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, может относиться к валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ группы и $\text{N}-\text{H}$. Пик, наблюдаемый в области $\sim 1680 \text{ см}^{-1}$, был отнесен к валентным колебаниям $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{COOH}$, интенсивность этой полосы возрастает при термализе в СКВ, за счет внедрения кислорода из воды и оксида железа. Пик в области $\sim 1376 \text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям метильных групп и характеризует степень разветвленности алкильных заместителей. Полоса поглощения низкой интенсивности во всех спектрах при $\sim 1030 \text{ см}^{-1}$ может соответствовать сульфоксидной группе SO . Область $750-900 \text{ см}^{-1}$ относится к дефор-

Таблица 2. Структурно-групповые характеристики смол, выделенных из продуктов термоллиза асфальтенов

Параметр	Исходные асфальтены	Продукты термоллиза – смолы		
		Контрольный эксперимент	СКВ	СКВ+Fe _x O _y
Mw, а.е.м.	2280	385	360	348
H/C	1.17	1.05	1.09	1.13
Доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах				
f_a	45.0	35.6	24.2	46.1
Среднее число структурных блоков в молекуле				
m_a	4.9	1.3	1.1	1.4
Параметры средних структурных блоков:				
C*	33.1	19.7	16.8	15.9
C _a *	14.9	7.0	4.0	7.3
Σ(C _n *, C _n *)	18.2	12.7	12.7	8.6
N*	0.4	0.4	0.4	0.4
S*	0.5	0.2	0.2	0.2
O*	0.4	1.5	5.7	2.2

Контрольный эксперимент – смолы, полученные в процессе термоллиза без воды и катализатора; СКВ – смол, полученные в процессе термоллиза в СКВ; СВК+Fe_xO_y – смолы, полученные в процессе термоллиза в СКВ в присутствии каталитической добавки.

мационным колебаниям СН- ароматических колец, интенсивность ароматического триплета заметно больше в асфальтенах, выделенных из продуктов термоллиза в среде СКВ.

ИК-спектры смол представлены на рис. 6. Интенсивность ароматического триплета и ПП 1600 см⁻¹ в ИК-спектрах смол ниже, чем у асфальтенов. Полоса поглощения в области, относящейся к кислородсодержащим соединениям ~1728 см⁻¹ (карбонильные, эфирные и сложноэфирные группы), возрастает в смолах, выделенных из продуктов, полученных в среде СКВ, в асфальтенах данная ПП не наблюдается. Пики в области 2800–3000 см⁻¹ (валентные колебания СН₂- и СН₃- групп) в ИК-спектрах смол более интенсивны, чем в асфальтенах.

Структурно-групповые характеристики

Смолы контрольного эксперимента имеют усредненную молекулярную массу 385 а.е.м. и отношение Н/С около 1.05 (табл. 2). Термоллиз в среде СКВ без катализатора и в присутствии катализатора приводит к снижению средней молекулярной массы смол до 360 и 348 а.е.м., соответственно и увеличению соотношения Н/С до 1.09 для смол, полученных в среде СКВ без катализатора (СКВ), и 1.13 для смол, полученных в среде СКВ в присутствии катализатора (СКВ+Fe_xO_y). Количество структурных блоков m_a в полученных образцах смол меняется в пределах 1.1–1.4.

При термоллизе в среде СКВ и СКВ+Fe_xO_y в структурных блоках увеличивается содержание атомов кислорода (О*) до 5.72 и 2.22 соответственно, тогда как в контрольном эксперименте это

значение равняется 1.5 и сокращается количество атомов серы и азота. Аналогичное снижение доли серы и азота было отмечено в публикации при термоллизе в СКВ нефтяного остатка [28].

В табл. 3 приведены структурно-групповые характеристики исходных и термоллизированных асфальтенов. Исходные асфальтены, выделенные из остатка Усинской нефти, имеют усредненную молекулярную массу 2280 а.е.м. В усредненной молекуле асфальтенов содержится ~162 атома углерода и 190 атомов водорода, отношение Н/С составляет 1.17. Около 55% атомов углерода в исходных асфальтенах находятся в насыщенных структурах ($f_n + f_n$) и около 45% в ароматических (f_a). Среднее число структурных блоков (m_a) исходных асфальтенов составляет около 4.9. На средний структурный блок приходится 14.9 атомов углерода в ароматической структуре (C_a*), 0.4 атомов азота и серы (N* и S*) и 0.5 атомов кислорода (O*).

После термоллиза средняя молекулярная масса и количество структурных блоков (m_a) асфальтенов уменьшается в ряду: Исходные асф. > Контрольный эксперимент > СКВ+Fe_xO_y > СКВ от 2280 до 490 а.е.м. и от 4.9 до 1.7 соответственно. Проведение термоллиза в СКВ приводит к образованию продуктов с низкой молекулярной массой, что указывает на протекание глубоких процессов деструкции. В молекулах остаточных асфальтенов, полученных в присутствии СКВ, в сравнении с контрольным экспериментом одновременно увеличивается отношение Н/С и количество атомов кислорода.

Таблица 3. Структурно-групповые характеристики исходных и термолизированных асфальтенов

Параметры	Исходные асфальтены	Продукты термолиза – термолизированные асфальтены		
		Контрольный эксперимент	СКВ	СКВ+Fe _x O _y
Mw, а.е.м.	2280	1365	490	606
H/C	1.17	0.92	0.94	1.08
Доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах				
f_a	45.0	77.6	60.1	61.4
Среднее число структурных блоков в молекуле				
m_a	4.9	3.5	1.7	1.9
Параметры средних структурных блоков:				
C*	33.1	26.7	16.5	16.5
C _a *	14.9	20.7	9.9	10.1
$\Sigma(C_n^*, C_n^*)$	18.2	6.1	6.6	6.5
N*	0.4	0.5	0.6	0.6
S*	0.5	0.5	0.3	0.3
O*	0.4	1.5	3.3	5.2

Контрольный эксперимент – остаточные асфальтены, полученные в процессе термолиза без воды и катализатора; СКВ – остаточные асфальтены, полученные в процессе термолиза в СКВ; СКВ+Fe_xO_y – остаточные асфальтены, полученные в процессе термолиза в СКВ в присутствии каталитической добавки.

Отношение H/C в асфальтенах уменьшается от 1.17 (для исходных) до 0.92 (полученных в процессе термолиза) за счет протекания реакций dealкилирования и ароматизации, на это также указывает увеличение значения f_a . Использование катализатора и СКВ позволяет заметно увеличить отношение H/C до 1.08 в сравнении с термолизированными асфальтенами, полученными без воды. Количество атомов кислорода в структурном блоке (O*) увеличивается у термолизированных асфальтенов в сравнении с исходными. Для контрольного эксперимента этот показатель в сравнении с исходными увеличивается всего в 2.2 раза. Это подтверждает протекания в СКВ процессов с образованием кислородсодержащих групп.

В процессе термолиза, как в условиях СКВ, так и без воды, наиболее заметно сокращается количество насыщенных структур, т.к. они обладают меньшей энергией разрыва связей C–C, чем в ароматических структурах [15] и легче подвергаются крекингу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены данные термического крекинга асфальтенов без воды, в среде СКВ без каталитических добавок, в среде СКВ и в присутствии каталитических добавок на основе оксидов железа. Показано, что использование СКВ при крекинге асфальтенов позволяет снизить выход твердых продуктов и увеличить выход мальтенов (в сравнении с контрольным экспериментом).

Термолиз в среде СКВ в присутствии оксидов железа, полученных *in situ*, позволяет существенно изменить состав получаемых продуктов, суммарный выход насыщенных и ароматических углеводородов увеличивается более чем в 9.5 раз с 4.0 до 38.5 мас. %, а выход твердых продуктов снижается более чем в 1.5 раза с 67.0 до 41.6 мас. % в сравнении с крекингом без воды. Это объясняется преобладанием процессов деструкции высокомолекулярных компонентов над процессами поликонденсации, что подтверждается данными структурно-группового анализа смол и остаточных асфальтенов. Содержание термолизированных асфальтенов увеличивается, а смол снижается. В структурных блоках смол и термолизированных асфальтенов, полученных при термолизе в среде СКВ, увеличивается содержание атомов кислорода (O*), что подтверждается ИК-спектроскопией и сокращается количество атомов серы (S*) и азота (N*). Среднее число структурных блоков уменьшается в среде СКВ, как и значение усредненной молекулярной массы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Yuan C., Chemodanov A.E., Feoktistov D.A., Rakhmatullin I.Z., Abbas M., Domínguez-Álvarez E., Akhmadiyarov A.A., Klochkov V.V., Amerkhanov M.I.* // *J. Petroleum Sci. Enng.* 2020. V. 184. P. 106592.
2. *Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I.* // *Fuel.* 2007. V. 86. P. 1216.
3. *Castañeda L.C., Muñoz J.A.D., Ancheyta J.* // *Catal. Today.* 2014. V. 220–222. P. 248.
4. *Zhao Y., Wei F.* // *Fuel Process. Technol.* 2008. V. 89. P. 933.
5. *Li N., Yan B., Zhang L., Quan S.X., Hu C., Xiao X.M.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2015. V. 97. P. 116.
6. *Zhu S., Jin H., Ou Z., Song M., Chen J., Guo L.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 355. P. 118965.
7. *Sharan P., Thengane S.K., Yoon T.J., Lewis J.C., Singh R., Currier R.P., Findikoglu A.T.* // *Desalination.* 2022. V. 532. P. 115716.
8. *Hosseinpour M., Soltani M., J. Nathwani J.* // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 334. P. 130268.
9. *Arcelus-Arrillaga P., Pinilla J.L., Hellgardt K., Millan M.* // *Energy and Fuels.* 2017. V. 31. P. 4571.
10. *Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2015. V. 100. P. 70.
11. *Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J.* // *Fuel.* 2015. V. 159. P. 538.
12. *Li N., Zhang X., Zhang Q., Chen L., Ma L., Xiao X.* // *Fuel.* 2020. V. 278. P. 118331.
13. *Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2016. V. 107. P. 278.
14. *Fedyeva O.N., Shatrova A. V., Vostrikov A.A.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2014. V. 95. P. 437.
15. *Kozhevnikov I. V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2010. V. 55. P. 217.
16. *Ma Z., Xu D., Guo S., Wang Y., Wang S., Jing Z., Guo Y.* // *Oxid. Met.* 2018. V. 90. P. 599.
17. *Sato T., Adschiri T., Arai K., Rempel G.L., Ng F.T.T.* // *Fuel.* 2003. V. 82. P. 1231.
18. *Cheng Z.-M., Ding Y., Zhao L.-Q., Yuan P.-Q., Yuan W.-K.* // *Energy Fuels.* 2009. V. 23. P. 3187.
19. *Han L., Zhang R., Bi J.* // *Fuel Processing Technology.* 2009. V. 90. P. 292.
20. *Liu Y., Bai F., Zhu C.-C., Yuan P.-Q., Cheng Z.-M., Yuan W.-K.* // *Fuel Proc. Technology.* 2013. V. 106. P. 281.
21. *Morimoto M., Sato S., Takanohashi T.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2012. V. 68. P. 113.
22. *Нальгиева Х.В., Копытов М.А.* // *ХТТ.* 2022. № 2. С. 34. <https://doi.org/10.31857/S0023117722020074> [*Solid Fuel Chemistry*, 2022, vol. 56, no. 2, p. 116. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020070>].
23. *Kamyarov V.F., Filimonova T.A., Gorbunova L.V., Lebedev A.K., Svirilov P.P.* // *Nauka, Novosibirsk.* 1988. P. 177.
24. *Kamyarov V.F., Bolshakov G.F.* // *Petroleum Chem.* 1984. V. 24. P. 450.
25. *Sviridenko N.N., Akimov A.S.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2023. V. 192. P. 105784.
26. *Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головкин А.К.* // *Химия и технология топлив и масел.* 2016. №3. С. 285. [*Chemistry And Technology Of Fuels And Oils*, 2016, vol. 52, no.3, p. 285. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0705-2>].
27. *Тумаян Б.П., Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Нургалиев Д.К., Фосс Л.Е., Романов Г.В.* // *Успехи химии.* 2015. № 6. С. 1145. [*Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no. 11, p. 1145. <https://doi.org/10.1070/RCR4500>].
28. *Eletskii P.M., Sosnin G.A., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V.* // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2017. V. 10. P. 545.

Characteristics of High Molecular Components Obtained by Thermal Destruction of Oil Residue Asphaltenes in Supercritical Water

Kh. V. Nalgieva*, M. A. Kopytov**

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: nalgieva.1997@gmail.com

**e-mail: kma@ipc.tsc.ru

The composition and characteristics of high-molecular components of the thermolysis products of petroleum residue asphaltenes obtained in supercritical water without/with a catalyst based on iron oxides have been studied. The experiments were carried out in an autoclave at a temperature of 450°C for 60 minutes; the catalyst was prepared in situ from iron (III) tris-acetylacetonate. The use of supercritical water and an in situ catalyst makes it possible to increase the yield of saturated and aromatic hydrocarbons by more than 9.5 times compared to the control experiment (thermolysis without water and a catalyst) and reduce the yield of solid products insoluble in chloroform. The properties of high molecular weight components isolated from thermolysis products were characterized using structural group analysis and IR spectroscopy. High molecular weight components obtained by thermolysis in supercritical water in the presence of a catalyst, in comparison with the products obtained in the control experiment, are characterized by a higher H/C ratio and content of oxygen-containing groups, as well as a lower average molecular weight.

Keywords: *supercritical water, asphaltenes, resins, coke, cracking, insoluble thermolysis products, nanoparticles, iron oxides, magnetite, hematite, maghemite*

УДК 665.642:547.9

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ СМЕСИ НА ПРИМЕРЕ МЕТАНОВОЙ НЕФТИ

© 2024 г. Г. С. Певнева^{1,*}, Н. Г. Воронцовская^{1,**}, А. В. Гончаров^{1,***}, Д. С. Корнеев^{2,****}

¹ФБГУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

²Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, 628012 Россия

*e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru,

**e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

***e-mail: mad111-2011@mail.ru

****e-mail: korneevds90@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Изучено влияние продолжительности термического воздействия на состав продуктов крекинга смол и асфальтенов и их смеси, выделенных из тяжелой метановой нефти Зюзеевского месторождения. Крекинг проведен при 450°C и продолжительности 60, 90 и 120 мин в закрытом реакторе. Получены данные по материальному балансу процесса, составу углеводородов и серосодержащих соединений в продуктах крекинга. Показано, что с увеличением продолжительности процесса при крекинге всех объектов происходит увеличение выхода кокса. Совместное присутствие в смеси смол и асфальтенов меняет направленность термических превращений этих компонентов в процессе крекинга.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, асфальтены, смолы, крекинг, превращения, состав, углеводороды, серосодержащие соединения*

DOI: 10.31857/S0023117724020068 EDN: OMLCQA

ВВЕДЕНИЕ

Термический крекинг тяжелых нефтей и нефтяных остатков, природных битумов способствует снижению вязкости, увеличению выхода светлых нефтепродуктов за счет деструкции высокомолекулярных УВ, смол и асфальтенов [1]. Достоинствами термического крекинга по сравнению с каталитическим являются низкие требования к качеству перерабатываемого сырья, более простое технологическое исполнение. Однако одним из недостатков термических процессов является образование значительных количеств нерастворимых продуктов уплотнения (далее кокса). Важным аспектом при создании современных процессов термической переработки является понимание вклада каждого из компонентов углеводородного сырья: насыщенных и ароматических УВ, смол и асфальтенов (SARA фракций) в образование кокса. Изучению роли асфальтенов в процессе коксообразования, кинетики их разложения посвящен ряд исследований [2–5]. Вклад других классов нефтяных компонентов в процесс коксообразования рассматривается в работах [6, 7]. Следует учитывать, что прекурсорами коксообразования, помимо асфальтенов, могут являться как смолы,

так и насыщенные и ароматические углеводороды [5, 6]. Поскольку термический крекинг такой многокомпонентной системы, как тяжелые нефти, – многофакторный процесс, в котором трудно учесть особенности поведения отдельных компонентов, то в связи с этим для понимания механизма термических превращений необходимо изучение превращений каждого компонента в отдельности без влияния остальных. Данная работа является частью исследований термических превращений компонентов тяжелых нефтей и природных битумов [3, 8, 9].

Целью работы является изучение влияния продолжительности термического воздействия на состав продуктов крекинга смол и асфальтенов и их смеси. Методом ГХ-МС был исследован состав углеводородов (УВ) и серосодержащих соединений (СС), термолизатов смол (С), асфальтенов (А) и смеси смол с асфальтенами (С+А), выделенных из тяжелой метановой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – смолы и асфальтены выделены из тяжелой метановой нефти Зюзеевского месторождения (Татарстан). Нефть является тяжелой ($\rho = 940 \text{ кг/м}^3$), высокосернистой

($S_{\text{общ}} = 4.5 \text{ мас.}\%$), высокосмолистой ($C = 28.1 \text{ мас.}\%$) и содержит большое количество асфальтенов ($A = 12.2\%$). В работе [10] изучены структурно-групповые характеристики исходных А и С и показано, что средние молекулы А состоят из 4-х структурных блоков и содержат 13 ароматических и 9 нафтеновых колец, имеющих в своем окружении 35 атомов углерода в алкильных мостиках и заместителях, атомы углерода преимущественно расположены в ароматических фрагментах. Средние молекулы С являются двухблочными, их полициклическое ядро состоит из 4-х ароматических и 6 нафтеновых колец, 45.9% атомов углерода расположены в алифатических фрагментах. Содержание серы в А составляет 7.7%, в С – 7.2%.

Асфальтены выделены из нефти путем осаждения 40-кратным избытком *n*-гексана. Метод горячей экстракции в аппарате Сокслета использован для выделения масел и смол из мальтенов, сорбированных на силикагеле АСК. Предварительно были выделены масла *n*-гексаном, а затем смолы – смесью бензол : этанол (1 : 1) [10]. По этой же методике выделены масла, смолы и асфальтены из жидких продуктов (ЖП) крекинга.

Описание методики термокрекинга приведено в работе [8]. Крекинг С, А и смеси С+А проведен в автоклаве из нержавеющей стали объемом 12 см³ при температуре 450°C и продолжительности 60, 90 и 120 мин. Соотношение С : А в смеси составляет 2.3 : 1 по массе и соответствует их соотношению в исходной нефти.

Хромато-масс-спектральный анализ (ГХ/МС) проведен на квадрупольной системе GCMS-QP5050A “Shimadzu” с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для разделения компонентов использована капиллярная кварцевая колонка CR5-MS длиной 30 м, с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной нанесенного слоя 5% фенил–95% диметилполисилоксана – 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий. Де-

ление потока 1 : 12. Анализ проводили в режиме Scan (в диапазоне масс от 50 до 800 а.е.м.) работы детектора при программировании температуры, начиная с 80 до 290°C со скоростью 2°C/мин. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 25 минут. Ионизирующее напряжение – 70 эВ, температуры инжектора и интерфейса 290°C. Сбор и обработка данных производилась с помощью программы GCMS Solution. Идентификацию соединений осуществляли путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами, имеющимися в библиотеках NIST.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Деструкция молекул С и/или А при термическом воздействии, согласно радикально-цепному механизму крекинга, начинается со стадии иницирования процесса с образованием свободных радикалов посредством реакций деалкилирования и/или разрушения метиленовых мостиков по связи С–S. Отрыв длинных периферических алкильных заместителей может происходить по β-связи С–С по отношению к ароматическим и нафтеновым фрагментам, что приводит к образованию насыщенных соединений. Образующиеся радикалы могут претерпевать дальнейшие превращения, образуя соединения меньшей молекулярной массы или участвовать в реакциях циклизации, дегидрирования нафтеновых циклов, конденсации ароматических фрагментов. При этом реакции конденсации полинафтеноароматических фрагментов способствуют образованию продуктов уплотнения – кокса. Таким образом, в процессе деструкции С и А генерируются газообразные и жидкие углеводороды, смолы, асфальтены, кокс.

В табл. 1 приведены данные по материальному балансу процесса крекинга С, А и смеси С+А. Как видно из табл. 1 наибольшее количество кокса образуется при крекинге А, являющихся одним из основных прекурсоров кокса. Большая

Таблица 1. Материальный баланс процесса крекинга

Объект крекинга	Продолжительность, мин	Содержание, мас.%					
		кокс	газ	ЖП	масла	смолы	асфальтены
А	60	58.2	12.5	29.3	20.0	3.7	5.6
	90	59.8	15.4	24.8	19.8	2.9	2.1
	120	63.7	14.2	22.0	19.0	2.6	0.4
С	60	18.7	15.7	65.5	46.7	8.9	9.9
	90	21.0	17.5	61.5	43.5	8.3	9.7
	120	25.5	15.3	59.2	44.1	8.5	6.7
С+А	60	26.5	15.1	58.4	40.1	8.6	9.8
	90	34.5	20.1	45.4	33.1	7.1	5.2
	120	44.4	17.0	38.6	32.8	4.7	1.2

молекулярная масса, высокое содержание ароматических и нафтеновых колец, расположение атомов углерода преимущественно в ароматических фрагментах в средних молекулах А, отсутствие дисперсионной среды – все эти факторы способствуют образованию достаточно крупных свободных радикалов, которые в результате реакции рекомбинации преобразуются в кокс.

С увеличением реакционного времени с 60 до 120 мин выход кокса при крекинге А увеличивается на 5.5 мас. %. В этом же интервале продолжительности процесса количество образующихся ЖП снижается в основном за счет снижения выхода асфальтенов (на 5.2%), что свидетельствует о протекании вторичных реакций деструкции и конденсации образующихся радикалов с последующей рекомбинацией в кокс.

В процессе крекинга С протекают реакции деструкции, приводящие к образованию низкомолекулярных смол, углеводородов, и параллельно реакции конденсации, способствующие образованию асфальтенов и кокса. Вторичные реакции могут протекать по маршруту масла ↔ смолы ↔ асфальтены сопровождающиеся превращениями одних компонентов в другие, и далее необратимые реакции при которых асфальтены преобразуются в кокс. Количество образовавшегося кокса при крекинге С минимально и ~ в три раза меньше, чем при крекинге А. При крекинге С при увеличении продолжительности с 60 до 90 мин выход асфальтенов

и смол практически не меняется, но при этом снижается количество образующихся масел на 3.2% и увеличивается выход кокса на 2.3%. Дальнейшее увеличение реакционного времени до 120 мин приводит к уменьшению выхода асфальтенов на 3.0% и увеличению выхода кокса на 4.5%. В то же время выход смол почти не меняется, количество масел несколько увеличивается.

Совместное присутствие в смеси С и А меняет направленность термических превращений этих компонентов в процессе крекинга. Тенденция резкого снижения содержания образующихся асфальтенов в термолизатах смеси С+А с увеличением продолжительности сходна с тенденцией наблюдаемой при крекинге А. Увеличение продолжительности процесса с 60 до 90 мин уже приводит к увеличению выхода кокса на 8.0%, чему способствует снижение выхода масел и асфальтенов, а при 120 мин – еще на 9.9%. Обращает на себя внимание, что увеличение продолжительности крекинга смеси С+А сопровождается значительным уменьшением количества смол и масел в отличие от крекинга С и А.

Высокий прирост выхода кокса в интервале 60–120 мин при крекинге смеси С+А, который составляет 17.9 мас. %, может быть обусловлен рекомбинацией фрагментов макрорадикалов как присутствующих изначально в реакционной среде, так и образующихся в результате протекания вторичных реакций деструкции и конденсации.

Таблица 2. Групповой углеводородный состав термолизатов

Объект крекинга Продолжительность, мин	С			А			С+А		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Соединения	Содержание, отн. % от суммы идентифицированных соединений								
Насыщенные УВ, т.ч.:	63.3	59.4	49.9	69.9	63.7	51.7	64.3	46.9	45.2
<i>n</i> -Алканы C ₁₀ –C ₂₀	39.4	37.6	36.3	42.7	35.3	34.7	40.9	29.1	35.4
<i>n</i> -Алканы C ₂₁ –C ₃₆	18.1	16.4	9.5	21.4	23.9	11.1	17.2	13.1	6.1
Изопреноиды	4.6	4.1	2.6	4.3	3.2	4.7	4.7	3.5	2.5
Циклогексаны	1.2	1.3	1.5	1.2	1.3	1.2	1.4	1.2	1.2
Моноарены, в т.ч.:	9.4	10.3	12.4	5.4	2.0	8.9	10.3	5.0	11.5
Алкилбензолы C ₈ –C ₁₀	8.0	8.7	10.2	3.8	0.8	7.4	8.2	3.7	9.8
Алкилтолуолы C ₁₁ –C ₁₈	1.4	1.6	2.2	1.7	1.1	1.4	2.1	1.3	1.7
Биарены, в т.ч.:	7.6	9.3	13.1	6.8	9.3	16.4	6.8	15.2	17.1
МН	1.3	1.7	3.3	1.2	1.1	6.1	1.3	3.2	6.0
ДМН	3.2	4.0	5.6	2.8	3.8	6.3	2.6	6.8	6.9
ТМН	2.7	3.1	3.9	2.5	3.6	3.7	2.4	4.6	3.9
Бифенилы	0.4	0.5	0.4	0.4	0.8	0.3	0.4	0.5	0.3
Триарены, в т.ч.:	1.5	2.1	2.5	1.4	3.9	3.1	1.2	4.5	2.9
Ф	0.1	0.2	0.3	0.1	0.5	0.7	0.1	0.7	0.6
МФ	0.8	0.9	1.4	0.7	2.2	1.9	0.5	2.4	1.7
ДМФ	0.6	1.0	0.7	0.6	1.3	0.6	0.5	1.4	0.6
ПАУ	0.4	0.6	0.8	0.4	1.5	0.9	0.4	1.5	1.0

Изучение углеводородного состава продуктов деструкции С и А даст дополнительную информацию о направленности их термических превращений без влияния прочих нефтяных компонентов, позволит оценить влияние структуры исходных компонентов. Методом ГХ-МС проанализированы изменения состава и содержания насыщенных, ароматических углеводородов (УВ) и серосодержащих соединений (СС) в зависимости от продолжительности процесса крекинга С, А и смеси С+А (табл. 2).

Как видно из табл. 2, во всех термолизатах насыщенные УВ содержатся в максимальной концентрации. Этот класс УВ представлен алканами нормального ($C_{10}-C_{36}$) и изопреноидного ($C_{13}-C_{18}$) строения, циклогексанами и циклопентанами. Молекулярно-массовые распределения (ММР) *n*-алканов имеют унимодальный характер с максимумами, приходящимися на $n-C_{14-15}$. Во всех термолизатах содержание низкомолекулярных *n*-алканов $C_{10}-C_{20}$ (НМ) превышает содержание высокомолекулярных *n*-алканов $C_{21}-C_{36}$ (ВМ). Отношение содержания НМ/ВМ колеблется в интервале 1.3–3.1. В термолизатах с увеличением продолжительности крекинга содержание *n*-алканов и изопреноидов уменьшается. Изменение ММР *n*-алканов в сторону увеличения количества НМ гомологов $n-C_{10}-C_{20}$ свидетельствует о том, что при изменении условий эксперимента (увеличение реакционного времени) протекают более интенсивно вторичные реакции деструкции алифатических радикалов. Количество циклогексанов с увеличением реакционного времени во всех термолизатах изменяется незначительно

В термолизатах С, А и смеси С+А моноароматические УВ представлены метил- и этилбензолами C_8-C_{10} и гомологической серией алкилзамещенных толуолов $C_{11}-C_{18}$. Образование соединений ряда бензола при деструкции С

и/или А может происходить в результате реакции дегидрирования моноциклических нафтенных, образующихся при циклизации алифатических радикалов. Во всех термолизатах содержание АБ C_8-C_{10} выше в 4–8 раз, чем содержание АТ (табл. 2). В термолизате С с увеличением продолжительности процесса количество АБ и АТ возрастает. При крекинге А образуется значительно меньшее количество как АБ, так и АТ по сравнению с термолизатами С. Четкой закономерности изменения количества образующихся АБ и АТ при крекинге А и смеси С+А с увеличением реакционного времени не выявлено, что, возможно, обусловлено протеканием неконтролируемых вторичных реакций, либо деструкции метилированных аренов с образованием насыщенных УВ, либо ускорением реакций поликонденсации, приводящих к образованию полиаренов [7].

Образование биаренов в процессе крекинга, помимо деструкции молекул С и А, может быть обусловлено реакциями дегидрирования образующихся нафтеномоноароматических радикалов, рекомбинацией моноароматических радикалов. Биароматические УВ в термолизатах представлены метил- (МН), ди- (ДМН) и триметилнафталинами (ТМН), бифенилами. Увеличение реакционного времени проведения крекинга С, А и смеси С+А способствует образованию большего количества всех гомологов нафталинов (табл. 2).

Среди триароматических УВ ряда фенантрена в термолизатах идентифицированы голоядерный фенантрен (Ф), метил- (МФ), диметилфенантрены (ДМФ), а в составе ПАУ – пирен, метилпирены, хризен. Как видно из табл. 2, наибольшие количества фенантронов и ПАУ образуются при крекинге А и смеси С+А при продолжительности процесса 90 мин. В термолизатах С с увеличением продолжительности крекинга содержание триаренов и ПАУ увеличивается. В остальных термолизатах четкой зависимости изменения ко-

Таблица 3. Групповой состав серосодержащих соединений

Объект крекинга	С			А			С+А		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Соединения	Содержание, отн. % от суммы идентифицированных соединений								
ДБТ, в т.ч.:	2.7	3.3	3.4	3.3	8.0	4.9	2.8	6.9	4.1
Голоядерный ДБТ	0.1	0.2	0.4	0.1	0.7	0.7	0.2	0.6	0.6
МетилДБТ	0.9	1.0	1.0	1.0	2.3	1.7	0.8	2.0	1.3
ДиметилДБТ	0.9	1.2	1.1	1.0	3.0	1.6	0.9	2.2	1.4
ТриметилДБТ	0.8	0.8	0.9	1.2	2.0	0.9	0.9	2.1	0.9
БТ, в т.ч.:	15.2	15.0	17.8	12.8	11.5	14.1	14.2	20.1	18.1
МетилБТ	2.2	2.3	3.6	1.8	1.2	3.5	1.8	4.0	4.3
ДиметилБТ	9.2	9.4	10.4	7.9	7.0	7.6	8.9	11.8	10.5
ТриметилБТ	3.8	3.4	3.8	3.2	3.4	3.0	3.5	4.3	3.2

личества триаренов и ПАУ с увеличением реакционного времени не установлено.

В табл. 3 представлен групповой состав бензо- (БТ) и и дибензотиофенов (ДБТ), образующихся при крекинге С, А и смеси С+А. По данным элементного состава, содержание серы в А составляет 7.7%, в С – 7.2% [10], атомы которой могут быть сосредоточены как полициклоароматических ядрах С и А, так и в мостиковых структурах.

Деструкция С и А приводит к образованию БТ и ДБТ. Как видно из табл. 3 только для термолизата С наблюдается четкая закономерность увеличения содержания ДБТ и БТ с увеличением продолжительности крекинга. В термолизатах А и смеси С+А зависимость изменения содержания от продолжительности имеет скачкообразный характер. Это выражается в увеличении или уменьшении количества ДБТ и БТ при продолжительности 90 мин. Причем эти отклонения наблюдаются при анализе состава не только БТ и ДБТ, но и моно- и триаренов и ПАУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние продолжительности крекинга С, А и смеси С+А тяжелой метановой нефти на выход кокса, состав жидких продуктов крекинга, углеводородов и серосодержащих соединений термолизатов. Показано, что с увеличением продолжительности процесса при крекинге всех объектов происходит увеличение выхода кокса.

Показано, что совместное присутствие в смеси С и А меняет направленность термических превращений этих компонентов в процессе крекинга. Тенденция резкого снижения содержания образующихся асфальтенов в термолизатах смеси С+А с увеличением продолжительности сходна с тенденцией наблюдаемой при крекинге А, несмотря на то, что в этой смеси С содержится в 2.3 раза больше, чем А. Кроме того, в отличие от крекинга и С и А, увеличение продолжительности крекинга смеси С+А сопровождается значительным уменьшением выхода смол и масел. Высокий прирост выхода кокса в интервале 60–120 мин при крекинге смеси С+А может быть обусловлен рекомбинацией фрагментов макро-радикалов как присутствующих изначально в реакционной среде, так и образующихся в результате протекания вторичных реакций деструкции и конденсации.

Показано, что жидкие продукты крекинга С, А и смеси С+А имеют близкий качественный состав УВ и СС. Выявленные различия по их количественному составу зависят от структуры исходных для крекинга объектов и от продолжи-

тельности процесса. В термолизатах наблюдается перераспределение содержания между насыщенными и ароматическими УВ в сторону увеличения последних.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской Академии Наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feng Wang, Qiang Wei, Keqi Li, Bernard Wiafe Biney, He Liu, Kun Chen, Zongxian Wang, Aijun Guo* // *Fuel*. 2023. V. 336. P. 127138. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127138>
2. *Антипенко В.Р., Гринько А.А.* // Изв. Томского Политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 4. С. 123. <https://doi.org/0.18799/24131830/2021/04/3155> [Antipenko V.R., Grinko A.A. // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*, 2021, V. 332, no. 4, p. 123.
3. *Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г.* // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 2. С. 172. <https://doi.org/10.31857/S0028242121020052> [Korneev D.S., Pevneva G.S., Voronetskaya N.G. // *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 2, p. 152. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020158>].
4. *AlHumaidan F., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M.* // *Fuel*. 2015. V. 150. P. 558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076>
5. *Капустин В.М., Глаголева О.Ф.* // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.7868/S0028242116010032> [Kapustin V.M., Glagoleva V.F. // *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no 1, p. 1. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010035>].
6. *Alvarez E., Marroquin G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Diaz J.A.I.* // *Fuel*. 2011. V. 90. P. 3602. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.046>
7. *Hauser A., AlHumaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M.A.* // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 4321. <https://doi.org/10.1021/ef401476j>
8. *Воронцовская Н.Г., Певнева Г.С., Корнеев Д.С., Головкин А.К.* // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 2. С. 183. <https://doi.org/10.31857/S0028242120020100> [Voronetskaya N.G., Pevneva G.S., Korneev D.S., Golovko A.K. // *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 2, p. 166. <https://doi.org/10.1134/S0965544120020103>].

9. Певнева Г.С., Воронетская Н.Г., Корнеев Д.С., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479. <https://doi.org/10.7868/S0028242117040128> [Pevneva G.S., Voronetskaya, N.G., Korneev D.S., Golovko A.K. // Petroleum Chemistry, 2017, vol. 57, no. 8, p. 739. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080126>].
10. Певнева Г.С., Воронетская Н.Г., Копытов М.А. // ХТТ. 2023. № 2–3. С. 71. <https://doi.org/10.31857/S0023117723020111> [Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Kopytov M.A. // Solid Fuel Chemistry, 2023, vol. 57, no. 1, p. 63. <https://doi.org/10.3103/S0361521923020118>].

Compositon of Cracking Products of Resins and Asphaltenes and their Mixture in Case of Methane Crude Oil

G. S. Pevneva^{1,*}, N. G. Voronetskaya^{1,**}, A. V. Goncharov^{1,***}, D. S. Korneev^{2,****}

¹*Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

²*Yugra State University, Khanty-Mansiysk, 628012 Russia*

**e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru*

***e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru*

****e-mail: mad111-2011@mail.ru*

*****e-mail: korneevds90@mail.ru*

The influence of the duration of thermal action on the composition of cracking products of resins, asphaltenes and their mixture, isolated from methane heavy crude oil of Zyuzeevskoye oil field was studied. Cracking was performed in a closed reactor at 450°C for 60, 90 and 120 min. Data on the mass balance of the process, composition of hydrocarbons and sulfur-containing compounds in the cracking products were obtained. It was shown that the yields of coke increased with the process duration in the cracking of every studied material. The joint presence of resins and asphaltenes in a mixture changed the direction of thermal transformations of these components in the cracking process.

Keywords: *heavy oil, asphaltenes, resins, cracking, transformations, composition, hydrocarbons, sulfur-containing compounds*

УДК 665.642:665.637.5

ПРЕВРАЩЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ А1 И А2 В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА АТМОСФЕРНОГО ОСТАТКА

© 2024 г. Н. Н. Свириденко*, Н. С. Сергеев**, Х. Х. Уразов***

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

**e-mail: nikitaser99@gmail.com

***e-mail: urazovhh@gmail.com

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Рассмотрены и проанализированы различные условия крекинга атмосферного остатка Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода. Установлены оптимальные условия крекинга атмосферного остатка (температура 450°C и продолжительность 30 минут), при которых дополнительно образуется 51.8 мас. % светлых фракций за счет деструкции 31.3 мас. % смолисто-асфальтеновых компонентов. Исследованы образующиеся при крекинге продукты уплотнения. Методом структурно-групповой анализа исследованы две фракции асфальтенов (А1 и А2) исходного сырья и выделенных из жидких продуктов крекинга. Выявлено влияние продолжительности крекинга атмосферного остатка на образование вторичных асфальтенов.

Ключевые слова: мазут, крекинг, структурно-групповые характеристики, асфальтены, смолы

DOI: 10.31857/S0023117724020079 EDN: OMJJET

ВВЕДЕНИЕ

Потребность в продуктах нефтепереработки, таких как бензин, дизель, масла и т.д., быстро растет. В 2019 году Международное энергетическое агентство (МЭА) представило прогноз роста спроса на нефть, из которого следует, что мировой спрос на нефть к середине 2030 гг. вырастет до 104 млн баррелей в сутки [1–2]. Вследствие чего разведанные запасы легких нефтей будут истощаться. Для решения проблемы недостатка бензиновых и дизельных фракций необходимо вовлекать атмосферные и вакуумные остатки, однако следует учитывать, что вовлечение такого вида сырья сопряжено с возникновением дополнительных сложностей.

Данные остатки характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), содержание которых может достигать 50 мас. % [3]. В составе САВ содержится значительные количества гетероатомов (S, N, O) и переходных металлов (V, Ni, Fe, Co, Mo и др.) [4–5]. Смолы и асфальтены в составе атмосферных остатков приводят к высоким значениям вязкости сырья, отложениям в трубопроводе, оборудовании и других узлов, а также к дезактивации катализаторов. При этом асфальтены являются “прекурсорами” кокса, поэтому необхо-

димо учитывать вышеперечисленные факты при разработке методов переработки [6–7].

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния температуры и продолжительности на выход светлых фракций и превращения асфальтенов атмосферного остатка при термическом крекинге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

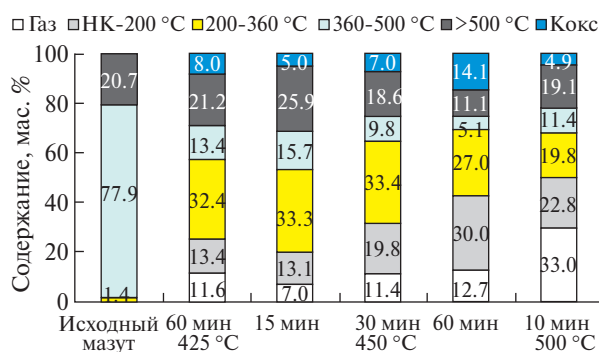
В качестве объекта исследования был взят атмосферный остаток (АО) Новокуйбышевского НПЗ, основные физико-химические характеристики которого представлены в таблице 1. Данный мазут является высокосернистым, с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (почти 50 мас. %).

Крекинг проводили в реакторе закрытого типа объемом 12 см³ в среде аргона при варьировании температуры от 425 до 500°C и продолжительности крекинга от 10 до 60 мин. По окончании крекинга определялся материальный баланс процесса.

Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Жидкие продукты удаляли декантацией. Для полного их удаления реактор

Таблица 1. Физико-химические характеристики атмосферного остатка

Характеристика		Сырье
Содержание серы, мас. %		3.04
Отношение Н/С		1.56
Содержание, мас. %:		
Масла		68.1
Смолы	Б	23.8
	СБ	20.5
Асфальтены	А1	0.8
	А2	4.1
Фракционный состав, мас. %:		
200–360°C		1.4
360–500°C		77.9
>500°C		20.7

**Рис. 1.** Фракционный состав продуктов крекинга атмосферного остатка.

промывали несколькими порциями хлороформа. Затем декантированную жидкость и хлороформные экстракты объединяли, растворитель упаривали под вакуумом, жидкие продукты высушивали, взвешивали и определяли их выход. За массу твердых продуктов уплотнения (“кокса”) принималась разница между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов.

Методика определения вещественного состава (содержания бензольных и этанол-бензольных смол, асфальтенов (А1 и А2) и масел) в продуктах крекинга описана в работе [8]. Фракционный

состав жидких продуктов крекинга определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” [8]. Образующийся при крекинге кокс исследовали с помощью ИК-спектроскопии на приборе *Nicolet 5700 from Thermo Fisher Scientific*.

Структурно-групповой анализ средних структурных параметров асфальтенов рассчитывался с помощью эмпирических формул Брауна-Ладнера с использованием данных ¹Н ЯМР совместно с элементным анализом и значением молекулярных масс [9]. Элементный состав асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе *Vario EL Cube*. Спектры ПМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Молекулярные массы (ММ) измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлен фракционный состав и выход побочных продуктов крекинга атмосферного остатка в зависимости от условий. В процессе крекинга при температуре 425°C и продолжительности 60 мин разрушается фракция 360–500°C на 64.5 мас. %, с образованием 45.8% светлых фракций и 11.6 мас. % газообразных продуктов. В тоже время выход продуктов уплотнения (“кокса”) составил 8.0 мас. %. При крекинге исходного сырья (450°C и 15 мин) выход светлых фракций составил 46.4 мас. %, практически как и при 425°C крекинга. Однако в этих условиях выходы газа и кокса значительно меньше на 4.6 и 3.0 мас. % соответственно. Что приводит к большему количеству фракций, выкипающих выше 360°C, на 7.0 мас. %.

Дальнейшее повышение продолжительности до 30 и 60 мин крекинга (при 450°C) способствует повышению газообразных и твердых продуктов на 4.4 и 5.7%, и 2.0 и 9.1 мас. % соответственно. Выход целевых продуктов увеличивается до 53.2% при 30 мин крекинга и до 57.0 мас. % при 60 мин крекинга, при этом видно преобладание бензиновых над дизельными фракциями

Таблица 2. Вещественный состав исходного атмосферного остатка и продуктов крекинга в различных условиях

Компонент		АО	425°C		450°C		500°C
			60 мин	15 мин	30 мин	60 мин	10 мин
Масла		50.8	59.4	65.1	63.7	63.2	55.6
Смолы	Б	23.8	5.4	4.8	6.5	4.7	2.0
	ЭБ	20.5	8.9	7.0	6.5	4.1	3.3
Асфальтены	А1	0.8	2.9	2.8	1.7	0.9	0.5
	А2	4.1	3.8	5.5	3.2	0.3	0.7

Таблица 3. Распределение серы по продуктам крекинга

Компонент	АО	425°C	450°C			500°C
		60 мин	15 мин	30 мин	60 мин	10 мин
Газ	0.0	0.49	0.24	0.49	0.57	1.03
Жидкость	3.04	2.25	2.63	2.30	1.92	1.86
Кокс	0.0	0.30	0.20	0.25	0.55	0.15

при 60 мин крекинга. Отмечается, что при крекинге атмосферного остатка в течение 60 мин наблюдается максимальный выход кокса среди всех исследуемых экспериментов 14.1 мас. %, как и минимальное содержание в составе жидких продуктов крекинга фракций 360–500°C и >500°C – 5.1 и 11.1 мас. % соответственно, что на 12.2 мас. % меньше, чем при крекинге в течение 30 мин. Если сравнивать эксперимент, проводимый в условиях 450°C и 60 мин, с крекингом сырья в течение 30 мин, видно, что 5.1 мас. % этих фракций >360°C разрушилось с образованием компонентов меньшей молекулярной массы, а 7.1 привело к образованию кокса. При температуре процесса 500°C и продолжительности 10 мин из атмосферного остатка образуется значительное количество газообразных продуктов – 33.0 мас. %. Следовательно, при температуре 425 и 500°C процесс крекинга исследуемого атмосферного остатка проводить не рентабельно.

В табл. 2 представлен вещественный состав жидких продуктов крекинга атмосферного остатка. Видно, что уже при температуре крекинга 425°C и продолжительности 60 мин наблюдается значительная деструкция бензолных (18.4%) и этанол-бензолных смол (11.6 мас. %) по сравнению с исходным сырьем. В тоже время наблюдается увеличение содержания асфальтенов А1 в 3.5 раза. Исходя из этого и выхода кокса в данных условиях можно утверждать, что компоненты смол не только образуют компоненты масел и газа, но и конденсируют по следующему пути: смолы Б => смолы ЭБ => асфальтены А1 => асфальтены А2 => кокс.

Увеличение температуры крекинга до 450°C (продолжительность 15 мин) деструкция смол Б и ЭБ выше на 2.5 мас. %, чем при крекинге сырья при температуре 425°C. Однако вследствие меньшего выхода побочных продуктов (рис. 1), наблюдается больший выход масел, а также асфальтенов А2, содержание которых увеличилось по сравнению с исходным сырьем на 1.4 мас. %. При данной температуре и меньшей продолжительности крекинга сырья за счет реакций деструкции и конденсации газообразные и твердые продукты не успевают образовываться в большом количестве, на что указывает накопление

асфальтенов (особенно А2) и масел в составе жидких продуктов.

Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к линейному снижению всех компонентов, за исключением бензолных смол, содержание которых увеличивается при продолжительности крекинга 30 мин. Исходя из того, что именно выход кокса возрастает в два раза при увеличении продолжительности крекинга с 30 до 60 мин (рис. 1), можно утверждать, что за эти 30 мин протекают реакции конденсации пути: смолы Б => смолы ЭБ => асфальтены А1 => асфальтены А2 => кокс. На что указывает практически полное отсутствие асфальтенов А2 в составе жидких продуктов крекинга атмосферного остатка при 60 мин крекинга.

При максимальной температуре достаточно быстро протекают деструкции по пути асфальтены => смолы => масла => газ, в то время как реакции конденсации практически не протекают. Таким образом, наиболее интересными по деструкции САВ и выходу светлых фракций отмечаются эксперименты, проводимые при температуре 450°C и продолжительности 30 и 60 мин.

Из приведенных данных по распределению серы по продуктам крекинга (табл. 3) видно, что удаление серы из данного сырья протекает тяжело. При крекинге 425°C и продолжительности 60 мин удаляется 0.49 % серы в газ и 0.30 мас. % в кокс. При увеличении температуры до 450°C (15 мин) удаление серы протекает медленнее, удаляется всего 0.44 мас. % при практически равном содержании серы в коксе и газе. При увеличении продолжительности до 30 минут практически в 2 раза увеличивается содержание серы в газообразных продуктах до 0.49 мас. %. Максимальное удаление достигается при крекинге атмосферного остатка при 450°C и 60 мин и 500°C и 10 мин и составляет 37 и 39 отн. % соответственно. При этом стоит отметить, что при 500°C сера удаляется в основном за счет газообразования, а при 450°C (60 мин) наблюдается некоторое равенство между содержанием серы в коксе и газе.

Продукты, полученные из мазута, характеризуются полосами в интервале 710, 765, 822, 1420 и 3020 см⁻¹, относящимися к колебаниям связей

Таблица 4. Структурно-групповые характеристики асфальтенов исходного мазута и продуктов его крекинга

Параметр	A1			A2		
	АО	30 мин	60 мин	АО	30 мин	60 мин
ММ, а.е.м.	1558	845	441	2291	920	550
Количество атомов в средней молекуле						
C	107.6	59.6	29.6	158.5	66.3	37.1
H	125.1	53.2	22.0	166.3	50.7	27.5
N	1.4	0.8	0.4	3.0	0.9	0.5
S	2.1	1.1	0.6	3.7	1.2	0.7
O	3.5	1.9	2.5	4.4	1.4	3.0
Количество колец						
R_n	21.0	14.0	8.2	33.5	16.9	10.0
R_{ap}	14.9	10.2	6.4	23.0	13.1	8.0
R_n	6.1	3.8	1.8	10.5	3.8	2.0
m_a	1.6	1.9	1.0	3.2	2.1	1.2
σ_a	0.55	0.35	0.30	0.51	0.29	0.28
Количество атомов углерода разных типов в средней молекуле						
C_{ap}	50.0	40.0	22.8	85.7	50.1	28.7
C_n	24.6	13.3	4.5	42.1	13.1	5.1
C_p	33.0	6.3	2.3	30.7	3.1	3.4
n	4.7	2.6	1.9	3.5	2.2	2.1
f_a	46.5	67.2	77.2	54.0	75.7	77.2

в ароматических структурах [9]. Ввиду отсутствия широкого пика в диапазоне 2500–3064 см⁻¹ становятся различимы полосы поглощения в области ≈2814, 2847 и, вероятно, 1335 см⁻¹, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей в CH₃- и CH₂-группах.

В табл. 4 и на рис. 2 показано изменение асфальтенов A1 и A2 после крекинга АО при 450°С и продолжительности 30 и 60 мин. Асфальтены A1, выделенные из исходного остатка, преимущественно состоят из двух блоков со средним составом C_{107.6}H_{125.1}N_{1.4}S_{2.1}O_{3.5} и молекулярной мас-

сой 1558 а.е.м. (табл. 4). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 67 атомов углерода, объединенных в 13 нафтеново-ароматических циклов. Установлено, что почти половина атомов углерода находится в ароматических структурах (46.5%). Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах (C_n) составляет 33.0 при средней длине (n) 4.7. Также исходные асфальтены содержат от 1 до 2-х атомов азота, 2-х – серы и от 3-х до 6 – кислорода [10]. Предположительно, такое распределение гетероатомов свидетельствует о том, что рассматриваемые асфальтены содержат в своем составе значительное количество функциональных групп карбоновых кислот, тиофеновых структур и сложноэфирных и сульфидных мостиков, связывающих структурные блоки молекул.

После крекинга в течение 30 мин их содержание увеличивается в два раза, а ММ асфальтенов снижается почти в два раза до 845 а.е.м., при этом молекула становится двухблочной. Средний состав такой молекулы составляет C_{59.6}H_{53.2}N_{0.8}S_{1.1}O_{1.9}. Структурный блок уменьшается более чем в два раза и состоит из 31-го атома углерода. Количество колец на средний структурный блок уменьшается в два раза с 13 до 7, что указывает на то, что данные асфальтены образованы из компонентов меньшей молекулярной массы, смол или компонентов масел. Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах (C_n) снижается в пять раз и составляет

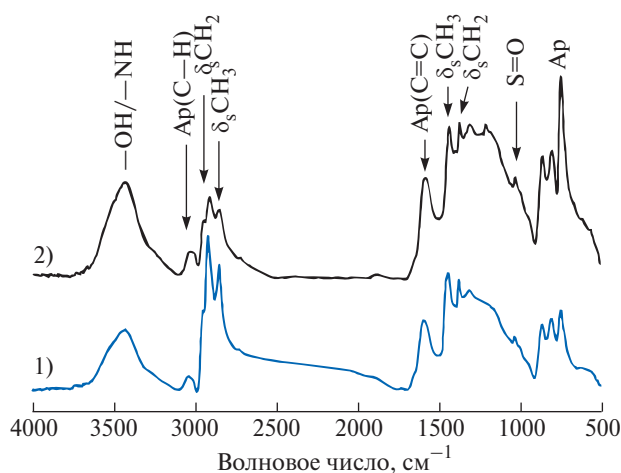


Рис. 2. ИК-спектры продуктов уплотнения после крекинга атмосферного остатка при продолжительности: 1 – 30 мин; 2 – 60 мин.

6.3 при снижении средней длины с 4.7 до 2.6, что свидетельствует, что реакции деалкилирования протекают достаточно интенсивно. Содержание гетероатомов снижается, по 1 атому азота и серы и 2 атома кислорода на среднюю молекулу асфальтенов.

Увеличение продолжительности крекинга до 60 мин приводит, как говорилось выше, к резкому коксообразованию (табл. 2), что сказывается на структуре асфальтенов А1. Данные асфальтены состоят из 1 блока со средним составом $C_{29.6}H_{22.0}N_{0.4}S_{0.4}O_{2.5}$ и молекулярной массой 441 а.е.м. (табл. 4). Количество атомов углерода в среднем структурном блоке незначительно снижается с 31 до 30, с преобладанием ароматических структур, на которые приходится более 77%, что указывает на значительный вклад реакции ароматизации [11]. Реакции отрыва алифатических фрагментов протекают также быстро, о чем свидетельствуют значения C_n и $n - 2.3$ и 1.9. Из данных СГА следует отметить, что при увеличении продолжительности крекинга от 30 до 60 мин в образовании асфальтенов А1 участвуют кислородсодержащие соединения, количество атомов кислорода на средний структурный блок увеличивается с 1 до 2.5.

Асфальтены А2, выделенные из исходного остатка, преимущественно состоят из 3-х блоков со средним составом $C_{158.5}H_{166.3}N_{3.0}S_{3.7}O_{4.4}$ и молекулярной массой 2291 а.е.м. (табл. 4). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 49–50 атомов углерода, объединенных в 10 нафтеново-ароматических циклов, с преобладанием ароматических колец, на долю атомов углерода, в которых приходится 54% от общего числа. Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах (C_n) составляет 30.7, практически, как и в асфальтенах А1, однако средняя длина меньше на 1.2 и составляет 3.5. Данная фракция асфальтенов содержит значительное количество гетероатомов:

3 атома азота, 4 – серы и от 4 до 5 – кислорода. Как видно из рис. 3, данные гетероатомы входят в состав как ароматических структур (пиридин, тиофен, фуран и пиррол), так и насыщенных структур (сульфидов и эфиров).

После крекинга молекулы асфальтенов А2 трансформируются более значительно за счет того, что в большей степени конденсируют с образованием кокса, а вторичные асфальтены образованы уже из компонентов масел и смол. Так, ММ данной средней молекулы составляет 920 а.е.м., которая состоит из 2-х блоков со средним составом $C_{66.3}H_{50.7}N_{0.9}S_{1.2}O_{1.4}$. Данная молекула высокоароматизирована, количество атомов

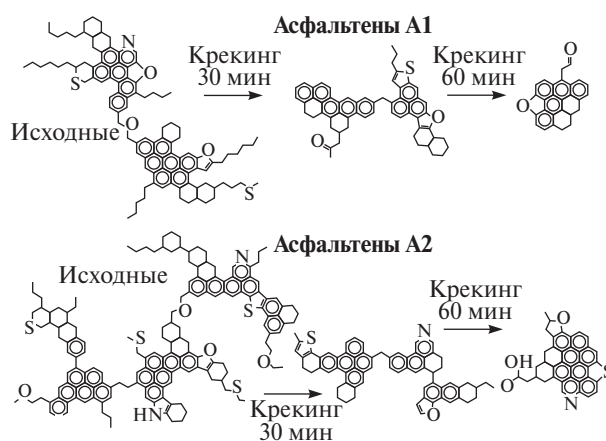


Рис. 3. Усредненные молекулы асфальтенов А1 и А2 исходного мазута и продуктов его крекинга.

углерода в ароматических структурах составляет почти 76%. Количество ароматических по отношению к нафтеновым циклам увеличивается практически в два раза, вероятно, в процессе образования данных асфальтенов по пути: компоненты масел => смолы Б => смолы ЭБ => асфальтены А1 => асфальтены А2 в значительной степени протекают реакции ароматизации. Наряду с ними при крекинге такого сырья протекают реакции деалкилирования, что подтверждается низкими значениями C_n и $n - 3.1$ и 2.2.

При продолжительности крекинга мазута 60 мин молекулы асфальтенов А2, выделенных из жидких продуктов крекинга, схожи с молекулами асфальтенов А1. Что обусловлено протеканием как реакций деструкции компонентов исходного сырья в легкие компоненты, так и реакциями конденсации в кокс. Данные асфальтены состоят из 1 блока со средним составом $C_{37.1}H_{27.5}N_{0.5}S_{0.7}O_{3.0}$ и молекулярной массой 550 а.е.м. (табл. 4). Количество атомов углерода в среднем структурном блоке незначительно снижается с 32 до 31, с преобладанием ароматических структур, на которые приходится более 77%, что указывает на значительный вклад реакции ароматизации, как и для асфальтенов А1. Общее количество алифатических заместителей незначительно возрастает с 3.1 до 3.4, при снижении их длины, что свидетельствует на отрыв заместителей по β -связи с образованием большего количества метильных заместителей. Это также косвенно указывает на то, что данные асфальтены образуются при крекинге в течение 60 мин из компонентов смол и масел. По данным СГА следует отметить (табл. 4), что при увеличении продолжительности крекинга от 30 до 60 мин в образовании асфальтенов А2, как и для А1, участвуют кислородсодержащие соединения, количество атомов кислорода на

средний структурный блок увеличивается с 0.6 до 2.5.

На основании параметров СГА асфальтенов, исходных и полученных после крекинга при продолжительности 30 и 60 мин, были построены усредненные молекулы, представленные на рис. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы условия крекинга на превращение компонентов мазута. Установлено, что оптимальной рабочей температурой крекинга данного сырья является температура 450°C, а продолжительностью время – 30 мин. В данных условиях наблюдается образование более 50 мас. % целевых продуктов при умеренном газо- и коксообразовании. Показано, что в данных условиях разрушается более 30 мас. % смол и асфальтенов. Выявлено, что данное сырье содержит значительное количество устойчивых соединений серы, которые тяжело удаляются при крекинге.

Установлено, что при крекинге мазута Новокуйбышевского НПЗ асфальтены А1 и А2 быстро расходуются с образованием продуктов уплотнения. Показано, что исходные асфальтены А1 имеют меньшую ММ, но более крупный средний структурный блок по сравнению с асфальтенами А2. При продолжительности крекинга 30 мин асфальтены А1 и А2 уменьшаются в 1.8 и 2.5 раза соответственно, за счет активно протекающих реакций ароматизации и деалкилирования. Выявлено, что при крекинге мазута в течение 60 мин вновь образованные асфальтены А1 и А2 становятся одноблочными, высокоароматизированными, а в их образовании участвуют кислородсодержащие соединения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук и Министерства науки и высшего образова-

ния Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matuszewska A., Owczuk M., Biernat K.* // *Energies*. 2022. V. 15. P. 2719. <https://doi.org/10.3390/en15082719>
2. *Sviridenko N.N., Urazov Kh.Kh.* // *Pet. Sci. Technol.* 2023. 41. 20. P. 1918-1933. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2104872>
3. *Гончаров А.В., Кривцов Е.Б., Юрлов С.С.* // *ХТТ*. 2022. 2. С. 56. <https://doi.org/10.31857/S0023117722020025> [*Goncharov, A. V. Krivtsov E. B., Yurlov S. S.* // *Solid Fuel Chemistry*. 2022, vol. 56, no. 2, p. 138–144. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020021>].
4. *Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. 4. С. 439. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020249> [*Iovik Y.A., Krivtsov E.B.* // *Chemistry for Sustainable Development*. 2020. 4. p. 425. <https://doi.org/10.15372/CSD2020249>].
5. *Бояр С.В., Копытов М.А.* // *ХТТ*. 2023. 2 – 3. С. 92. <https://doi.org/10.31857/S0023117723020020> [*Boyar, S.V., Kopytov, M.A.* *Solid Fuel Chem.* 2023, vol. 57, p. 82. <https://doi.org/10.3103/S0361521923020027>].
6. *Yakubov M.R., Abilova G.R., Yakubova S.G., Mironov N.A.* // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. P. 637. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060109>
7. *Yoshikazu S., Yukichi H., Yoshiaki S., Tugsuu T., Enkhsaruul B.* // *J. Jpn. Petrol. Inst.* 2013. V. 56. 1. P. 44. <https://doi.org/10.1627/jpi.56.44>
8. *Akimov A.S., Sviridenko N.N.* // *Pet. Sci. Technol.* 2022. V. 40. 8. P. 980. <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.2008973>
9. *Manasrah A.D., Nassar N.N.* // *Applied Energy*. 2020. V. 28. P. 115890. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115890>
10. *Oh K.S.* // *J. Korean Chem. Soc.* 2014. 31. P. 151. <https://doi.org/10.12925/jkocs.2014.31.1.151>
11. *Нальгиева Х.В., Копытов М.А.* // *ХТТ*. 2022. № 2. С. 34. <https://doi.org/10.31857/S0023117722020074> [*Nal'gieva Kh. V., Kopytov M.A.* // *Solid Fuel Chemistry*, 2022, vol. 56, no. 2, p. 116. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020070>

Transformations of Asphaltenes A1 and A2 During Atmospheric Residue Cracking

N. N. Sviridenko*, N. S. Sergeyev**, Kh. Kh. Urazov***

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e-mail: nikita26sviridenko@gmail.com*

***e-mail: nikitaser99@gmail.com*

****e-mail: urazovhh@gmail.com*

In this work, various conditions for cracking the atmospheric residue of the Novokuibyshevsk oil refinery are considered and analyzed. The optimal conditions for cracking the atmospheric residue have been established as a temperature of 450°C and a duration of 30 minutes. These conditions result in an additional 51.8 wt % of light fractions due to the destruction of 31.3 wt % of resin-asphaltene components. The study also examines the compaction products formed during cracking. The study analyzed two fractions of asphaltenes (A1 and A2) isolated from liquid cracking products using the method of structural group analysis. It was found that the duration of atmospheric cracking had an impact on the formation of secondary asphaltenes.

Keywords: *atmospheric residue, cracking, structural group characteristics, asphaltenes, resins*

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

© 2024 г. П. В. Пантилов*, М. В. Горбунова**, Е. Б. Кривцов***

ФГБУН Институт химии нефти СОРАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: btinygamer10@gmail.com

**e-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru

***e-mail: john@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.12.2023 г.

После доработки 07.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Изучен состав продуктов крекинга горючего сланца (ГС) Кашпирского месторождения, а также керогена, выделенного из него. Показано влияние минеральных компонентов ГС на материальный баланс и качественный состав продуктов крекинга. Установлено, что в продуктах крекинга керогена снижается количество газообразных и твердых продуктов, выход жидких продуктов увеличивается. Удаление минеральных компонентов из ГС приводит к увеличению содержания масел и снижению асфальтенов в жидких продуктах крекинга, содержание смол изменяется незначительно, увеличивается доля светлых фракций. Установлены особенности влияния минеральных компонентов на структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов жидких продуктов крекинга. Отсутствие минеральных компонентов приводит к укрупнению молекул смол, молекулы асфальтенов, напротив, становятся более компактными.

Ключевые слова: *горючий сланец, кероген, крекинг, жидкие продукты, масла, смолы, асфальтены, структурные характеристики*

DOI: 10.31857/S0023117724020087 EDN: OMAУTV

ВВЕДЕНИЕ

Истощение запасов легких и средних нефтей привело к увеличению доли тяжелого сырья, поступающего на переработку, а также к потребности совершенствования существующих и разработке новых методов увеличения глубины его переработки. Согласно прогнозам Мирового энергетического совета [1], спрос на энергию к 2040 г. увеличится примерно на 30%. В качестве альтернатив для частичного замещения легких нефтей рассматриваются природные битумы, тяжелые нефти, нефтяные остатки, горючие сланцы (ГС) [1, 2]. В настоящее время существуют различные способы переработки ГС с целью получения сланцевого газа и смолы для энергетических целей [3, 4]. Основными промышленными способами являются ожигание, газификация, коксование и полукоксование. Перечисленные процессы переработки имеют ряд существенных недостатков: все они протекают в условиях высоких температур и давлений. Низкая реакционная способность органического вещества ГС требует усовершенствования старых и применения новых высокоэффективных методов воздействия с целью получения полезных продуктов. На выход и состав продуктов термической переработки ГС

влияет множество факторов: состав органической и минеральной части исходного ГС, температура и продолжительность процесса, степень измельчения сланцевой породы (размер частиц) и пр. [5]. Целью данной работы было изучение влияния минеральных компонентов высокосернистого горючего сланца на состав и характеристики продуктов крекинга.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования был выбран горючий сланец Кашпирского месторождения Волжского бассейна, физико-химические характеристики которого представлены в табл. 1. Кашпирский ГС отличается высоким содержанием керогена (36.19 мас. %) и серы (11.28 мас. %). Горючий сланец измельчали на шнековой мельнице и отбирали фракцию 0.14–0.5 мм. Полученную фракцию подвергали дебитуминизации по стандартным методикам, описанным в [6].

Кероген выделяли обработкой дебитуминизированного ГС концентрированными соляной и плавиковой кислотами [5]. Крекинг керогена и исходного ГС проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали в среде воздуха при температуре 450°C в течение 60 мин. Газообраз-

Таблица 1. Физико-химические характеристики ГС

Объект		Содержание, мас. %
Минеральная часть ГС	Карбонаты	25.49
	Силикаты	37.42
Органическая часть ГС	Кероген	36.19
	Битумоиды	0.99
Элементный состав керогена	C	60.77
	H	6.97
	S	11.28
	N	1.34
	O	19.64

Таблица 2. Материальный баланс крекинга ГС и керогена

Объекты крекинга	Содержание продуктов крекинга, мас. %		
	жидкие	газы	твердые
ГС	17.1	5.6	77.3
Кероген	17.3	4.2	14.7

ные продукты крекинга отбирали в пробоотборник объемом 0.5 дм³ через гидрозатвор, состав газов определяли методом газовой хроматографии. Жидкие продукты крекинга разделяли на масла, смолы и асфальтены по методике [7]. Асфальтены осаждали 40-кратным избытком *n*-гексана, выдерживали раствор в течение суток, выпавшие в осадок асфальтены отделяли фильтровыванием и отмывали *n*-гексаном от сосажденных смол и компонентов масел.

Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 15 по массе), полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом помещали в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали масла *n*-гексаном, смолы – смесью этанола и бензола (1 : 1 по объему).

Структурно-групповой анализ (СГА) смол и асфальтенов жидких продуктов крекинга основан на совместной обработке результатов ПМР-спектроскопии, элементного анализа и измерения молекулярной массы [8]. Спектры ¹H ЯМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – CDCl₃, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, при 1%-ной концентрации образца в растворе). Молекулярные массы асфальтенов и смол измеряли методом криоскопии в нафталине. Элементный состав определяли на автоматическом анализаторе CHSN “*Vario EL Cube*”.

Углеводородный состав масел определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках типа Sorbfil с люминофором UV-254 нм [7].

Газообразные углеводороды, образующиеся при крекинге гудрона, анализировали газохроматографическим методом на хроматографе “Кристалл-5000” согласно ГОСТ 31371.3-2008. Водород, кислород, азот определяли на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80–100 меш., длина колонки 1 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 см³/мин. Углеводороды C₁–C₆ разделяли на колонке, наполненной полимерным сорбентом NaueSep K (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) – 30 см³/мин. Анализ проводился в режиме программирования температуры параллельно на двух колонках с 35 до 170°C, скорость нагрева – 5°C/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения влияния минеральных компонентов ГС на выход и состав продуктов крекинга была проведена термообработка ГС и керогена при температуре 450°C в течение 60 мин. Данные условия выбраны на основе ранее проведенных экспериментов, которые показали, что при такой температуре и продолжительности крекинга достигается наибольший выход жидких продуктов с высоким содержанием масел [9]. В табл. 2 представлены результаты материального баланса крекинга ГС и керогена. Для корректного сравнения полученных результатов выходы продуктов крекинга керогена нормированы на количество органического вещества в горячем сланце.

Исходный сланец содержит не более 1 мас. % битумоидов, следовательно, основным источником газообразных и жидких продуктов крекинга будет являться кероген. Твердые продукты крекинга включают в себя непрореагировавший кероген, нерастворимые в хлороформе продукты термического преобразования керогена и продукты конденсации новообразованных смол и асфальтенов (коксоподобные вещества), а также минеральную часть ГС, которая при данных температурах не подвергается разложению. Основным показателем эффективности деструкции керогена является выход жидких продуктов.

Основную долю продуктов крекинга ГС составляют твердые продукты (77.3%), в состав которых входят силикаты, неразложившиеся карбонаты, а также продукты карбонизации керогена (коксоподобные вещества) (табл. 2). При крекинге керогена на долю твердых продуктов приходится 41 отн. % от общего баланса образовавшихся продуктов, при этом твердые продукты являются только продуктами карбонизации

Таблица 3. Состав газообразных продуктов крекинга

Компонентный состав	Содержание, мас. %	
	ГС	Кероген
H ₂	0.001	0.050
CH ₄	0.400	0.510
CO ₂	4.180	2.430
CO	0.000	0.004
C ₂ H ₄	0.003	0.010
C ₂ H ₆	0.400	0.470
и-C ₃ H ₆	0.000	0.000
C ₃ H ₆	0.330	0.350
и-C ₄ H ₁₀	0.050	0.050
C ₄ H ₁₀	0.140	0.160
C ₅ H ₁₂	0.050	0.060
Алканы > C ₅	0.050	0.060

Таблица 4. Вещественный состав жидких продуктов крекинга

Объекты крекинга	Содержание продуктов крекинга, мас. %		
	масла	смолы	асфальтены
ГС	4.1	3.8	9.2
Кероген	6.9	3.7	6.8

керогена. Выход газообразных продуктов при крекинге ГС выше, чем при крекинге керогена, вероятно, за счет частичной деструкции минеральной составляющей. Выход жидких продуктов сопоставим.

После крекинга исходного ГС количество образующихся газов составляет 5.6 мас. %. При крекинге керогена их количество снижается в 1.3 раза (табл. 2). Газообразные продукты крекинга ГС и керогена имеют одинаковый компонентный состав: водород, оксиды углерода и углеводороды C₁–C₅ (табл. 3). Содержание водорода в газообразных продуктах крекинга ГС составляет 0.001 мас. %. В продуктах крекинга керогена его содержание увеличивается до 0.05 мас. %. Это может свидетельствовать как о протекании реакций дегидрирования в структурных фрагментах керогена, так и о вовлечении, вследствие каталитического влияния минеральной части ГС, образующегося при крекинге ГС водорода в процессы гидрирования непредельных, ароматических и гетероатомных фрагментов в структуре органического вещества. Присутствие больших количеств диоксида углерода в газообразных продук-

тах крекинга свидетельствует как о протекании реакций декарбоксилирования и декарбонилирования органических соединений, так и о реакциях деструкции минеральной составляющей горючего сланца. После удаления карбонатов и силикатов содержание CO₂ в продуктах крекинга керогена снижается. Удаление минеральной части сланца приводит к повышению содержания метана, этана, пропана и пропилена. Значительного изменения содержания этилена в составе газов не наблюдается.

Анализ данных вещественного состава жидких продуктов крекинга показал, что при крекинге керогена масел образуется в 1.7 раза больше, чем при крекинге ГС (табл. 4). Содержание асфальтенов в жидких продуктах крекинга керогена в 1.4 раза ниже, чем в продуктах крекинга ГС. Количество образующихся смол в обоих случаях сопоставимо.

По данным группового углеводородного состава (табл. 5), масла продуктов крекинга ГС и керогена содержат более 30 отн. % полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Вероятно, поликонденсированные ароматические соединения являются распространенными структурными фрагментами в составе органического вещества ГС. В составе жидких продуктов крекинга в сопоставимых количествах содержатся только моноарены. Содержание остальных групп УВ в продуктах крекинга керогена в 1.5–2 раза выше, чем в продуктах крекинга ГС (табл. 5), что свидетельствует о более глубокой деструкции керогена в отсутствие минеральной части ГС.

На основе данных термогравиметрического анализа был определен фракционный состав жидких продуктов крекинга ГС и керогена (табл. 6). Удаление минеральной части ГС приводит к увеличению содержания фракции НК-200 в 2.1 раза и фракции 200–360 – почти в 1.5 раза. Количество фракций, выкипающих выше 360°C в жидких продуктах крекинга керогена, снижается по сравнению с продуктами крекинга ГС (табл. 6).

Для установления роли минеральных компонентов в процессе формирования структуры молекул смол и асфальтенов при крекинге ГС был проведен расчет их структурно-групповых параметров. Результаты расчета представлены

Таблица 5. Групповой углеводородный состав жидких продуктов крекинга

Объекты крекинга	Содержание продуктов крекинга, мас. %				
	насыщенные УВ	моноарены	биарены	триарены	ПАУ
ГС	0.92	0.89	0.48	0.45	1.36
Кероген	1.55	1.06	0.88	0.97	2.44

Таблица 6. Фракционный состав жидких продуктов крекинга

Образец	Содержание, мас. %		
	НК-200	200–360	> 360
ГС	0.32	2.62	14.16
Кероген	0.66	3.50	13.14

в табл. 7. Согласно данным СГА, усредненные молекулы асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга ГС, обладают в 1.5 раза большей молекулярной массой и состоят из трех структурных блоков в сравнении с усредненными молекулами асфальтенов продуктов крекинга керогена, которые представлены преимущественно двухблочными молекулами. Как следствие, эти молекулы содержат меньшее количество нафтеновых (K_n) и ароматических (K_a) циклов. При этом их соотношение не изменилось относительно соотношения нафтеновых и ароматических циклов в усредненных молекулах асфальтенов продуктов крекинга ГС. Содержание гетероатомов в молекулах асфальтенов жидких продуктов крекинга ГС значительно выше, чем в асфальтенах жидких продуктов крекинга керогена. Учитывая, что содержание асфальтенов в жидких продуктах крекинга ГС составляет более 50 отн. %, можно сделать вывод, что ми-

неральная часть замедляет как реакции крекинга макромолекул органического вещества ГС, так и деструкцию наименее стабильных С–S и С–O связей внутри структурных фрагментов керогена. Удаление минеральной части приводит к ускорению реакций крекинга по маршруту кероген→асфальтены→смолы→масла, протеканию реакций ароматизации (увеличивается доля атомов углерода в ароматических структурах f_a , происходит накопление водорода в составе газообразных продуктов) и элиминированию гетероатомов из состава усредненных молекул асфальтенов.

Усредненные молекулы смол, выделенных из продуктов крекинга керогена, обладают большей молекулярной массой, чем усредненные молекулы смол продуктов крекинга ГС (469 и 373 а.е.м. соответственно) вследствие увеличения доли двухблочных молекул ($m_a = 1.6$). Реакции ароматизации приводят к увеличению количества ароматических колец с 2.5 до 3.6 и общей ароматичности молекулы f_a , а также вносят свой вклад в процесс накопления водорода в составе газообразных продуктов. Число атомов С в парафиновых фрагментах увеличивается с 8.0 до 12.4 вследствие деструкции нафтеновых циклов (табл. 7). Таким образом, усредненные молекулы смол, образовавшиеся при крекинге керогена, по

Таблица 7. Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов жидких продуктов крекинга

Параметры	Асфальтены		Смолы	
	кероген	ГС	кероген	ГС
Молекулярная масса, а.е.м.	752	1106	469	373
Отношение Н/С	1.02	0.99	1.27	1.30
Число атомов в средней молекуле:				
С	47.97	70.03	30.41	23.72
Н	48.42	69.02	38.20	30.53
N	1.10	1.62	0.63	0.49
S	1.53	2.38	0.82	0.75
O	3.97	6.08	1.91	1.68
Кольцевой состав:				
K_o	10.43	15.78	4.38	3.85
K_a	6.77	10.03	3.60	2.47
$K_{нас}$	3.66	5.75	0.78	1.39
Число блоков в молекуле, m_a	2.24	2.89	1.61	1.37
Распределение атомов С, %:				
f_a	55.35	54.62	49.01	43.52
f_n	30.51	32.88	10.27	22.79
f_n	14.14	12.51	40.72	33.69
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:				
C_a	26.55	38.25	14.90	10.32
C_n	14.64	23.02	3.12	5.40
C_n	6.78	8.76	12.38	7.99

структурно-групповым параметрам ближе к асфальтенам и, вероятно, значительная их часть образуется в результате реакций деструкции по маршруту кероген→асфальтены→смолы. В процессе крекинга ГС часть смол образуется напрямую при деструкции керогена, в результате чего они обогащаются относительно небольшими молекулами с низким фактором ароматичности и высокой долей алифатических и нафтеновых фрагментов в своем составе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние минеральных компонентов на состав жидких, газообразных и твердых продуктов крекинга ГС и керогена. Показано, что глубина термических преобразований при крекинге ГС ниже, чем при крекинге керогена. Удаление минеральных компонентов из ГС приводит к увеличению содержания масел и снижению количества асфальтенов в жидких продуктах крекинга вследствие более интенсивного протекания реакций крекинга по маршруту кероген→асфальтены→смолы→масла, выход смол при этом практически не меняется. В результате содержание дистиллятных фракций в составе жидких продуктов крекинга керогена выше, чем в продуктах термообработки горючего сланца.

Показано, что минеральная часть ГС замедляет реакции крекинга макромолекул органического вещества горючего сланца и деструкцию наименее стабильных С–С и С–О связей внутри структурных фрагментов керогена. Удаление минеральной части приводит к ускорению реакций крекинга по маршруту кероген→асфальтены→смолы→масла и элиминированию гетероатомов из состава усредненных молекул асфальтенов. Смолы, содержащиеся в продуктах крекинга, преимущественно образуются в результате реакций деструкции по

маршруту кероген→асфальтены→смолы и по структурно-групповым характеристикам близки к асфальтенам. Термообработка ГС приводит к образованию значительной доли смол непосредственно из керогена, в результате чего образуются относительно небольшие молекулы с низким фактором ароматичности и высокой долей алифатических и нафтеновых фрагментов в своем составе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. World Energy Council. World Energy Focus Annual. 2017. <https://www.worldenergy.org/publications/entry/world-energy-focus-2017>.
2. Sun, Y.; Bai, F.; Liu, B.; Liu, Y.; Guo, M.; Guo, W.; Wang, Q.; Lü, X.; Yang, F.; Yang, Y. // Fuel 2014. V. 115. P. 338–346.
3. World Energy Council. World Energy Resources 2016. <https://www.worldenergy.org/publications/2016/world-energy-resources-2016/>.
4. Ishii, S., Seta M., Nagasaki T., Nakai N., Nagai M., Miyamoto Y., Imada H., Doihata K., Saito K., Sekimoto Y. // Pergamon Press: Oxford, UK, 1990, p. 1285–1291.
5. Можайская М.В., Певнева Г.С., Сурков В.Г. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2021. № 14(2). С. 234–241.
6. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. // Химия твердого топлива. 2009. № 3. С. 3–8.
7. Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 704–712.
8. Чернышева Е.А. // Мир нефтепродуктов. 2008. № 1. С. 6–9.
9. Можайская М.В., Певнева Г.С., Кривцов Е.Б., Пантилов П.В. // Химия твердого топлива. 2023. № 2–3. С. 20–25.

Influence of Mineral Components on the Composition of Oil Shale Organic Matter Cracking Products

P. V. Pantilov*, **M. V. Gorbunova****, **E. B. Krivtsov*****

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, 634055 Tomsk

**e-mail: 6tinygamer10@gmail.com*

***e-mail: mozhayskaya@ipc.tsc.ru*

****e-mail: john@ipc.tsc.ru*

The composition of the oil shale cracking products (OS) from the Kashpirskoe deposit, as well as kerogen isolated from it, has been studied. The influence of OS mineral components on the material balance and cracking products composition is shown. It has been established that the amount of gaseous and solid products in kerogen cracking products decreases, and the yield of liquid products increases. Removal of mineral components from OS leads to an increase in oil content and a decrease in asphaltenes in liquid cracking products, the resin content changes slightly, and the yield of light fractions increases. The peculiarities of the influence of mineral components on the structural-group characteristics of resins and asphaltenes of liquid cracking products have been established. The absence of mineral components leads to enlargement of resin molecules; asphaltene molecules, on the contrary, become more compact.

Keywords: *oil shale, kerogen, cracking, liquid products, oils, resins, asphaltenes, structural characteristics*

УДК 547.541.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ ТЕРРИТОРИИ МАМОНТОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ХМАО-ЮГРА)

© 2024 г. Д. В. Федоров*, О. В. Серебrenникова, Е. А. Ельчанинова,
П. Б. Кадычагов

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: denillett@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

С использованием метода хромато-масс-спектрометрии (ХМС) исследовано изменение состава нефтяных соединений в вертикальном разрезе торфяной почвы на территории Мамонтовского месторождения (ХМАО, Западная Сибирь) через 6, 12 и 18 лет после нефтяного загрязнения. Распределение отдельных соединений в поверхностном слое почвы после разлива нефти во многом определяется прогрессирующими во времени реакциями биodeградации. В подстилающих слоях на глубине 10–50 см состав и содержание нефтяных компонентов свидетельствуют о влиянии на их дифференциацию миграционных процессов.

Ключевые слова: органические соединения, нефтезагрязненные и фоновые торфяные почвы, Мамонтовское нефтяное месторождение

DOI: 10.31857/S0023117724020092 EDN: OLXCQQ

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос загрязнения почв техногенными углеводородами (УВ) был предметом многих научных исследований, связанных в основном с очисткой и восстановлением почв, с влиянием загрязнения на морфологические и химические свойства почв, а также на роль почвенных микроорганизмов в разрушении УВ [1]. Многие публикации [2, 3] содержат информацию о влиянии на почву различных углеводородных загрязнений, некоторые работы рассматривают вопросы нормирования загрязнений почвы сложными смесями УВ, а также установления пороговых значений допустимых концентраций нефти и нефтепродуктов в почвах [4].

В литературных источниках выделяют два этапа преобразования нефти в почвах: физико-химическое разложение, включающее испарение; ультрафиолетовое разложение, кислородное окисление и микробиологическая трансформация нефтяных УВ. В своей работе И.Г. Калачников [5] отдельно выделяет этап деградации, когда в почвах остаются наиболее устойчивые, высокомолекулярные, малоподвижные соединения. Однако ведущее место в разложении этих соединений также играют микроорганизмы, о чем свидетельствуют данные о лаборатор-

ной биodeградации полиароматических соединений [6]. Продолжительность каждой стадии определяется группой факторов, которые влияют на скорость деструкции нефти: температурой, влажностью, составом и концентрацией нефти, окислительно-восстановительными условиями, наличием аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов и др. В целом, на скорость и продолжительность деградации нефти в почвах влияют климатические условия, географическое местоположение и тип почвы [7]. Однако не рассматриваются вопросы дифференциации состава нефти в почвах того или иного типа. Хотя знание о распространении в почвенных разрезах отдельных групп нефтяных соединений может способствовать оптимизации методов ремедиации почв. Мало внимания уделяется изучению состава и распределения нефтяных поллютантов в торфяных почвах. Несмотря на то что торфяные грунты широко распространены на территориях, где расположены многочисленные нефтяные месторождения, в отличие от минеральных, они обладают мощным сорбционным потенциалом и возможностью окисления нефти содержащимися в торфе микроорганизмами [8].

Цель исследования — изучение динамики процессов естественной деградации нефти, диф-

ференциации ее состава в торфяных почвах на территории нефтедобычи Мамонтовского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мамонтовское месторождение в административном отношении расположено в Нефтеюганском районе Ханты-Мансийского автономного округа Тюменской области. Территория месторождения расположена на левобережье р. Обь в междуречье Большого Югана и Большого Салыма и занимает часть бассейна р. Большой Балык, находящихся на Среднеобской низменности. Ближайшими крупными населенными пунктами являются города Нефтеюганск и Пыть-Ях. В процессе эксплуатации Мамонтовского месторождения неоднократно происходили аварийные разливы нефти, загрязнившие на ряде участков почвенный покров, сложенный в верхней части торфяными отложениями.

В 2021 г. с трех участков Мамонтовского месторождения, на которых произошли разливы нефти в 2015, 2009 и 2003 гг. (6, 12 и 18 лет назад соответственно), были отобраны 10 проб почв болотного типа с глубин: 0–10, 10–30, 30–50 см. В качестве контрольной пробы был отобран один фоновый образец с незагрязненной поверхности 0–10 см.

Липофильные экстрактивные вещества (липиды) выделяли из почв экстракцией смесью растворителей: 7%-ным раствором метанола в хлороформе при 60°C. Анализ состава органических соединений определяли с помощью хромато-масс-спектрометра (ХМС) высокого разрешения *DFS фирмы "Termo Scientific"* в Томском региональном центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН. Разделение компонентов экстракта происходило на кварцевой капиллярной колонке фирмы "*Agilent*" внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщиной неподвижной фазы *DB-35MS* – 0.25 мкм. Условия анализа: газ-носитель – гелий, температура испарителя – 250°C, температура интерфейса – 250°C, метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250°C; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Программа нагрева термостата хроматографа: $T_{нач} = 80^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4°C/мин до $T_{макс} = 300^\circ\text{C}$, изотерма в течение 35 мин.

Хроматограммы органических компонентов были получены по общему ионному току и характеристическим фрагментным ионам. Идентифи-

кацию соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации. Количественное определение компонентов проводили по площади их пиков с использованием дейтероаценафтена $\text{C}_{12}\text{D}_{10}$ в качестве внутреннего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Слагающие торф остатки многочисленных растений обуславливают присутствие в торфяных почвах разнообразных органических соединений биологического происхождения [9]. Нефть является продуктом термического преобразования биоорганического вещества, приводящего к трансформации исходных биомолекул, которые приобретают специфические черты строения, а некоторые группы соединений синтезируются в процессе нефтеобразования, отсутствуя в исходном веществе. Вычленив из массы органических соединений торфяных почв соединения, имеющие нефтяной генезис, позволяет детальное исследование состава органического вещества.

С использованием метода ХМС в исследованных почвах были идентифицированы нефтяные соединения: гопаны (m/z 191), стераны (m/z 217), сесквитерпаны (m/z 123), циклогексаны (m/z 83), *n*-алкилбензолы (m/z 92), метилалкилбензолы (m/z 106), нафталины и его гомологи (m/z 128, 142, 156, 170, 184), фенантрен и его гомологи (m/z 178, 192, 206, 220), флуорантен, пирен и их гомологи (m/z 202, 216), хризен и его гомологи (m/z 228, 242, 256), бенз(а)пирен и его гомологи (m/z 252, 266), дибензотиофен и его гомологи (m/z 184, 198, 212). Кроме них, были выявлены соединения, имеющие смешанный генезис: *n*-алканы (m/z 57) и изоалканы, представленные пристаном и фитаном (m/z 57).

Содержание идентифицированных органических соединений, выделенных из нефтезагрязненных и фоновой почв, представлены в табл. 1.

Торфяные почвы, загрязненные нефтью, отличаются более широким набором органических соединений по сравнению с фоновой почвой. В фоновой почве отсутствуют циклогексаны, стераны, гопаны, сесквитерпаны, ароматические соединения и дибензотиофены (табл. 1.). Общее содержание идентифицированных соединений в фоновых образцах значительно ниже, чем во всех исследованных точках разрезов загрязненных почв. Во всех исследованных образцах почв доминируют насыщенные структуры (рис. 1), среди которых в максимальном количестве при-

Таблица 1. Распределение групп идентифицированных соединений в нефтезагрязненных и фоновой почвах Мамонтовского месторождения, мкг/г сухой почвы

Период после разлива	6 лет (2015 г.)			12 лет (2009 г.)			18 лет (2003 г.)			Фон
	N1-1	N1-2	N1-3	N4-1	N4-2	N4-3	N2-1	N2-2	N2-3	
Шифр образца										
Глубина отбора, см	0–10	10–30	30–50	0–10	10–30	30–50	0–10	10–30	30–50	Фон
Содержание, мкг/г										
<i>n</i> -Алканы	2418.9	2232.8	1513.1	1324.5	2153.2	987.7	96.3	3017.5	322.8	43.0
Изоалканы	43.9	551.3	371.8	465.6	605.8	257.9	16.7	914.7	78.3	1.3
Циклогексаны	138.6	129.2	76.4	92.4	137.6	62.8	3.0	174.6	13.9	0
Гопаны	68.1	44.1	27.7	42.1	54.2	36.6	11.3	72.7	13.6	0
Стераны	49.7	35.4	16.6	31.6	37.8	29.6	10.0	48.9	9.9	0
Сесквитерпаны	17.1	14.8	7.9	7.4	9.9	3.0	0	15.5	0.7	0
Сумма насыщенных УВ	2736.3	3007.6	2013.5	1963.6	2998.5	1377.6	137.3	4243.9	439.2	44.3
<i>n</i> -Алкилбензолы	35.5	36.2	32.2	32.7	51.2	29.3	0.8	47.6	4.9	0
Метилалкилбензолы	67.4	59.3	43.3	53.1	65.5	37.0	1.4	73.3	8.2	0
Диметилнафталины	3.25	9.19	11.65	5.35	23.14	2.63	0	0	0	0
Триметилнафталины	37.9	52.7	52.8	25.9	77.1	18.1	0.4	60.5	3.2	0
Тетраметилнафталины	67.5	61.3	42.1	30.5	57.0	25.5	2.1	94.7	10.1	0
Фенантрен	1.0	3.5	7.3	2.6	9.1	2.7	0.4	0.6	0.3	0
Метилфенантрены	17.4	28.3	32.0	22.4	42.2	26.1	1.2	30.2	2.2	0
Диметилфенантрены	90.5	85.8	59.0	63.2	72.1	71.2	2.8	110.7	24.9	0
Триметилфенантрены	90.2	69.2	42.5	53.5	54.8	49.1	4.0	77.9	32.4	0
Триароматические стероиды	14.1	9.3	5.1	9.4	12.0	9.0	2.0	14.7	2.9	0
Флуорантен	1.6	1.4	0.9	1.4	1.4	1.1	0.2	1.6	1.1	0
Пирен	0.8	0.5	0.4	0.7	0.6	0.3	0.1	1.0	0.3	0
Метилфлуорантены	3.9	3.5	2.3	1.7	1.9	2.0	0.1	3.2	0.8	0
Метилпирены	4.1	3.0	1.9	2.2	2.3	2.6	0.5	3.7	2.0	0
Хризен	3.5	2.5	1.7	2.3	2.4	2.4	0.8	6.7	2.8	0
Метилхризены	6.0	4.1	2.4	2.6	3.7	3.3	0.1	5.5	1.2	0
Диметилхризены	7.1	4.9	2.8	2.8	5.4	4.5	0.02	5.0	0.2	0
Бензпирен	0.8	0.5	0.4	0.7	1.1	0.9	0	1.0	0	0
Метилбензпирены	1.7	1.1	1.0	1.6	2.1	1.7	0.04	1.2	0.2	0
Сумма ароматических УВ	454.3	436.3	341.8	314.7	485.0	289.4	17.0	539.1	97.7	0
Дибензтиофен	3.6	8.9	18.7	8.7	30.5	9.6	0.7	2.1	0.5	0
Метилдибензтиофены	50.2	74.5	81.9	66.2	121.8	72.6	3.7	102.5	8.1	0
Диметилдибензтиофены	172.4	175.5	115.7	133.9	152.1	122.1	7.3	245.4	47.8	0
Сумма дибензтиофенов	226.2	258.8	216.4	208.8	304.3	204.4	11.7	350.1	56.4	0

сутствуют *n*-алканы. С увеличением времени, прошедшего после разлива нефти, в верхней части почвенного разреза (до 30 см) доля насыщенных УВ несколько возрастает, а в нижней части (30–50 см) незначительно увеличивается относительное содержание ароматических УВ.

Содержание алканов в нефтезагрязненных почвах варьирует от 51 до 68% от всех идентифициро-

ванных соединений. Их концентрация в нефтезагрязненных почвах изменяется от 96 до 3017 мкг/г, а в фоновом образце составляет 44 мкг/г. Отмечено, что в большинстве образцов максимальная концентрация *n*-алканов приходится на глубину 10–30 см, за исключением образца недавнего разлива (6 лет), в котором максимум *n*-алканов приходится на поверхностный слой (рис. 2).



Рис. 1. Групповой состав экстрактов из нефтезагрязненных и фоновой торфяных почв различного срока давности загрязнения.

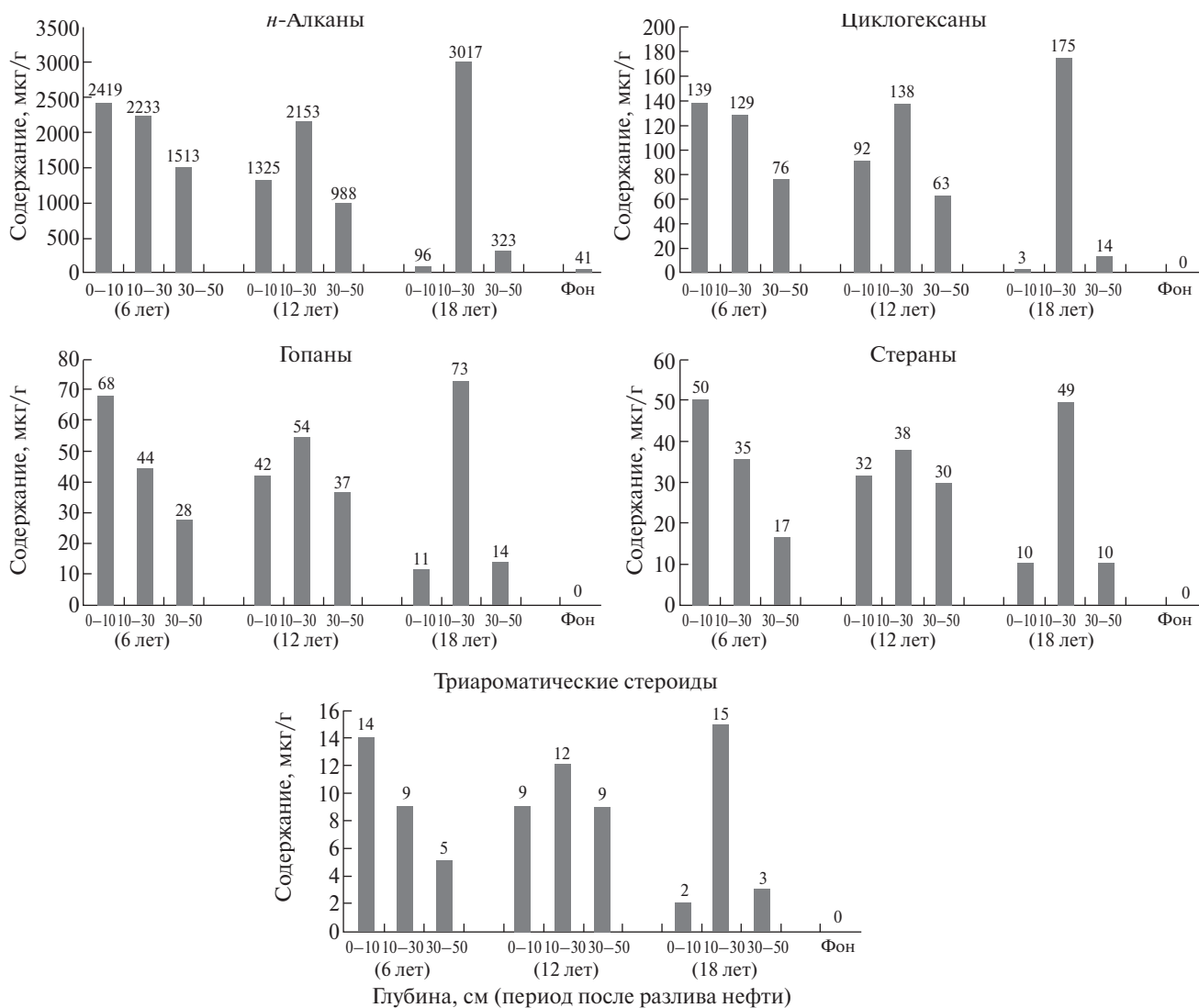


Рис. 2. Распределение групп насыщенных и нафтеноароматических УВ в нефтезагрязненных и фоновой торфяных почвах.

На рис. 2 видна тенденция изменения количества *n*-алканов в почве в зависимости от периода, прошедшего после попадания в нее нефти. Образцы почв, характеризующихся минимальным временем, прошедшим после загрязнения нефтью (6 лет), отличаются повышенной концентрацией *n*-алканов по сравнению с более старым загрязнением. Минимальное суммарное содержание *n*-алканов отмечено в образцах 2003 г. разлива (18 лет).

Во всех нефтезагрязненных образцах почв, в отличие от фоновой, были обнаружены циклические нафтены – моноциклические циклогексаны, бициклические сесквитерпаны, тетрациклические стераны и пентациклические гопаны (табл. 1).

Циклогексаны представлены соединениями от C_{13} до C_{35} с одним алкильным заместителем нормального строения. Они обладают токсическим действием на многие организмы, включая микроорганизмы, играющие важную роль в процессах самоочищения почвы [10]. Высокие концентрации циклогексанов могут замедлять или даже останавливать процессы самоочищения почвы от нефтяного загрязнения. Аналогично *n*-алканам повышенное содержание этих соединений отмечено в поверхностном образце почвы с относительно свежим (6 лет) загрязнением, а на участках с более старым загрязнением (12 и 18 лет) циклогексаны, как и *n*-алканы, сконцентрированы в слое 10–30 см (рис. 2). Аналогично циклогексанам в нефтезагрязненных почвах распределены полициклические нафтенные УВ: стераны и гопаны. От последовательного сниже-

ния содержания всех этих соединений вниз по разрезу на участке 6-летнего загрязнения с увеличением возраста загрязнения их максимальная концентрация смещается на глубину 10–30 см. Такой же характер распределения в нефтезагрязненных почвах имеют сесквитерпаны и нафтенароматические соединения – триароматические стероиды. Но, в отличие от остальных насыщенных и нафтенароматических УВ, сесквитерпаны, представленные изомерами дриманов (C_{15}) и преобладающими в составе гомодриманов (C_{16}), в поверхностном слое почвы с застарелым (18 лет) загрязнением отсутствуют.

В составе ароматических соединений преобладают бициклические (нафталины) и трициклические (фенантрены) УВ, а тетра- (флуорантены, пирены, хризены) и пентациклические (бенз(а)пирены) УВ находятся в подчиненном количестве (рис. 3). При этом алкилбензолы, фенантрены, тера- и пентациклические ароматические УВ распределены в разрезах нефтезагрязненных почв на участках с различным возрастом нефтяного загрязнения аналогично нафтенным и нафтенароматическим УВ, а нафталины на всех участках концентрируются на глубине 10–30 см.

Наряду с изменением количества отдельных групп соединений в почвах вертикальных разрезов на участках, загрязненных нефтью в различное время, наблюдается также трансформация их индивидуального состава.

Присутствие *n*-алканов в природных объектах может быть связано с продуцированием их биоорганизмами, либо с привнесением из внешней среды (разливы нефти и нефтепродуктов). На ге-

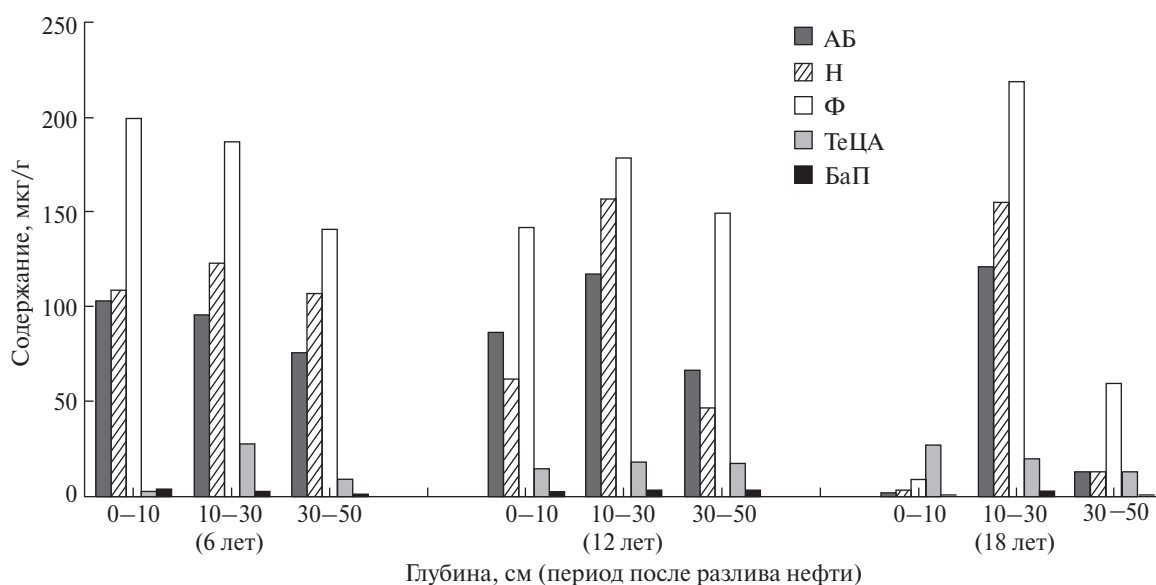


Рис. 3. Распределение групп ароматических УВ в нефтезагрязненных торфяных почвах: АБ – алкилбензолы, Н – нафталины, Ф – фенантрены, ТеЦА – тетрациклические УВ, БаП – бенз(а)пирены.

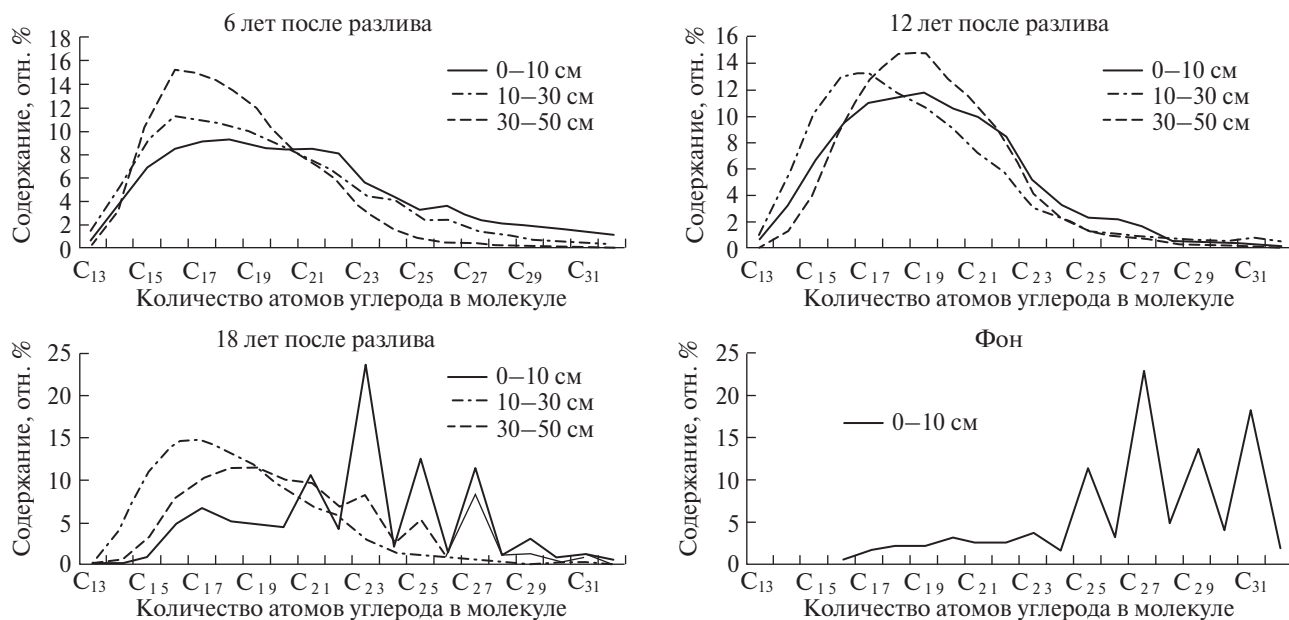


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефтезагрязненных и фоновой торфяных почвах различного почвах различного срока давности загрязнения.

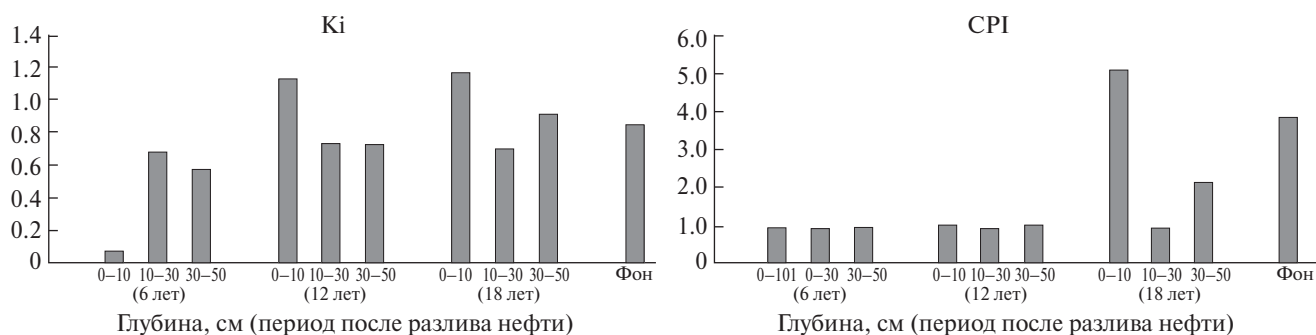


Рис. 5. Значения коэффициентов *K_i* и *CPI*, рассчитанные для нефтезагрязненных и фоновой торфяных почв.

незис этих соединений указывает характер их молекулярно-массового распределения (ММР) [11, 12]. Для присутствующих в торфе растительных остатков характерно значительное преобладание высокомолекулярных гомологов с нечетным числом атомов углерода, в нефтях и нефтепродуктах ММР сглажено [13].

Анализ молекулярно-массового распределения *n*-алканов в исследованных почвах Мамонтовского месторождения (рис. 4) показывает, что в большинстве нефтезагрязненных образцов преобладают низкомолекулярные алканы от C₁₃ до C₂₄, а в фоновом образце, наоборот, доминируют биологические высокомолекулярные алканы с преобладанием нечетных гомологов C₂₅, C₂₇, C₂₉ и C₃₁.

В образцах почв с наиболее старым загрязнением (18 лет, разлив в 2003 г.) максимальное содержание низкомолекулярных нефтяных алканов

приходится на слой 10–30 см, а минимальное — на поверхностный (0–10 см), где основная часть представлена биологическими C₂₁–C₂₉ гомологами. Видимо, в результате длительного действия солнечного света и бактерий на поверхностный слой произошло разрушение основной массы нефтяных *n*-алканов. На глубине более 30 см присутствует сопоставимое количество нефтяных и биологических *n*-алканов. Пониженное суммарное содержание в этом слое *n*-алканов, как и других нефтяных соединений, может быть следствием сорбционных эффектов при просачивании нефти вниз по почвенному разрезу, а также вторичной миграции в верхние слои. О последнем свидетельствует повышенное содержание в этом слое более хроматографически полярных ароматических УВ. Отличительной особенностью этого слоя является также смещение максимума ММР *n*-алканов на C₁₉, в отличие от вышележащих слоев, в которых преобладает C₁₇. Во всех образцах

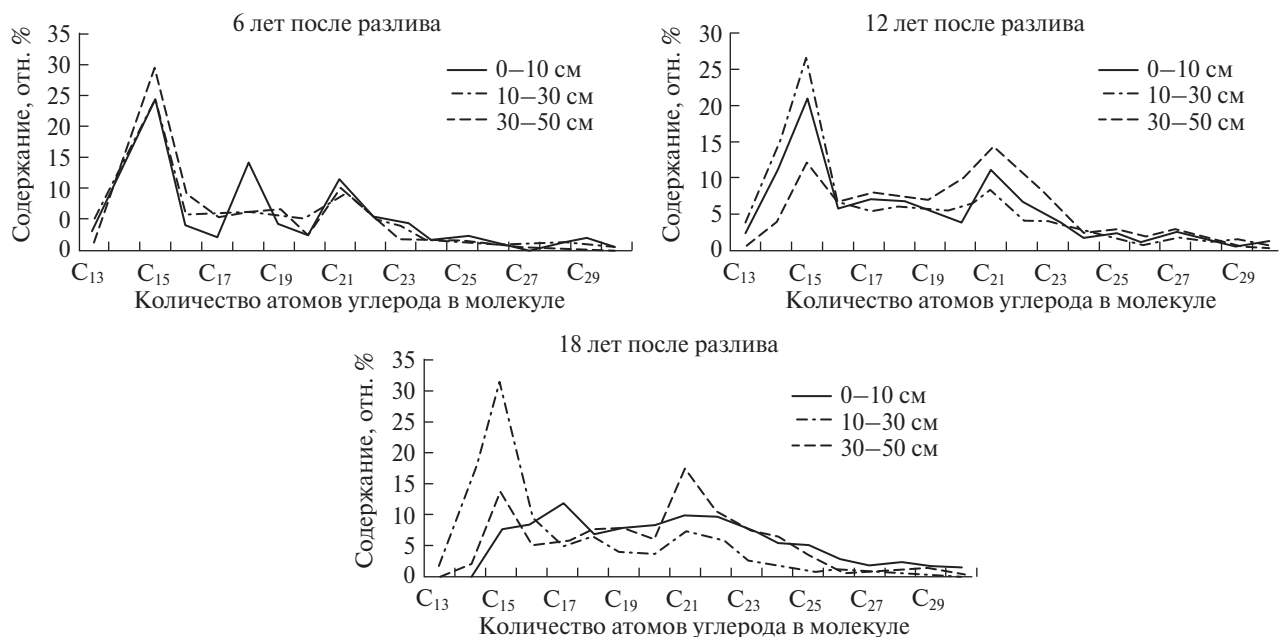


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение циклогексанов в нефтезагрязненных торфяных почвах различного срока давности загрязнения.

почв на участках, загрязненных в 2009 (12 лет) и 2015 (6 лет) годах в составе *n*-алканов, наблюдается подавляющее доминирование соединений нефтяного генезиса. Но в почве с более свежим загрязнением (6 лет) на глубине 10–30 и 30–50 см в составе *n*-алканов преобладает C_{16} , а на участке с 12-летним загрязнением в нижней части исследованного разреза (30–50 см), как и в случае 18-летнего, максимум сдвинут на C_{19} .

Наряду с *n*-алканами были обнаружены устойчивые к биодegradации изопреноидные алканы – пристан и фитан. Отношение пристана к фитану изменяется от 0.55 до 0.75, а в фоновом образце оно составляет 0.48. Одним из наиболее информативных показателей биодegradации алифатических углеводородов является отношение суммы изопреноидов (пристана и фитана) к сумме *n*-алканов ($n-C_{17} + n-C_{18}$) – K_i , оно может быть использовано как параметр биологической дegradации, возрастающий по мере микробного окисления органического вещества [14]. В процессе самовосстановления почвенного покрова после нефтяного загрязнения K_i обычно имеет тенденцию к увеличению [15]. Как видно из рис. 5, на глубине 20–30 и 30–50 см величина K_i меняется незначительно и близка значению фона. Повышенные значения K_i , свидетельствующие о биодegradации *n*-алканов, зафиксированы в поверхностном слое почв с длительным временем нахождения в них разлившейся нефти.

Коэффициент нечетности (CPI – carbon preferences index) – отношение нечетных к чет-

ным *n*-алканам – отображает вклад в состав органического вещества осадков УВ нефти [16]. Для наших образцов этот индекс изменяется от 0.9 до 5.06. В большинстве изученных образцов индекс CPI приближен к единице, что отражает их существенное загрязнение нефтью (рис. 3). И только образцы почв с наиболее старым (18 лет) загрязнением, особенно с поверхности, и фоновый образец показали отсутствие в них, или весьма незначительный вклад, нефтяных *n*-алканов.

Гопаны в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения представлены соединениями C_{29} и C_{30} (17a, 21b), изомерами C_{27} (Ts и Tm) и гомогопанами C_{31} – C_{35} (S и R). Набор и соотношение гопанов во всех исследованных почвах практически идентичен и не зависит ни от местоположения в разрезе, ни от возраста загрязнения.

Стераны представлены тремя основными сериями изомеров C_{27} , C_{28} и C_{29} , присутствующих в большинстве исследованных образцов в близком соотношении. Только в поверхностном слое почвы с наиболее старым (18 лет) загрязнением понижена доля стеранов C_{27} , что может быть следствием их частичной биодegradации.

В ММР циклогексанов поверхностного слоя почвы с относительно молодым загрязнением (6 лет) зафиксированы три максимума, приходящихся на C_{15} , C_{18} и C_{21} с преобладанием C_{15} (рис. 6). В более глубоко погруженных слоях доля гомолога C_{21} снижается, а отчетливого максимума, приходящегося на C_{18} , – не наблюдается.

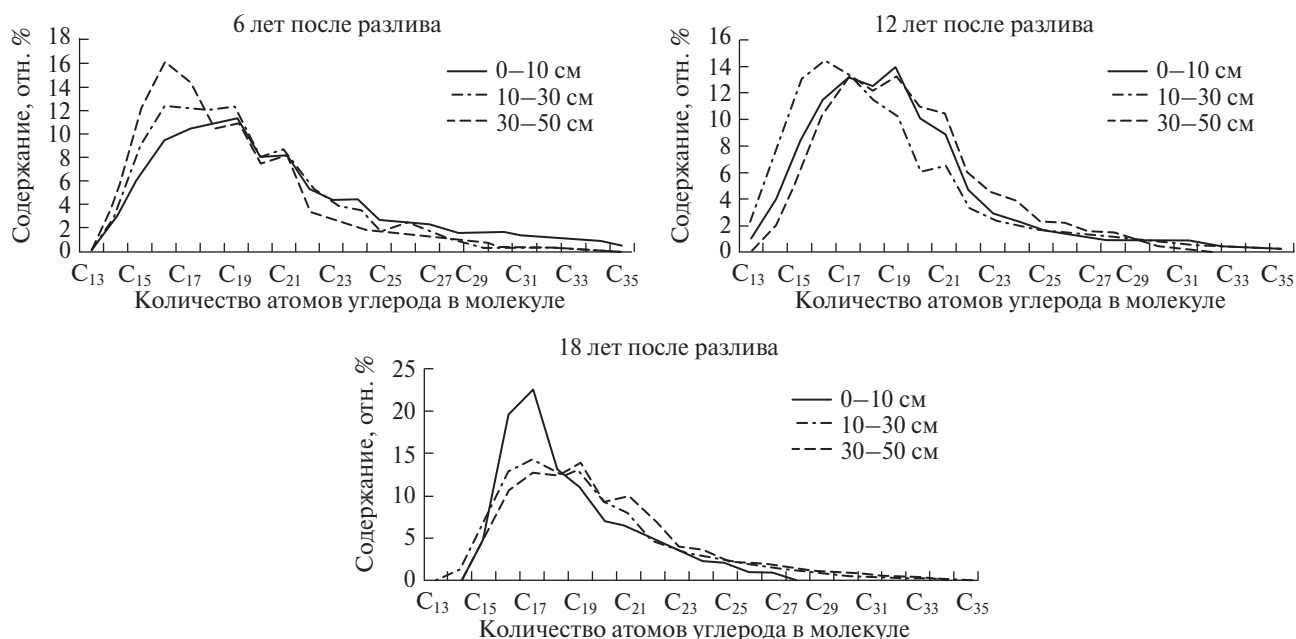


Рис. 7. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов в нефтезагрязненных торфяных почвах различного срока давности загрязнения.

Сглажен максимум в области C_{18} и в остальных исследованных образцах почв.

С увеличением возраста загрязнения (12 лет) в поверхностном слое почвы Мамонтовского месторождения наблюдаются два отчетливых максимума в ММР циклогексанов, приходящихся на C_{15} и C_{21} с незначительным преобладанием C_{15} . В слое 10–30 см доля C_{15} возрастает, а на глубине 30–50 см содержание C_{21} несколько больше, чем C_{15} . На участке наиболее давнего (18 лет) загрязнения в ММР циклогексанов поверхностного слоя концентрация всех гомологов имеет близкое значение. В слое 10–30 см преобладает гомолог C_{15} , а на глубине 30–50 см содержание C_{21} больше, чем C_{15} , повышено также относительное содержание и других высокомолекулярных гомологов. Следовательно, по мере увеличения времени после загрязнения почвы нефтью изменение в составе циклогексанов наиболее последовательно выражено на глубине 30–50 см и заключается в постепенном увеличении доли C_{21} , а наиболее ярко – в поверхностном слое, где по мере старения загрязнения происходит значительное снижение общего содержания циклогексанов и нивелирование различий в содержании отдельных гомологов.

Триароматические стероиды во всех исследованных образцах пород представлены соединениями C_{20} , C_{21} (прегнаны) и C_{26} , C_{27} , C_{28} . По вертикальным разрезам всех трех участков и по мере старения загрязнения заметных изменений в соотношении отдельных представителей триаро-

матических стероидов в почвах не наблюдается. В их составе повсеместно преобладают C_{26} и C_{27} .

Моноциклические ароматические соединения в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения включают *n*-алкилбензолы (*n*-АБ) и алкилбензолы с дополнительным метильным заместителем в кольце – метилалкилбензолы (МАБ). Во всех образцах МАБ преобладают над *n*-АБ (табл. 2). В образцах почв с относительно свежим (6 лет) загрязнением отмечено равномерное снижение содержания МАБ с глубиной, а в образцах более раннего загрязнения такой динамики не наблюдается – МАБ концентрируются на глубине 10–30 см. В этом же почвенном слое всех участков фиксируется максимальная концентрация *n*-АБ. На глубине 30–50 см с увеличением возраста загрязнения снижается концентрация как *n*-АБ, так и МАБ.

В составе *n*-АБ, представленных гомологами от C_{13} до C_{35} , максимум ММР находится в низкомолекулярной области и варьирует от C_{16} до C_{19} на различных участках почвенных разрезов. Вниз по разрезу почвы участка с относительно свежим (6 лет) загрязнением максимум ММР *n*-АБ постепенно смещается от C_{19} на C_{16} . В почве с 12-летним загрязнением максимальное содержание гомолога C_{16} зафиксировано на глубине 10–30 см, а в выше- и нижележащих слоях почвы в составе *n*-АБ преобладают гомологи C_{17} и C_{19} . В почве с 18-летним загрязнением на глубине 0–10 и 30–50 см отсутствуют гомологи с наименьшими молекулярными массами (C_{13} и C_{14}).

В поверхностном слое почвы этого участка и на глубине 10–30 см в составе *n*-АБ преобладает C_{17} , а на глубине 30–50 см – C_{19} (рис. 7).

Вид ММР МАБ в различных образцах почв также отличается. По мере старения нефтяного загрязнения изменение вида ММР схоже с зафиксированным для циклогексанов, но с иным положением максимумов. Три максимума в ММР МАБ поверхностного слоя почвы с 6-летним загрязнением приходятся на C_{17} , C_{21} и C_{25} с преобладанием C_{17} и C_{21} . В более глубоко погруженных слоях основной максимум ММР смещается на C_{16} , доля гомолога C_{24} снижается, а превышение концентрации гомолога C_{21} над соседними, не наблюдается. На всех трех участках в слое почвы на глубине 10–30 см фиксируется доминирование гомолога C_{16} , а максимум в области C_{21} сглажен в большинстве исследованных образцов почв, за исключением 30–50 см слоя почвы с 18-летним загрязнением, в котором повышено содержание четырех гомологов (C_{17} , C_{19} , C_{21} и C_{24} , особенно C_{17} и C_{21}). Незначительное преобладание этих четырех гомологов отмечено также в почве слоя 30–50 см на участке с 12-летним загрязнением. Следует отметить, что, как и в случае *n*-АБ, в составе МАБ, присутствующих в почве с наибольшим возрастом загрязнения, на

глубине 0–10 и 30–50 см отсутствуют гомологи C_{13} и C_{14} .

Нафталины в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения представлены ди- (ДМН), три- (ТМН) и тераметилзамещенными (ТеМН) соединениями. Вниз по почвенному разрезу на участке с 6-летним загрязнением в почве возрастает содержание изомеров ДМН и ТМН, концентрация ТеМН снижается (рис. 8). Увеличение возраста загрязнения (12 лет) привело к перераспределению групп нафталинов по разрезу. Если в поверхностном слое преобладают ТеМН, на глубине 10–30 см – ТМН, а на глубине 30–50 см вновь ТеМН. В почвенном разрезе на участке с 18-летним нефтяным загрязнением отсутствует группа ДМН, а доминируют во всех почвенных слоях ТеМН.

Фенантроны в нефтезагрязненных почвах включают фенантрен (Ф) и изомеры его метил- (МФ), диметил- (ДМФ) и триметилзамещенных (ТМФ) гомологов. В почвах участков с 6- и 12-летним загрязнением в составе фенантронов преобладают ДМФ, но для более свежего загрязнения характерно возрастание вниз по разрезу содержания Ф и МФ, одновременное снижение концентрации ДМФ и ТМФ (рис. 8). В разрезе почв с более старым (12 лет) загрязнением содер-

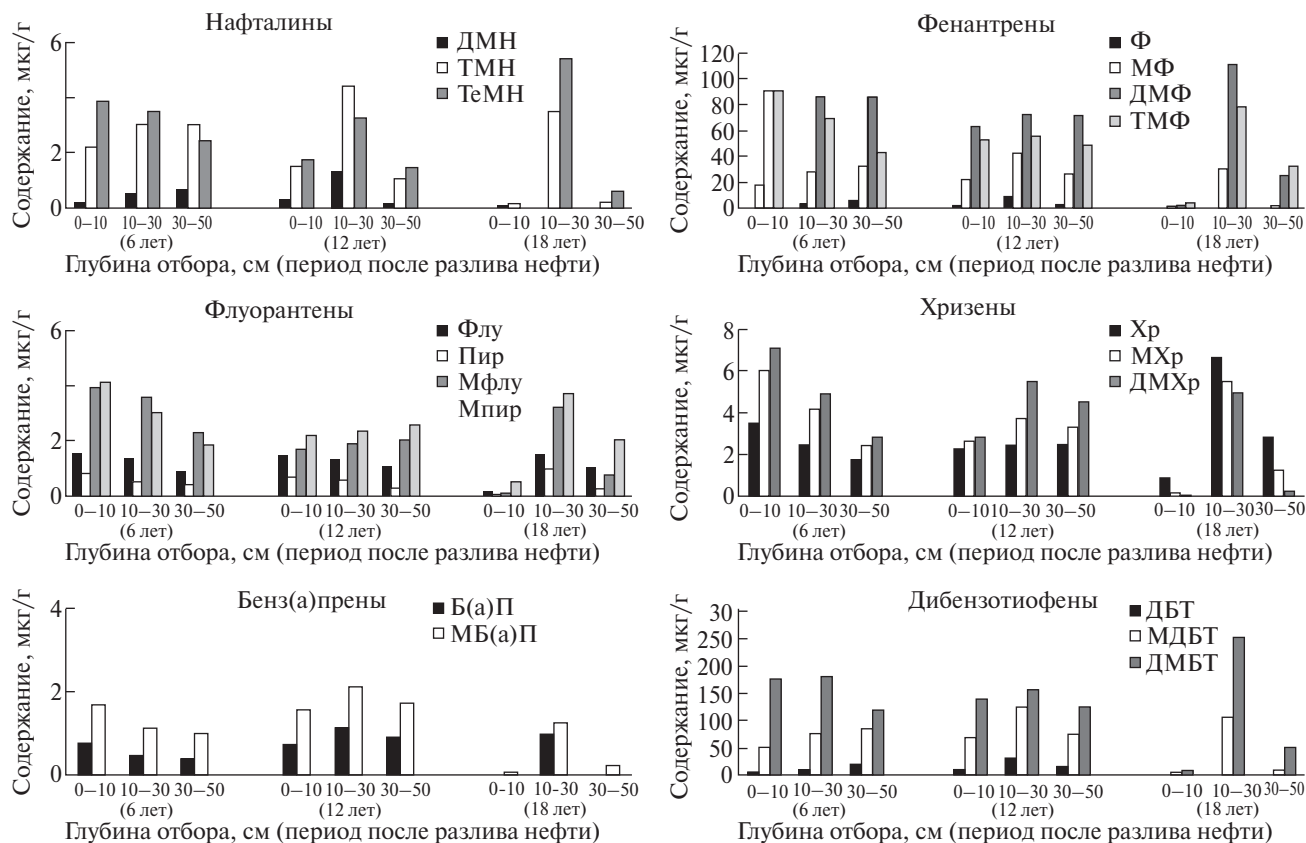


Рис. 8. Распределение ароматических соединений в нефтезагрязненных торфяных почвах.

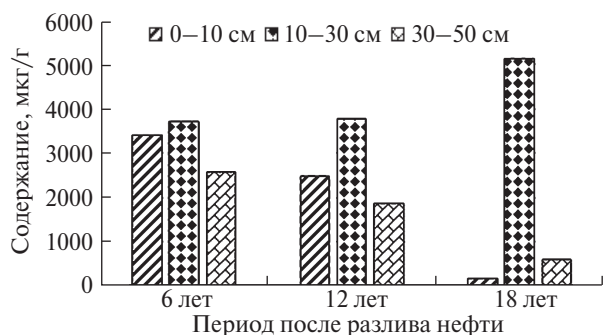


Рис. 9. Изменение общего количества органических соединений в нефтезагрязненных торфяных почвах по мере увеличения срока давности загрязнения.

жание ДМФ, наоборот, с увеличением глубины возрастает, ТМФ – практически не меняется, а Ф и МФ концентрируются на глубине 10–30 см. На участке с 18-летним загрязнением почва в интервале 10–30 см обогащена ДМФ, в слоях 0–10 и 30–50 см повышена концентрация ТМФ.

Тетрациклические ароматические УВ в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения представлены пиреном (Пир), флуорантеном (Флу) и хризеном (Хр), а также изомерами их метилзамещенных гомологов. Во всех исследованных образцах преобладает хризен и его гомологи. С увеличением глубины залегания в почве участка с 6-летним загрязнением содержание всех идентифицированных тетрааренов снижается. В разрезе почв с более старым (12 лет) загрязнением содержание незамещенных Пир и Флу также снижается, а их метилзамещенных гомологов – возрастает. Концентрация незамещенного хризена практически не меняется, а его метилзамещенные гомологи концентрируются на глубине 10–30 см. На участке с 18-летним загрязнением все тетрациклические арены сосредоточены на глубине 10–30 см с преобладанием метилзамещенных гомологов хризена, а в интервалах 0–10 и 30–50 см превалирует незамещенный хризен.

Пентациклические ароматические УВ состоят из бенз(а)пирена (БаП) и изомеров его метилзамещенных гомологов. Они распределяются в нефтезагрязненных почвах близко распределению хризенов. Только на участке с 18-летним загрязнением в интервалах 0–10 и 30–50 см, в отличие от хризенов, доминируют метилзамещенные соединения (рис. 8).

В составе гетероциклических ароматических соединений в нефтезагрязненных почвах Мамонтовского месторождения идентифицированы серосодержащие соединения, представленные дибензотиофеном (ДБТ) и изомерами его

метил- (МДБТ) и диметилзамещенных (ДМБТ) гомологов. С увеличением глубины залегания в почве участка с относительно свежим (6 лет) загрязнением содержание незамещенного ДМБТ и МДБТ возрастает (рис. 8). Концентрация доминирующих в почве этого участка ДМБТ незначительно возрастает в интервале 10–30 см, затем снижается. С увеличением возраста загрязнения (12 и 18 лет) все разновидности ДБТ с преобладанием ДМБТ концентрируются в почвах интервала 10–30 см и присутствуют только в следовых количествах в поверхностном слое почвы с наиболее старым загрязнением.

Общее содержание органических соединений в поверхностном слое торфа по мере увеличения периода, прошедшего после попадания в него нефти, снижается. Наиболее резко это снижение фиксируется через 18 лет (рис. 9). На фоне снижения общего содержания в составе экстрактов из торфа с 12-летним загрязнением, по сравнению с 6-летним, возрастает доля изопреноидных алканов, *n*-алкилбензолов, фенантрена и метилфенантронов, незамещенных пирена, флуорантена и бенз(а)пирена, а также серосодержащих дибензотиофена и его метилзамещенных гомологов. Последующая деградация привела к обогащению органического вещества полициклическими нафтеновыми УВ: гопанами и стеранами, нафтеноароматическими стероидами и тетрациклическим ароматическим хризеном.

Сопоставление полученных данных с результатами исследования изменения количества отдельных групп нефтяных компонентов при воздействии микроорганизмов [6, 17] показывает, что разрушение нефтяных соединений в поверхностном слое торфа на площади Мамонтовского месторождения во многом определяется процессом биodeградации, значительно прогрессирующим во времени.

Аналогично поверхностному слою изменяется содержание нефтяных компонентов на глубине 30–50 см. Но в этом слое основным изменением совокупности органических соединений во времени является увеличение среди них относительного количества большинства ароматических УВ, включающих преимущественно полиметилзамещенные более высокомолекулярные разновидности. При этом доля низкомолекулярных аренов снижается. В составе нафтеновых УВ, как и в поверхностном слое, с увеличением возраста загрязнения снижается относительное содержание моно- и бициклических, возрастает тетра- и пентациклических УВ. В составе серосодержащих ароматических соединений с увеличением времени после начала поступления нефти в тор-

фяной пласт доля их отдельных представителей возрастает в ряду ДБТ–МДБТ–ДМДБТ.

В средней части исследованного разреза на глубине 10–30 см изменение концентрации органических соединений в торфе имеет обратную направленность по сравнению с верхним и подстилающим слоями. С увеличением времени, прошедшего после попадания нефти в торф, относительное содержание большинства нефтяных компонентов в этом слое не меняется, либо меняется неравномерно – возрастая, а затем снижаясь. С увеличением возраста загрязнения снижается только доля сесквитерпанов, ДМФ и ТМФ, одновременно возрастает – гопанов и ТеМН. Такой состав и количество органических соединений может быть следствием сорбции части компонентов нефти при ее просачивании вниз по торфяному пласту после разлива на поверхности, а затем постепенно развивающейся конкурирующей вторичной миграции из нижнего в вышележащий слой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После разлива нефти на Мамонтовском месторождении через 6, 12 и 18 лет в торфяных почвах идентифицирован широкий набор нефтяных соединений, включающих C_{13} – C_{39} нормальные и C_{19} , C_{20} изопреноидные алканы, C_{13} – C_{30} алкилциклогексаны, C_{15} и C_{16} сесквитерпаны, C_{27} , C_{29} – C_{35} гопаны, C_{27} – C_{29} стераны, C_{21} , C_{22} , C_{26} – C_{28} триароматические стероиды, C_{13} – C_{35} *n*-алкилбензолы и метилалкилбензолы, метилзамещенные нафталины, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)пирен, дибензотиофен и их метилзамещенные гомологи.

В разрезе торфяной почвы (0–50 см) через 6 лет после попадания на нее нефти максимальное количество нефтяных соединений содержится в верхних 30 см. С увеличением времени после загрязнения нефтяные компоненты концентрируются в слое 10–30 см. В нижних 30–50 см на фоне снижения общей концентрации нефтяных соединений, в их составе увеличивается доля ароматических структур, преимущественно полиметилзамещенных.

Увеличение периода загрязнения сопровождается снижением в поверхностном слое (0–10 см) общего содержания нефтяных поллютантов, снижением в их составе нормальных и увеличением изопреноидных алканов (увеличивается *K*₁). Возрастает доля стеранов, гопанов и триароматических стероидов, тетрациклических ароматических УВ, в основном незамещенных, и серосодержащих ароматических соединений. Такая

направленность изменения состава может быть следствием прогрессирующей биодеградации нефти.

Уже на глубине 10–30 см процессы биодеградации не играют решающей роли в изменении состава и количества нефтяных компонентов в торфе, а основными являются, видимо, сорбционные изменения при миграции нефти. С увеличением времени, прошедшего после попадания нефти в торф, относительное содержание большинства нефтяных компонентов в слое 10–30 см не меняется, либо меняется незакономерно – возрастая, а затем снижаясь. Состав и количество нефтяных соединений в этом и подстилающем слое может быть следствием сорбции части компонентов нефти по пути ее просачивания вниз по торфяному пласту и возможной конкурирующей вторичной миграции из нижнего в вышележащий слой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугунова М.В., Бакина Л.Г., Капелькина Л.П., Герасимов А. О. Особенности процессов естественной биодеградации нефти в основных типах почв северо-запада Российской Федерации: Материалы Всероссийской конференции “Биотехнология – от науки к практике”. Уфа: Издательство Башкирского государственного университета. 2014. С. 57.
2. Махутов Н.А., Лебедев М.П., Большаков А.М., Захарова М.И., Глянцева Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. // Арктика: экология и экономика. 2016. Т. 24. № 4. С. 90.
3. Чугунова М.В., Маячкина Н.В., Бакина Л.Г., Капелькина Л.П. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2011. Т. 1. № 5. С. 110.
4. Глянцева Ю.С., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х., Зуева И.Н. // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. 2018. Т. 28. № 4. С. 111.
5. Калачников И.Г. // Экология и популяционная генетика микроорганизмов: Труды института экологии растений и животных. Свердловск: УНЦ СССР. 1987. С. 24.
6. Филатов Д.А., Ельчанинова Е.А., Овсянникова В.С., Алтунина Л.К. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 425.
7. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: МГУ, 1993. 208 с.

8. ГОСТР57447-2017 “Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами”. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200145086> (дата обращения: 29.10.2023).
9. Дучко М.А. Геохимия биомаркеров в торфах юго-восточной части Западной Сибири: Автореферат диссертации канд. геолого-минералогических наук. Томск, 2017. 22 с.
10. Исакова Е.А. // Colloquium-journal. 2019. Т. 36. № 12–1. С. 4.
<https://doi.org/10.24411/2520-6990-2019-10325>
11. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. // Organic Geochemistry. 2000. V. 31. P. 745.
[https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4)
12. Pearson E.J., Farrimond P., Juggins S. // Organic Geochemistry. 2007. V. 38. P. 1169.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.02.007>
13. Hunt J.M. Petroleum Geochemistry and Geology. Freeman, San Francisco, 1979. 743 p.
14. Глянцева Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. // Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции. Томск: Издательство ИОА СО РАН. 2015. С. 656.
15. Кузнецов Ф.М., Иларионов С.А., Середин В.В., Иларионова С.Ю. Рекультивация нефтезагрязненных почв. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2000. 105 с.
16. Кульков М.Г., Артамонов В.Ю., Коржов Ю.В., Углев В.В. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 1. С. 195.
17. Овсянникова В.С., Филатов Д.А., Алтунина Л.К., Сваровская Л.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. № 5. С. 489.

Study of the Composition and Distribution of Compounds in Oil-Contaminated Peat Soils of the Mamontovskoye field (Khmao-Yugra)

D. V. Fedorov*, O. V. Serebrennikova, E. A. Elchaninova, P. B. Kadychagov

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e-mail: denilletti@gmail.com*

Using the chromatography-mass spectrometry (CMS) method we have studied the changes in the composition of oil compounds in a vertical section of peat soil on the territory of the Mamontovskoye oilfield (KhMAO, Western Siberia) 6, 12 and 18 years after oil pollution. With an increase in the pollution period, the distribution of individual compounds in the surface layer of the soil is largely determined by time-progressing biodegradation reactions. In the underlying layers at a depth of 10–50 cm, the composition and content of oil components indicate the influence of migration processes on their differentiation.

Keywords: *organic compounds, oil-contaminated and background peat soils, Mamontovskoye oilfield*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С НАФТАЛИНОМ

© 2024 г. Н. В. Юдина*, Т. В. Петренко**

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
(ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

**e-mail: uvikon@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Исследовано взаимодействие гуминовых кислот (ГК), выделенных из окисленного бурого угля, с полиароматическим углеводородом нафталином. Оценка электронодонорных свойств ГК осуществлялась по интенсивности электронных переходов в УФ-области и рассчитанным дескрипторам. Модификацию структуры ГК проводили методом механоактивации (МА) в щелочных и окислительных условиях. Значительное увеличение доли ароматических и окисленных фрагментов в структуре ГК после МА в окислительных условиях повысило интенсивность связывания ГК с нафталином. Показано значительное увеличение адсорбционной способности механоактивированных ГК в дисперсионной водной среде с нафталином.

Ключевые слова: бурый уголь, гуминовые кислоты, механоактивация, состав, нафталин, взаимодействие, УФ-спектроскопия, поверхностные свойства

DOI: 10.31857/S0023117724020105 EDN: OLQSOS

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) торфов, углей и почв проявляют сорбционные и детоксицирующие свойства по отношению к полиароматическим углеводородам (ПАУ) [1–3], биоцидам [4, 5] и тяжелым металлам [6–8]. Донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия ГК с органическими соединениями и ионами металлов определяют формы существования различных экотоксикантов в водной и почвенной среде. По современным представлениям, взаимодействие между молекулами ГК и ПАУ обусловлено перекрытием электронов ароматических колец в структуре этих веществ, π-π-сопряжением, которое не исключает, однако, образование комплексов с переносом заряда [9]. Степень связывания ПАУ с ГК тем выше, чем больше гидрофобность ПАУ. Также возможно дополнительное возникновение водородных связей между молекулами ПАУ и кислородом карбоксильных групп ГК.

Большинство исследований по взаимодействию ГК с ПАУ проводили с помощью метода тушения флуоресценции и определения константы связывания K_{oc} путем измерения концентрации свободной и связанной форм ПАУ [10, 11]. При этом флуоресценция ПАУ тушится не полностью, определяемые K_{oc} с использованием уравнения Штерна–Фольмера недооцени-

вают реальное количество связанного углеводорода [1].

Гуминовые вещества, по мнению авторов работ [12, 13], представляют собой неупорядоченную систему, состоящую из цепочки взаимодействующих хромофоров/флуорофоров с переносом заряда в основном состоянии. Реакционную способность ГК и их взаимодействие с другими веществами можно оценивать в УФ- и видимой части электронных спектров поглощения [14]. Кривые поглощения характеризуют легкость перехода электронов электроноизбыточных атомных группировок в молекулах ГК. Поэтому существует взаимосвязь между оптическими характеристиками ГК и их строением.

Цель работы – установить взаимосвязь между структурой ГК, их оптическими свойствами и взаимодействием с нафталином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – гуминовые кислоты, выделенные из окисленного бурого угля месторождения Чуй-Кэнул (Китай). Уголь предварительно измельчался в дезинтеграторе Nossen 8255 до размера частиц 1–3 мм (частота вращения измельчающих частей 3000 об./мин). Механоактивацию (МА) угля проводили в мельнице

планетарного типа АГО-2 в присутствии 8 мас. % NaOH (ГК1) и 5% NaOH, 3 % Na₄P₂O₇, 3% Na₂CO₃·1.5H₂O₂ (ГК2): частота вращения барабанов – 1820 об./мин, центробежное ускорение – 600 м/с², время – 2 мин. Гуминовые кислоты выделяли из угля 0.1 н. NaOH при температуре 20°С и перемешивании в течение 1 ч.

Для исследования взаимодействия нафталина (Н) с ГК были приготовлены их растворы. Навеску ГК растворяли в 0.1 н NaOH. 2 мл полученного раствора переносили в мерный стакан объемом 50 мл, разбавляли бидистиллированной водой и подкисляли раствор 0.1 н HCl на рН-метре Мультигест ИПЛ-103 до значений рН 6.5. Нафталин растворяли в бидистиллированной воде путем выдерживания в ультразвуковой ванне в течение 30 мин, а затем в темноте при комнатной температуре в течение 1 сут. Насыщенные растворы нафталина были отфильтрованы и разбавлены бидистиллированной водой. На основании анализа литературных данных производился выбор концентраций ГК и нафталина. Концентрация ГК должна быть ниже критической концентрации мицеллообразования. В первой серии экспериментов концентрации составляли: нафталин Н – 1.5 × 10⁻⁵ моль/л, ГК¹, ГК1¹, ГК2¹ – 0.025 г/л. Во второй серии экспериментов: Н – 1.5 × 10⁻⁵ моль/л, ГК², ГК1², ГК2² – 0.035 г/л. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре *Uvikon 943* в области 200–700 нм.

Фрагментный состав ГК получен методом ЯМР¹³С-спектроскопии на радиоспектрометре *Bruker 300* (Германия) при рабочей частоте 100 МГц с использованием методики Фурье-преобразования с накоплением. Ширина развертки спектра составляла около 26000 Гц, время ре-

гистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) – 0.6 с, интервал между импульсами (Td) 8 с при ширине импульса – 90°, длительность накопления спектра – 24 ч. Навеску препарата 50–70 мг растворяли в 0.7 см³ 0.5 н NaOD.

Для анализа сорбционной способности ГК использовали образцы порошков, размеры частиц которых составляли 80–100 мкм. В качестве адсорбата применяли водный нафталина. Растворы нафталина готовили разведением. Раствор нафталина и частицы ГК перемешивали 2 ч. Гетерогенное равновесие в системе устанавливалось в течение 24 ч в термостате при температуре 20°С. После этого центрифугированием из раствора нафталина отделяли частицы ГК. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре *Uvikon 943*. Оптическую плотность раствора нафталина определяли при длине волны 214 нм. Величину адсорбции АС (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$AC = \frac{(D_0 - D)C1V}{C},$$

где D_0 – оптическая плотность раствора нафталина; D – оптическая плотность испытуемого раствора нафталина; $C1$ – концентрация раствора нафталина, мг/мл; C – навеска ГК, г; V – объем раствора нафталина, мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены электронные спектры нафталина и гуминовых кислот, выделенных из необработанного (ГК) и механоактивированных углей (ГК1 и ГК2). Значения длин волн, с максимумами поглощения в УФ-спектре нафталина, соответствуют 214, 266, 274, 282 нм (рис. 1, а).

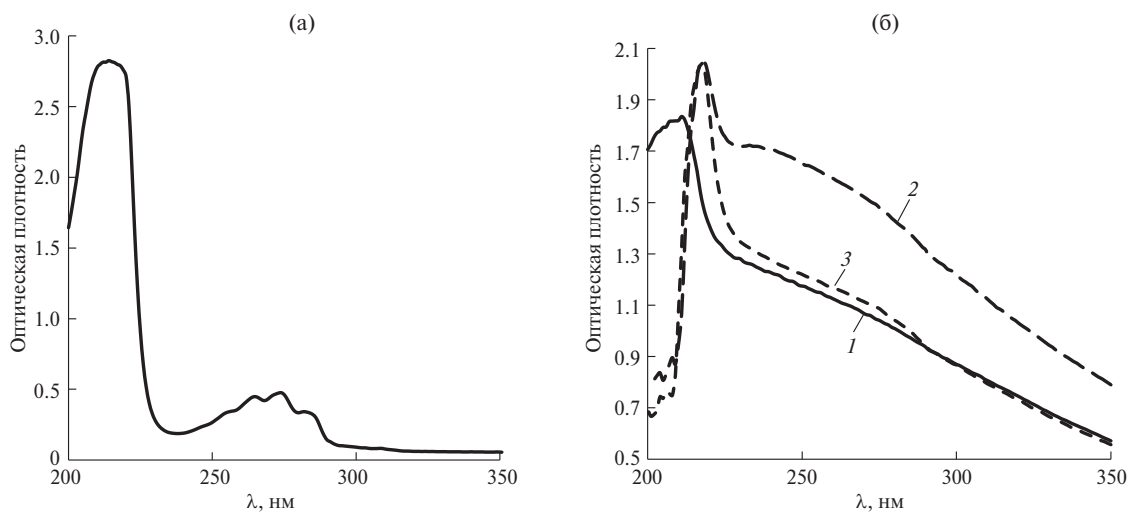


Рис. 1. Спектры поглощения: (а) нафталин; (б) 1 – ГК, 2 – ГК1, 3 – ГК2.

В спектрах поглощения ГК наблюдаются три характерные области: коротковолновая область 200–240 нм, характеризующаяся резким ростом оптической плотности; область с характеристической полосой в районе 260–280 нм и дескриптором E_{250}/E_{365} ; область длинноволновой части спектра 465 и 665 нм, характеризующаяся дескриптором E_4/E_6 (рис. 1, б). Согласно современным представлениям о механизме формирования спектров поглощения гуминовых кислот, длинноволновая часть полосы связана с межмолекулярным взаимодействием между хромофорами, в частности, переносом электрона. Замена одного из С-атомов $C=C$ связи на гетероатомы, имеющие неподеленные пары электронов, вызывает смещение полосы поглощения, обусловленной $\pi-\pi^*$ переходами. В спектре поглощения ГК2 возрастает интенсивность полосы в области 220–280 нм по сравнению со спектрами ГК и ГК1 (рис. 1, б). Судя по форме спектральной кривой ГК2, выделенных из угля после МО с реагентами (5% NaOH, 3% $Na_4P_2O_7$, 3% $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$), увеличение интенсивности в указанной области связано с электронными переходами n -электронов неподеленных электронных пар, принадлежащих гетероатомам. Поскольку изменений в области $\pi-\pi^*$ переходов не наблюдалось, можно предположить, что в молекулах ГК2 происходило замещение функциональных групп в боковых цепях.

При добавке нафталина в концентрации $N = 1.5 \times 10^{-5}$ моль/л в раствор ГК¹, ГК1¹, ГК2¹ с концентрацией 0.025 г/л в спектрах отмечается bathochromic сдвиг полосы в области 200–220 нм и увеличение интенсивности полосы в области 220–280 нм (рис. 2, а). Длина волны полосы и ее интенсивность возрастают по мере увеличения числа сопряженных групп. Изменение спектра поглощения гуминовых кислот в присутствии нафталина N указывает на то, что, возможно, между ними образуется комплекс.

Таблица 1. Значения оптических дескрипторов гуматов, рассчитанных из спектров поглощения

Образец	$SUVA_{254}$, л/мгС см	$SUVA_{280}$, л/мгС см	E_{250}/E_{365}	E_{253}/E_{220}
ГК	0.046	0.042	2.34	0.81
ГК1	0.044	0.039	2.35	0.80
ГК2	0.055	0.048	2.39	0.86
ГК ¹ N	0.048	0.040	2.39	0.84
ГК1 ¹ N	0.047	0.040	2.37	0.82
ГК2 ¹ N	0.059	0.052	2.41	0.93
ГК ² N	0.041	0.040	2.23	0.65
ГК1 ² N	0.047	0.041	2.04	0.63
ГК2 ² N	0.045	0.043	2.07	0.82

Увеличение концентрации ГК², ГК1², ГК2² до 0.035 г/л при неизменной концентрации в растворах нафталина $N = 1.5 \times 10^{-5}$ моль/л приводит в спектрах поглощения к bathochromic сдвигу полосы в области 200–220 нм (рис. 2, б). Однако в спектрах не происходит увеличения интенсивности полосы в области 220–280 нм. Известно [15], что при повышении концентрации гуминовых кислот в растворе образуются более крупные агрегаты, затрудняющие доступ молекул нафталина к ароматическим фрагментам ГК, проявляющим активность до критической концентрации мицеллообразования.

Существуют разные точки зрения на механизм связывания ГК и полиароматических углеводородов. Связывание ГК и ПАУ может быть следствием гидрофобного или донорно-акцепторного взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда. В таких комплексах донорами выступают электронно-обогатненные π -системы ПАУ, в качестве акцепторных центров служат карбоксилзамещенные ароматические кольца ГК. Величина оптических дескрипторов характеризует особенности углеродного строения молекул ГК [16–18]. Изменение величин E_{253}/E_{220} и $SUVA_{280}$, $SUVA_{254}$ указывает на увеличение степени замещения полярными функциональными группами в ароматических фрагментах в структуре ГК. Величина E_4/E_6 коррелирует с такими структурными характеристиками ГК, как содержание карбоксильных групп и степень окисленности. В связи с достаточно низким значением показателя поглощения при длине 665 нм данный дескриптор не использовали. Высокие значения E_{253}/E_{220} являются индикатором присутствия кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и эфирных) в ароматических кольцах.

На рис. 1, б приведены спектры поглощения ГК и ГК1, их оптические дескрипторы идентичны (табл. 1). Существенные изменения произошли в состоянии электронной системы молекул ГК2, связанных с повышением электронной плотности в области 250–365 нм (рис. 1, б). Об этом также свидетельствует увеличение значений дескрипторов, отражающих степень замещения полярными функциональными группами в структуре гуминовых кислот (табл. 1).

Характеристика образцов гуминовых кислот дана на основании результатов ¹³C ЯМР-спектроскопии. В образцах ГК1 и ГК2, выделенных из угля после МА, возросло содержание ароматических фрагментов C_{Ar}/C_{Alk} , окисленных алкильных C_{Alk-O}/C_{Alk} и окисленных ароматических C_{Ar-O}/C_{Ar} фрагментов. В результате МА угля с комплек-

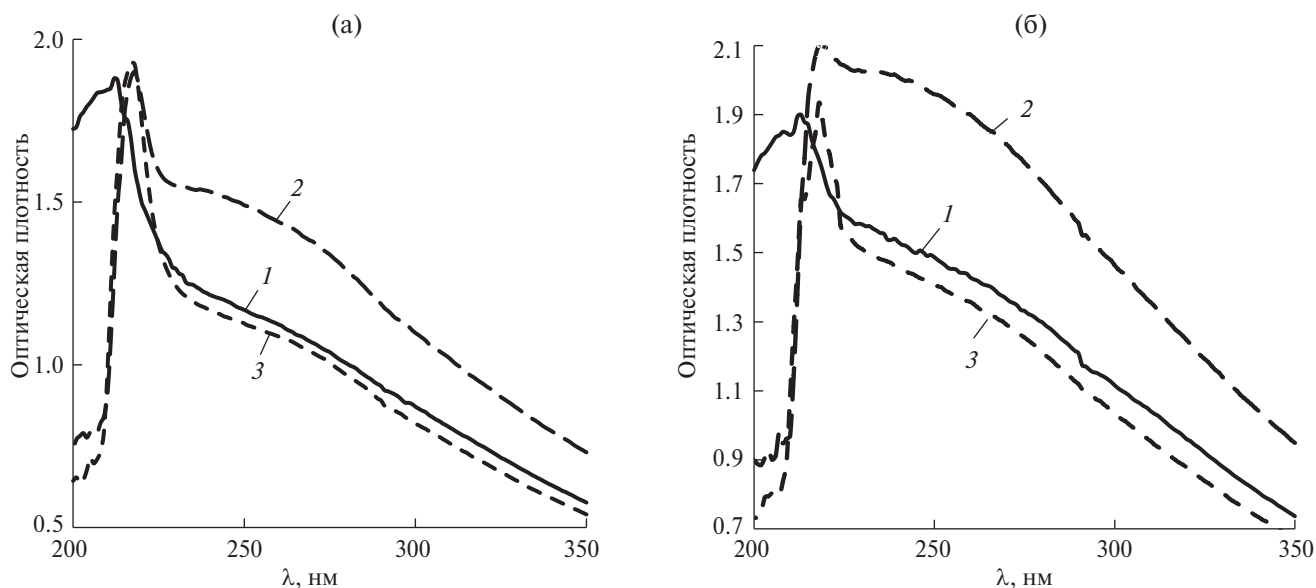


Рис. 2. Спектры поглощения: (а) 1 – GK¹H, 2 – GK¹²H, 3 – GK²²H; (б) 2 – GK²H, 2 – GK¹²H, 3 – GK²²H.

сом реагентов происходит окислительно-восстановительный процесс, сопровождаемый увеличением в структуре ГК2 содержания кислых ионогенных групп. Восстановителем в данном процессе являются функциональные группы гуминовых кислот, в качестве окислителя при МО выступает кислород воздуха и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$.

Значения дескрипторов для электронной системы гуминовых кислот после взаимодействия с нафталином приведены в табл. 1. Увеличение значений $SUVA_{254}$ и $SUVA_{280}$, E_{250}/E_{365} , E_{253}/E_{220} для образцов GK¹H, GK¹²H и GK²²H, по сравнению с исходными образцами ГК, GK¹ и GK², характеризует повышение степени конденсированности ароматических фрагментов в образованном комплексе ГК-нафталин. При увеличении концентрации GK², GK¹² и постоянной концентрации нафталина значения дескрипторов $SUVA_{254}$ и $SUVA_{280}$ для образованных комплексов не изменяются по сравнению с исходными гуминовыми кислотами. При этом повышение интенсивности и батохромный сдвиг полосы в области 200–220 нм, уменьшение зна-

чений E_{250}/E_{365} , E_{253}/E_{220} могут свидетельствовать о частичном связывании в системе GK²H, GK¹²H и GK²²H.

Исследование поверхностных свойств гуминовых кислот проведено в дисперсионной водной среде с нафталином. Концентрацию нафталина варьировали в пределах 0.05–0.3 мг/мл. Навеска гуминовых кислот оставалась постоянной 0.1 г. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции нафталина на частицах гуминовых кислот. Минимальная адсорбция 12.5 мг/г для ГК отмечается при концентрации нафталина 0.05 мг/мл. Предельная адсорбция 26 мг/г наступает при концентрации нафталина 0.15 мг/мл. При дальнейшем увеличении концентрации нафталина до 0.25 мг/мл адсорбция остается на прежнем уровне, происходит насыщение поверхности адсорбента-ГК молекулами адсорбата-нафталина.

Для механоактивированных образцов GK¹ и GK² адсорбция нафталина возросла в 2 раза в исследуемом интервале концентраций по сравнению с адсорбцией на образце ГК и насыщение поверхности GK¹ и GK² в исследуемом интервале концентраций нафталина не происходит. Изотермы, особенно на начальном участке для ГК, хорошо описываются уравнением Лэнгмюра, параметры которого получали линеаризацией экспериментальных данных в обратных координатах [19]. Для модели Лэнгмюра определены величины предельной адсорбции Γ_{\max} и константы адсорбционного равновесия K (табл. 2). Кривые изотерм сорбции механоактивированных образцов GK¹ и GK² характеризуются наибольшими значениями Γ_{\max} и меньшими значениями констант адсорбционного равновесия по сравнению с образцом ГК.

Таблица 2. Распределение углерода в структуре гуминовых кислот по данным ^{13}C ЯМР спектроскопии и параметры уравнения Лэнгмюра

Показатель	Образцы		
	ГК	ГК¹	ГК²
C_{Ar}/C_{Alk}	1.87	2.00	2.37
$C_{Alk}-O/C_{Alk}$	0.67	0.78	0.92
$C_{Ar}-O/C_{Ar}$	0.32	0.34	0.35
Уравнение Лэнгмюра			
Γ_{\max} , мг/г	50.0	90.9	125.0
$K \times 10^3$, л/мг	6.7	3.7	4.0

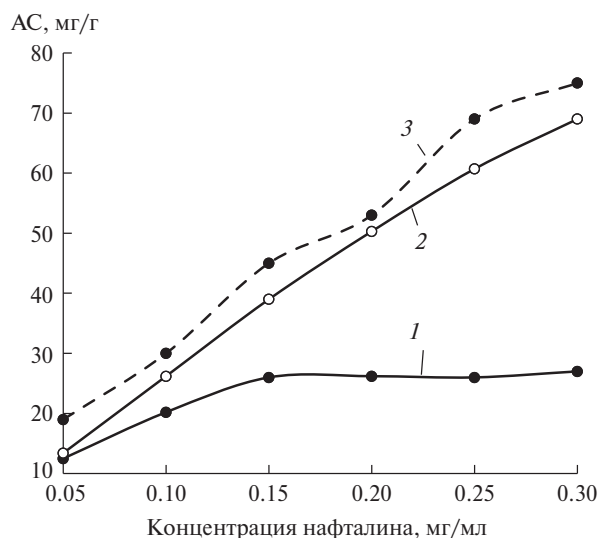


Рис. 3. Изотермы адсорбции нафталина гуминовыми кислотами в дисперсионной водной среде: 1 – ГК, 2 – ГК1, 3 – ГК2.

Это приводит к выраженной линейности соответствующих изотерм (рис. 3). С увеличением значений $C_{\text{Ад}}/C_{\text{Алк}}$ в ряду $\text{ГК2} > \text{ГК1} > \text{ГК}$ константы адсорбционного равновесия для них снижаются, Γ_{max} – возрастает, что также подтверждается результатами работы [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении связывания ГК с нафталином использованы оптические дескрипторы $E250/E365$, $E253/E220$, увеличение значений которых в структуре механоактивированного образца ГК2 отражают степень замещения полярными функциональными группами, что подтверждается результатами ^{13}C ЯМР-спектроскопии. В УФ-спектрах образцов гуминовых кислот с нафталином отмечается батохромный сдвиг полосы поглощения в области 200–220 нм и увеличение интенсивности полосы в области 220–280 нм, что свидетельствует об их связывании.

Изучение адсорбции нафталина гуминовыми кислотами в дисперсионной водной среде показало зависимость величины предельной адсорбции от состава и структуры гуминовых кислот.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных

грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shirshin E.A., Budylin G.S., Grechischeva N.Yu., Fadeev V.V., Perminova I.V. // Photochem. Photobiol. Sci. 2016. V. 15. P. 842. <https://doi.org/10.1039/C6PP00052E>
2. Грецищева Н.Ю., Холодов В.А., Вахрушкина И.А., Мещеряков С.В., Перминова И.В. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2012. № 5. С. 21.
3. Чайковская О.Н., Юдина Н.В., Мальцева Е.В., Нечаев Л.В., Светличный В.А. // Изв. высш. учеб. завед. Физика. 2016. № 4. С. 121.
4. Kulikova N.A., Perminova I.V. // Environmental Science & Technology. 2002. V. 36. № 17. P. 3720. <https://doi.org/10.1021/es301843s>
5. Anisimova M.A., Perminova I.V., Lebedeva G.F. // Eurasian soil science. 1998. V. 31. № 9. P. 973.
6. Савельева А.В., Юдина Н.В., Березина Е.М., Петрова Е.В. // ХТТ. 2016. № 2. С. 10. <https://doi.org/10.7868/S0023117716020109> [Solid Fuel Chemistry. 2016. V. 50. № 2. P. 76.].
7. Мальцева Е.В., Юдина Н.В. // ХТТ. 2014. № 4. С. 27. <https://doi.org/10.7868/S0023117714040082> [Solid Fuel Chemistry. 2014. V. 48. № 4. P. 239244.].
8. Карабаев С.О., Гайнуллина И.П., Локушина И.М., Джунушалиева А.К., Лутовская С.В., Киреева Д.П. // Башкир. Хим. журнал. 2021. Т. 28. № 3. С. 97. <https://doi.org/10.17122/bcj2021397103>
9. Мальцева Е.В., Иванов А.А., Юдина Н.В. // Журн. физ. хим. 2009. Т. 83. № 11. С. 2175.
10. Backhus D.A., Golini C., Castellanos E. // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 4717. <https://doi.org/10.1021/es026388a>
11. Tchaikovskaya O.N., Nechaev L.V., Yudina N.V., Mal'tseva E.V. // Luminescence. 2016. V. 31. № 5. P. 1098. <https://doi.org/10.1002/bio.3077>
12. Del Vecchio R., Blough N.V. // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 3885. <https://doi.org/10.1021/es049912h>
13. Milori D.M.V.P., Neto L.M., Bayer C., Mielniczuk J. // Soil Science. 2002. V. 167. P. 739. <https://doi.org/10.1097/00010694-200211000-00004>
14. Кудярова А.Ю. // Почвоведение. 2001. № 11. С. 1323.
15. Linkevich E.V., Yudina N.V., Savel'eva A.V. // Russian Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 4. P. 742. <https://doi.org/10.1134/S0036024420040093>
16. Weishaar J.L., Aiken G.R., Bergamaschi B.A., Fram M.S. // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. (20). P. 4702. <https://doi.org/10.1021/es030360x>
17. Boyle E.S., Guerriero N., Thiallet A., Del Vecchio R., Blough N.V. // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 2262. <https://doi.org/10.1021/es803264g>
18. Helms J.R., Stubbins A., Ritchie J.D., Del Vecchio R. //

Limnol. Oceanogr. 2008. V. 53. № 3. P. 955–969.
<https://doi.org/10.1021/es901255m>

19. Панкратов Д.А., Анучина М.М., Борисова Е.М., Воликов

А.Б., Константинов А.И., Перминова И.В. // Журн.
физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 1042.

<https://doi.org/10.7868/S0044453717060206>

Interaction of Humic Acids with Naphthalene

N. V. Yudina*, T. V. Petrenko**

Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e-mail: natal@ipc.tsc.ru*

***e-mail: uvikon@ipc.tsc.ru*

The interaction of humic acids (HA) isolated from oxidized brown coal with the polyaromatic hydrocarbon naphthalene has been studied. The electron-donating properties of HA were evaluated by the intensity of electronic transitions in the UV region and the calculated descriptors. The modification of the HA structure was carried out by the method of mechanical activation (MA) under alkaline and oxidative conditions. A significant increase in the proportion of aromatic and oxidized fragments in the HA structure after MA under oxidative conditions increased the intensity of binding of HA to naphthalene. A significant increase in the adsorption capacity of mechanoactivated HA in a dispersive aqueous medium with naphthalene has been shown.

Keywords: *brown coal, humic acids, mechanical activation, composition, naphthalene, interaction, UV spectroscopy, surface properties*

ПОСТПИРОГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОФЛОРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БОЛОТНЫХ ВОД ОСУШЕННОГО УЧАСТКА БАКЧАРСКОГО БОЛОТА (ТОМСКАЯ ОБЛАСТЬ)

© 2024 г. В. С. Овсянникова^{1,*}, Ю. А. Харанжевская^{2,3,**}, А. А. Синюткина^{2,***}

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

²Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа Россельхозакадемии, Томск, 634050 Россия

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: varja@ipc.tsc.ru

**e-mail: kharan@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Проведен сравнительный анализ изменения микробиологического и химического состава воды и торфа фонового и постпирогенного участков осушенного Бакчарского болота в течение вегетационного сезона 2022 г. Показано, что в верхнем слое (до 50 см) на горелом участке даже через шесть лет после пожара сохраняется его влияние: нарушена сезонная динамика содержания ряда компонентов (O_2 , CO_2 , NH_4^+ , NO_3^-), численности микрофлоры разных физиологических групп – аммонифицирующей, педотрофной, олиготрофной, углеводородоксилирующей, целлюлозоразрушающей, денитрифицирующей, сульфатредуцирующей. Кроме того, на фоновом и постпирогенном участках отличаются корреляционные связи между анализируемыми микробиологическими и физико-химическими параметрами, что говорит о долгосрочном влиянии пирогенного воздействия на процессы накопления-деструкции органического вещества.

Ключевые слова: торфяная залежь, микрофлора торфа, постпирогенные изменения, физико-химические характеристики, коэффициент корреляции

DOI: 10.31857/S0023117724020117 EDN: OLNTNH

ВВЕДЕНИЕ

Исследование закономерностей и особенностей функционирования микробиоценозов в специфических условиях болотных экосистем могут дать представления о направленности биохимических процессов в торфяной залежи и их влиянии на состав органического вещества торфа. Однако в настоящее время данные о динамике численности микроорганизмов в торфах и факторах, влияющих на нее, немногочисленны. Один из меняющих состояние биоценозов факторов – пожары, особенно уязвимыми к которым являются осушенные торфяники, так как осушенный торф может гореть по всей толщине с выделением токсичных продуктов, попадающих в воздух, воду и почву. Долговременными последствиями являются снижение запаса органического вещества, увеличение рН болотных вод и обогащение их зольными соединениями, ускорение процессов минерализации органического вещества, деградация растительного сообщества и, как следствие, вторичное выделение парниковых газов [1, 2].

Постпирогенные изменения болотных биоценозов исследовали многие коллективы [3–5], однако микрофлору и физико-химические характеристики воды и торфа на выгоревших участках осушенных торфяников ранее не исследовали.

В данной работе приведены результаты сравнительных анализов микробиологических и физико-химических характеристик торфа и болотных вод на выгоревшем и неповрежденном осушенных участках Бакчарского болота на протяжении вегетационного сезона 2022 г., через шесть лет после сильного пожара.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Бакчарское водораздельное болото (северо-восточные отроги Большого Васюганского болота) расположено в междуречье рек Бакчар и Икса (бассейн реки Чая) в Бакчарском районе Томской области. Для него характерна типичная для лесоболотной зоны Западной Сибири смена ландшафтов: верховой болотный массив с переходными и низинными окраинами, заболочен-

ные березово-сосновые, березово-еловые леса и обводненная речная долина. Мелиоративные работы, проводимые на участке Бакчарского болота с 1970-х годов, стали одной из причин лесных и торфяных пожаров.

Пробы торфа отбирали на территории осушенного участка раз в месяц с апреля по сентябрь 2022 г. с двух точек: выгоревший в 2016 г. участок (П) и фоновый осушенный участок (Ф), с глубин 0–25 и 25–50 см с помощью торфяного бура. Воды для химических анализов отбирали из стационарных скважин глубиной 1 м в непосредственной близости от мест отбора торфа, после предварительного вычерпывания стоящей воды, для исключения влияния атмосферных осадков.

Метеорологические условия фиксировали автономными сенсорными датчиками температуры, скорости ветра, влажности воздуха и жидких атмосферных осадков, установленными на высоте 2 м на стационарных точках наблюдения Васюганского болота.

Влажность образцов торфа определяли по ГОСТ 28268-89. Эти значения использовали для последующего пересчета содержания микрофлоры в образцах с разной влажностью на 1 г сухого торфа.

Болотные воды анализировали по ряду показателей: температуру воды, pH, O_2 , CO_2 определяли в полевых условиях после отбора, остальной объем пробы консервировали хлороформом для последующего определения NO_3^- , NH_4^+ , соляной кислотой для определения $Fe_{\text{общ}}$. Содержание растворенного O_2 в болотных водах определяли оксиметром HI 9146 фирмы "HANNA" (Германия). Величину pH измеряли полевым прибором pH-200 фирмы "HM Digital" (South Korea), окислительно-восстановительный потенциал (Eh) — с помощью полевого прибора ORP-200 "HM Digital" (South Korea). Содержание растворенного углекислого газа определяли титрованием проб раствором NaOH в присутствии сегнетовой соли и индикатора фенолфталеин (ФР.1.31.2005.01580).

Концентрацию HCO_3^- , Cl^- в воде устанавливали титриметрическим методом, $Fe_{\text{общ}}$, NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} — спектрофотометрическим методом, концентрацию ионов K^+ , Na^+ — методом пламенной фотометрии (ПФА-378, Россия). Минерализацию вод (М) оценивали по сумме ионов, химическое потребление кислорода (ХПК) в болотных водах определяли согласно [6].

В пробах торфа определяли содержание микрофлоры разных физиологических групп: ам-

монифицирующей (АМ) — на мясопептонном агаре [7]; педотрофной (ПМ), разрушающей гуминовые вещества — на почвенном агаре; олиготрофной (ОМ), нуждающейся в минимальных концентрациях углерода и азота, — на голодном агаре [8]; углеводородокисляющих бактерий (УОБ) — на агаризованной среде Мюнца с нефтью в качестве единственного источника углерода и энергии [6]; целлюлозоразрушающей микрофлоры (ЦМ) — на агаризованной минеральной среде Омелянского с бумажным фильтром [8]; анаэробных серувосстанавливающих бактерий (СВБ), использующих сульфат-ион в качестве терминального акцептора электронов и восстанавливающих сульфаты до сульфидов, — на среде Таусона [9]; денитрифицирующих бактерий (ДНБ), использующих нитрат-ион в качестве терминального акцептора электронов, на среде Гильтая [6].

Для установления взаимосвязей анализируемых показателей рассчитывали парные коэффициенты между всеми показателями статистическими методами в Microsoft Office Excel 2007.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ климатических наблюдений за сезон 01.10.2021 г.—30.09.2022 г. показал, что среднегодовая температура воздуха составила $+1.72...+1.83^\circ\text{C}$, весенний переход средних температур воздуха выше 0°C отмечен в начале апреля, среднемесячная температура в апреле составила $+4.70^\circ\text{C}$, а в самых теплых месяцах, июне, июле, — $+15.4$ и $+17.5^\circ\text{C}$ соответственно. С начала августа началось устойчивое снижение температуры воздуха, первые заморозки отмечены в конце сентября.

За период апрель—сентябрь 2022 г. выпало около 376 мм осадков в жидком виде, большая часть из них пришлось на июнь—июль.

Средняя скорость ветра на участках наблюдений составила 1.43 м/с, наибольшая скорость отмечена в переходные месяцы сезонов года (октябрь—ноябрь, февраль—март), максимальная скорость ветра была равна 4.36 м/с. В летний период скорость ветра снизилась до 0.15–3.31 м/с.

Влажность воздуха на участках наблюдений за 2022 г. в среднем составила 90%. Наибольшая среднемесячная влажность воздуха отмечена в ноябре—марте (95%), минимальная — в апреле—мае (52–76%). С июня по сентябрь отмечен рост влажности с 69 до 100%, за счет обильных осадков.

Химический анализ болотных вод показал, что концентрация растворенного кислорода и углекислого газа в водах фонового и горелого участка

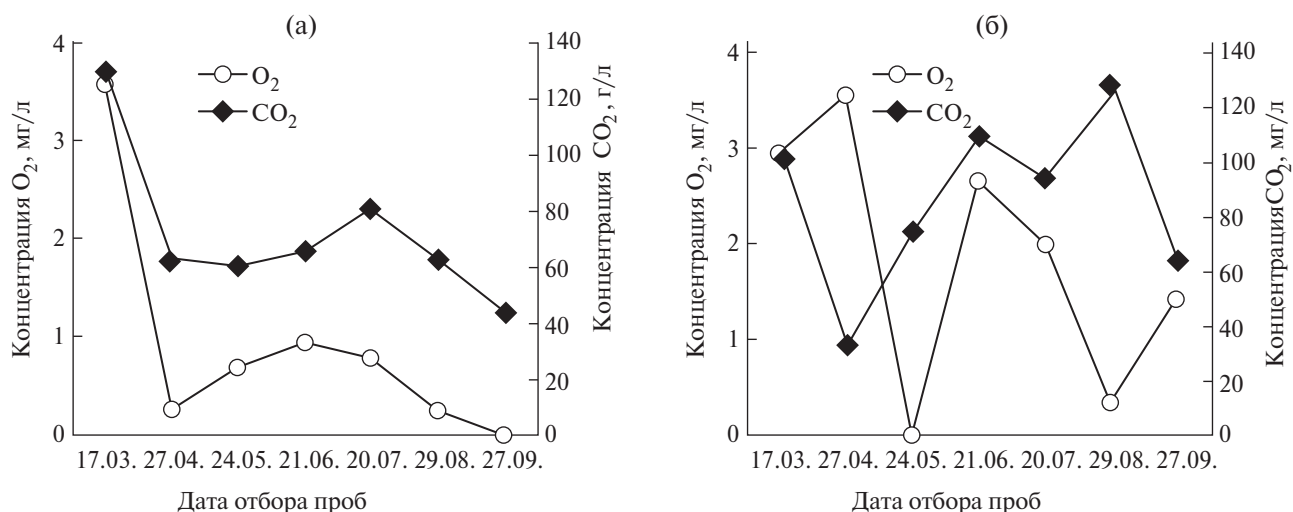


Рис. 1. Изменение концентрации растворенного O_2 и CO_2 в болотных водах осушенного фоновое (а) и постпирогенного (б) участков Бакчарского болота в течение сезона.

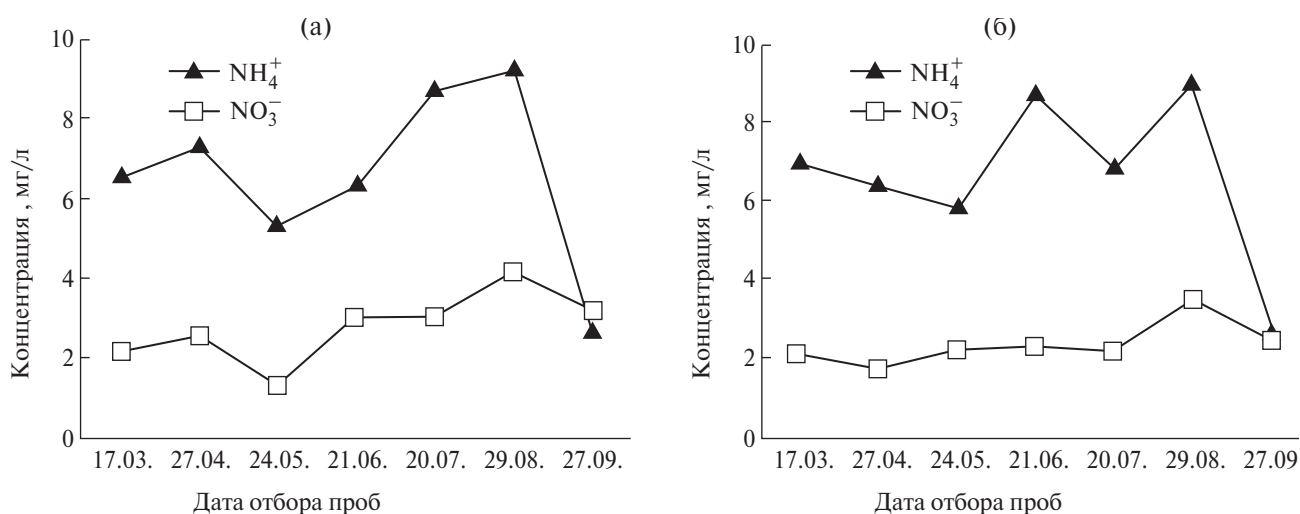


Рис. 2. Изменение ХПК и Eh в болотных водах осушенного фоновое (а) и постпирогенного (б) участков Бакчарского болота в течение сезона.

изменялась неодинаково: в воде фоновое участка максимальная концентрация O_2 (3.58 мг/л) отмечена в период снеготаяния в апреле, а в сентябре — снизилась до нуля. Динамика концентрации CO_2 в воде фоновое участка имела похожую форму (рис. 1, а). В воде на месте после пожара повышенным концентрациям O_2 соответствовали минимальные количества CO_2 , и их содержание менялось скачкообразно (рис. 1, б).

Сезонные закономерности изменения ХПК и Eh болотных вод фоновое и постпирогенное участков отличались сниженной ХПК на постпирогенное участке в начале анализируемого периода, затем картина была сходной до конца сезона (рис. 2а, б).

Содержание иона аммония и нитрат-иона в воде фоновое и постпирогенное участков

менялось в течение сезона сходным образом, с максимальными значениями в июне—августе и снижением до минимума в конце сентября (рис. 3а, б).

Микробиологический анализ торфа на протяжении вегетационного сезона 2022 г. показал, что численность микрофлоры в пробах фоновое и постпирогенное участков менялась различным образом. Для фоновое участка максимальные количества всех групп, кроме целлюлозоразрушающей, отмечены в августе и сентябре, минимальные — в июне и июле (рис. 4—6). На участке после пожара, напротив, численность аммонифицирующей и целлюлозоразрушающей микрофлоры достигала максимума в летние месяцы, снижаясь к концу сезона. В целом, на постпирогенное участке численность микрофлоры

Таблица 1. Коэффициенты корреляции между микробиологическими и химическими параметрами для торфяной залежи осушенного участка (фон)

Параметр	АМ	ПМ	ОМ	УОБ	ЦМ	СВБ	ДНБ
ПМ	1.00	1.00					
ОМ	1.00	1.00	1.00				
УОБ	1.00	1.00	1.00	1.00			
ЦМ	-0.49	-0.45	-0.47	-0.47	1.00		
СВБ	0.83	0.78	0.80	0.81	-0.64	1.00	
ДНБ	0.99	1.00	1.00	1.00	-0.44	0.76	1.00
NH ₄ ⁺	0.45	0.52	0.49	0.48	-0.16	-0.04	0.54
NO ₃ ⁻	0.70	0.67	0.68	0.69	-0.77	0.70	0.67
SO ₄ ²⁻	-0.48	-0.44	-0.46	-0.46	0.98	-0.59	-0.44
HCO ₃ ⁻	-0.36	-0.32	-0.34	-0.34	0.48	-0.48	-0.31
М	-0.04	0.02	-0.01	-0.01	0.55	-0.39	0.03
pH	-0.06	-0.04	-0.05	-0.05	0.82	-0.16	-0.04
O ₂	-0.40	-0.34	-0.37	-0.38	0.21	-0.72	-0.32
Eh	-0.29	-0.23	-0.26	-0.27	0.28	-0.57	-0.22
ХПК	-0.17	-0.19	-0.18	-0.18	-0.55	-0.05	-0.19
CO ₂	-0.09	-0.01	-0.04	-0.06	-0.06	-0.52	0.01
T, °C	0.41	0.41	0.41	0.41	-0.82	0.38	0.41

Таблица 2. Коэффициенты корреляции между микробиологическими и химическими параметрами для торфяной залежи осушенного участка через шесть лет после пожара

Параметр	АМ	ПМ	ОМ	УОБ	ЦМ	СВБ	ДНБ
ПМ	0.79	1.00					
ОМ	0.99	0.80	1.00				
УОБ	0.92	0.81	0.92	1.00			
ЦМ	-0.17	0.07	-0.08	-0.25	1.00		
СВБ	-0.11	-0.13	-0.18	-0.15	-0.57	1.00	
ДНБ	0.95	0.58	0.93	0.85	-0.30	0.04	1.00
NH ₄ ⁺	0.74	0.75	0.77	0.73	0.26	-0.71	0.53
NO ₃ ⁻	0.84	0.41	0.82	0.61	-0.22	0.13	0.92
SO ₄ ²⁻	-0.18	-0.29	-0.10	-0.24	0.67	-0.21	-0.05
HCO ₃ ⁻	-0.37	-0.30	-0.29	-0.47	0.88	-0.33	-0.35
М	-0.15	-0.14	-0.07	-0.34	0.92	-0.53	-0.20
pH	-0.37	-0.45	-0.36	-0.11	-0.25	0.31	-0.14
O ₂	-0.24	0.28	-0.26	-0.04	-0.13	0.01	-0.47
Eh	-0.62	-0.48	-0.55	-0.53	0.65	-0.68	-0.67
ХПК	0.21	0.12	0.12	0.12	-0.72	0.31	0.16
CO ₂	0.71	0.38	0.72	0.42	0.15	-0.37	0.65
T, °C	0.36	-0.05	0.34	0.01	-0.05	-0.13	0.39

всех групп чаще была ниже, чем на неповрежденном участке.

Для выявления связи микробиологических и физико-химических показателей рассчитаны коэффициенты корреляции между исследуемыми параметрами (табл. 1, 2). Показано, что для фонового участка осушенного болота

очень сильная корреляционная связь (коэффициент 0.9–1.0) была между микрофлорой четырех групп: аммонифицирующей, педотрофной, олиготрофной и денитрифицирующей, а также между численностью целлюлозоразрушающей микрофлоры и концентрацией сульфат-иона. Высокая связь (коэффициент корреляции

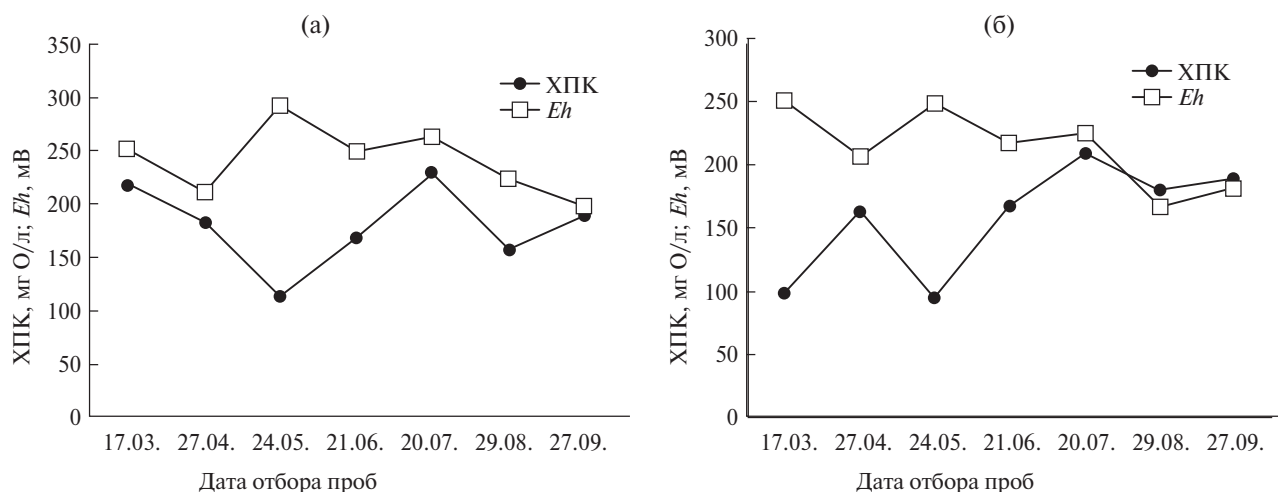


Рис. 3. Изменение концентрации $\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-$ в болотных водах осушенного фоновый (а) и постпирогенного (б) участков Бакчарского болота в течение сезона.

лянии 0.7–0.9) отмечена между численностью сульфатредуцирующих бактерий и другими группами микрофлоры, а также между численностью аммонифицирующих и сульфатредуцирующих бактерий с концентрацией нитрат-иона (табл. 1).

Средняя связь (коэффициент 0.5–0.7) установлена для концентраций иона аммония с количеством педотрофных и денитрифицирующих бактерий, нитрат-иона с численностью олиготрофных и углеводородокисляющих бактерий, а также для минерализации с целлюлозоразрушающими микроорганизмами.

Отрицательная корреляция (коэффициент от -0.5 до -0.9) установлена для групп целлюлозоразрушающей микрофлоры с содержанием СВБ, нитрат-иона, ХПК и температурой торфа, а также СВБ с содержанием сульфат-иона, растворенного кислорода и окислительно-восстановительного потенциала.

Постпирогенное воздействие изменило связи между показателями: снизилась корреляция между содержанием групп аммонифицирующей, педотрофной и денитрифицирующей микрофлоры, а связь этих групп с целлюлозоразрушающей и сульфатредуцирующей микрофлорой исчезла (табл. 2). Отмечена закономерно высокая связь между содержанием нитрат-иона и группой ДНБ; между ионом аммония и всеми группами микрофлоры, кроме целлюлозоокисляющей и СВБ; Eh, содержанием сульфат-иона и гидрокарбонатов с целлюлозоокисляющей группой; содержанием растворенного CO_2

с олиготрофной и денитрифицирующими группами.

Отрицательная корреляция (коэффициент от -0.5 до -0.9) на постпирогенном участке была установлена для ОВП и всех групп микрофлоры, кроме педотрофной и целлюлозоразрушающей; содержания СВБ с минерализацией, ОПВ и ионом аммония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом, по прошествии шести лет после сильного пожара постпирогенное воздействие на осушенном участке торфяной залежи проявилось в нарушении сезонной динамики физико-химических и микробиологических показателей относительно фона: снижении численности микрофлоры в весенне-летние месяцы, смещении максимумов и минимумов концентраций отдельных компонентов (O_2 , CO_2 , NH_4^+ , NO_3^-) и численности микрофлоры на другие периоды, изменении характера и тесноты связи между анализируемыми параметрами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

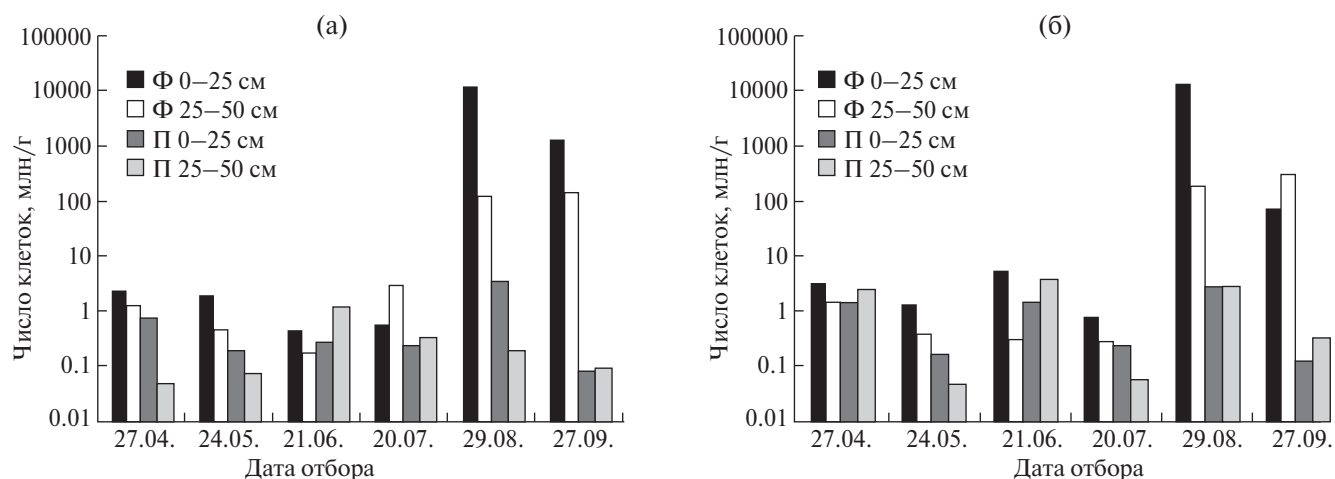


Рис. 4. Динамика численности аммонифицирующей (а) и педотрофной (б) микрофлоры в торфе осушенного фонового и постпирогенного участков Бакчарского болота в течение сезона 2022 г.

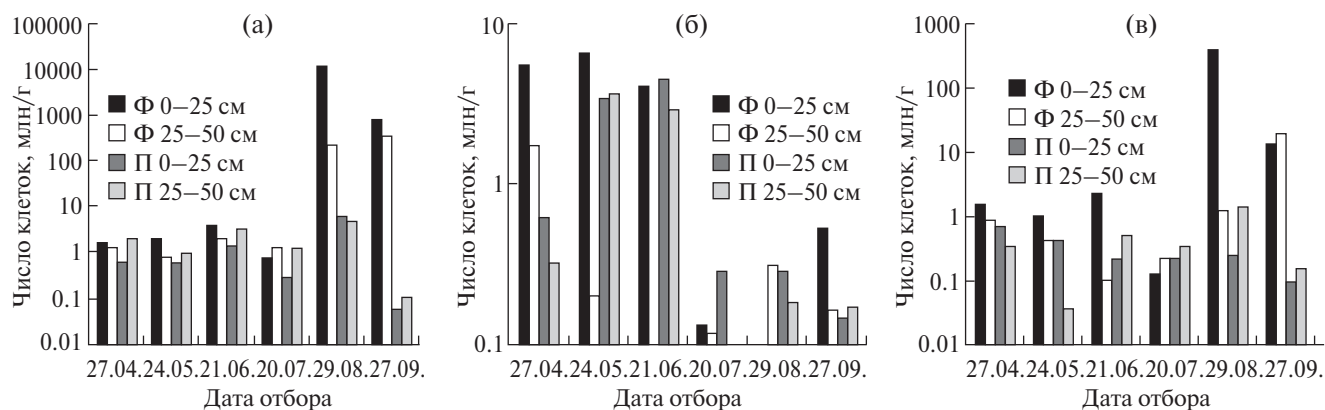


Рис. 5. Динамика численности олиготрофных (а), целлюлозоразрушающих (б) и углеводородокисляющих (в) бактерий в торфе осушенного фонового и постпирогенного участков Бакчарского болота в течение сезона 2022 г.

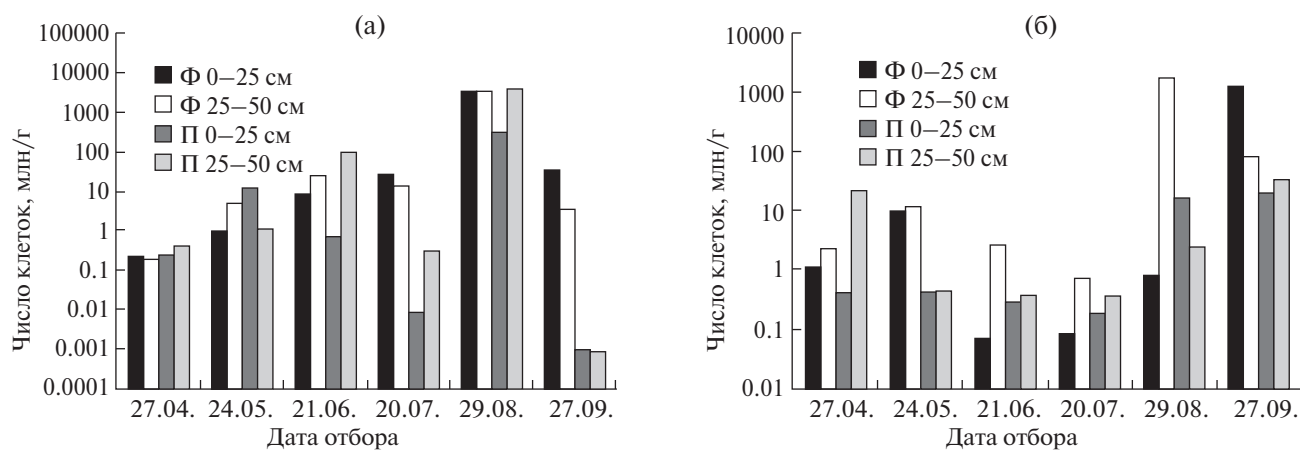


Рис. 6. Динамика численности денитрифицирующих (а) и сульфатредуцирующих (б) бактерий в торфе осушенного фонового и постпирогенного участков Бакчарского болота в течение сезона 2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилова О.В., Белова С.Э., Куличевская И.С., Дедыш С.Н. // Микробиология. 2015. Т. 84. № 5. С. 546552. <https://doi.org/10.7868/S0026365615050043>
2. Маслов М.Н., Маслова О.А., Копейна Е.И. // Почвоведение. 2020. № 3. С. 330–339. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20030041>
3. Соловьев С. В. Экологические последствия лесных и торфяных пожаров: Автореф. дис. канд. техн. наук. М., 2006. 28 с.
4. Гашкова Л.П. Геосферные исследования. // 2022. № 1. С. 118–125. <https://doi.org/10.17223/25421379/22/9>
5. Малащук А.А., Филиппов Д.А. Трансформация экосистем. 2021. № 4 (1). С. 104–121. <https://doi.org/10.23859/estr-200512>
6. Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных вод: лабораторное руководство. М.: Наука, 1974 г. 194 с.
7. Терещенко Н.Н., Акимова Е.Е., Минаева О.М. Современные методы оценки микробиологических свойств и экологического статуса почвы: практикум. Томск: Изд. дом ТГУ, 2017. 152 с.
8. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 304 с.
9. Бабьева И.П., Зенова Г.М. Биология почв. М.: Изд-во МГУ, 1983. 248 с.

Post-Pyrogenic Changes in the Microflora and Chemical Composition of Peat Waters of the Drained Area of the Bakchar Bog (Tomsk Region)

V. S. Ovsyannikova^{1, *}, Y. A. Kharanzhevskaya^{2, 3, **}, A. A. Sinyutkina^{2, ***}

¹Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

²Siberian Research Institute of Agriculture and Peat of the Russian Academy of Agricultural Sciences, Tomsk, 634050 Russia

³National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

* e-mail: varja@ipc.tsc.ru

** e-mail: kharan@yandex.ru

A comparative analysis of changes in the microbiological and chemical composition of water and peat in the drained reference and post-pyrogenic areas of the Bakchar bog was performed during the growing season of 2022. It has been revealed that peat-bog fire effect persists in the upper layer (up to 50 cm) of the post-pyrogenic area even 6 years after the fire. It manifests itself in a disruption of the seasonal dynamics of the content of a number of components (O_2 , CO_2 , NH_4^+ , NO_3^-), and in the variance of count of microflora of different physiological groups, such as ammonifying, pedotrophic, oligotrophic, hydrocarbon-oxidizing, cellulose-destructing, denitrifying, and sulfate-reducing groups. In addition, the correlations between the analyzed microbiological and physicochemical parameters differ for the reference and post-pyrogenic areas, which suggests the long-term pyrogenic effect on the processes of accumulation and destruction of organic matter.

Keywords: peat deposit, peat microflora, post-pyrogenic changes, physicochemical characteristics, correlation coefficient

УДК 550.84:551.83

ХАРАКТЕРИСТИКА УСЛОВИЙ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ ПО СОСТАВУ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД РАЗВЕДОЧНОЙ СКВАЖИНЫ ПРАВОБЕРЕЖЬЯ ОБИ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2024 г. Н. А. Красноярова*, О. В. Серебренникова**, П. Б. Кадычагов***

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
(ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

**e-mail: ovs49@yahoo.com

***e-mail: pkad@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Изучен состав биомаркеров верхнеюрских пород разведочной скважины Восточно-Пайдугинского разреза марьяновской и наунакской свит. Охарактеризованы условия осадконакопления органического вещества (ОВ) по данным об особенностях углеводородного состава: распределению нормальных и изопреноидных алканов, фенантронов, стеранов, гопанов, алициклических и ароматических углеводородов. Установлено, что ОВ по всему исследованному разрезу отлагалось в окислительных условиях. Осадки наунакской свиты формировались в неглубоком бассейне при отсутствии в бассейне сероводородного заражения, а ОВ марьяновской свиты – в озерных условиях. Наличие невысоких концентраций гаммацерана в марьяновской свите и низах наунакской указывают на слабосоленые воды бассейна седиментации в этот период. Об участии высших растений в формировании состава ОВ пород наунакской свиты свидетельствуют высокие концентрации кадалена, ретена, наличие симонеллита и *n*-алканов C₂₅ и C₂₇.

Ключевые слова: *рассеянное органическое вещество, условия седиментации, верхняя юра, марьяновская и наунакская свиты, молекулярный состав, хемофоссилии*

DOI: 10.31857/S0023117724020123 EDN: OLMPYZ

ВВЕДЕНИЕ

Одно из ведущих мест в мире по добыче углеводородов (УВ) занимает Россия, но в настоящее время отмечается снижение объема геологоразведочных работ и смещение их в сторону территорий, расположенных на отделенных площадях и в суровых климатических условиях. Особенно сырьевой базой Томской области является, с одной стороны, постепенное истощение запасов традиционных залежей с хорошо отработанными технологиями разведки и добычи в основном на левом берегу Оби, с другой стороны – значительные запасы в “нетрадиционных” отложениях – юрских (нижняя, средняя, верхняя юра), а также палеозойских, связанных с глубоким бурением и высокими затратами, в том числе на правобережье Оби. Целью параметрического (разведочного) бурения, в частности Восточно-Пайдугинской зоны, которая представляет собой обширную территорию на северо-востоке Томской области, является выявление

и получение параметров перспективных зон нефтегазонакопления [1, 2].

Наряду с традиционными геологическими методами при поисках углеводородного сырья на слабо изученных территориях целесообразно использовать химическую информацию о молекулярном составе рассеянного в породах разреза органического вещества. Получаемые в процессе исследования данные позволяют реконструировать обстановку накопления ОВ, определять специфику его катагенетических изменений, фиксировать протекание процессов миграции УВ, проводить корреляцию разрезов и оценку нефтегазогенерационного потенциала отложений. Данные о молекулярном составе хемофоссилий (реликтовых структур), унаследовавших основные черты строения исходных биологических молекул, могут служить основой для выяснения основного источника ОВ в осадках [3, 4].

Для восстановления истории формирования в недрах Земли углеводородных скоплений, ре-

конструкции условий нафтидогенеза необходимо детальное исследование состава рассеянного в породах органического вещества, в частности, распределения в нем хемофоссилий, унаследовавших черты своего строения от биологических предшественников. Состав этих структур определяется прежде всего исходной биомассой и последующими этапами ее преобразования [5, 6].

Комплекс хемофоссилий (индивидуальный состав изопреноидных и нормальных алканов, содержание металлопорфиринов и перилена), а также состав фенатренов, выбранный нами для исследований [7–9], позволяют судить о фациально-генетической природе присутствующего в породах органического вещества. Так, присутствие в органическом веществе комплексов порфиринов с ванадилем (VO-p) указывает на преимущественно морской генезис органического вещества и восстановительные условия при осадконакоплении [10]. Наличие никелевых порфиринов (Ni-p) свидетельствует об отсутствии сероводородного заражения природных вод при седиментации и раннем диагенезе органического вещества [11]. Перилен, широко распространенный в озерах, встречается также в прибрежных районах морей и отсутствует в глубоководных фациях. Соотношение изопреноидных углеводов пристана (П) и фритана (Ф) может быть использовано для оценки окислительно-восстановительных условий в бассейне седиментации [12]. Следует, однако, учитывать, что наряду с окислительной средой повышенное содержание пристана в осадках может быть обусловлено существенным вкладом в органическом веществе зоопланктона и биомассы бактерий. Состав *n*-алканов характеризует участие в формировании состава органического вещества отдельных групп биопродуцентов. Основными углеводородами фитопланктона являются C_{15} и C_{17} *n*-алканы. Для наземной растительности характерно преобладание C_{27} , C_{29} и C_{31} *n*-алканов. В прибрежно-морских водорослях преобладают C_{21} , C_{23} и C_{25} гомологи [13, 14].

Для определения степени термической зрелости органического вещества нами использованы *CPI* – отношение концентрации *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле к “четным” *n*-алканам, а также расчетная отражательная способность витринита (*Rc*), основанная на различии в термической стабильности отдельных изомеров метилфенатренов. *Rc* хорошо коррелирует с отражательной способностью витринита (% *Rm*) в интервале его значений, соответствующих основной зоне образования нефти из керогена [15].

Целью настоящего исследования являлась характеристика условий седиментации по молекулярному составу рассеянного органического вещества пород верхнеюрских отложений разведочной скважины Восточно-Пайдугинская Томской области для оценки зрелости органического вещества и выявления региональной зоны нефтегазонакопления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы верхнеюрские породы разреза скважины Восточно-Пайдугинская марьяновской (поздний оксфордволга, 2736.1 м) и наунакской (келловейский и оксфордский ярусы, 2775.4 и 2786.95 м) свит.

Исследование всех образцов проводилось по единой методике. Органические компоненты выделяли из kernового материала экстракцией раствором 7%-ного метанола в хлороформе (хлороформенный битумоид, ХБ) при 60°C [16]. Углеводороды и дибензотиофены (ДБТ) были сконцентрированы методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности, подвижная фаза – гексан. Молекулярный состав органических соединений определяли с помощью хромато-масс-спектрометра высокого разрешения *DFS* фирмы *ThermoScientific* в Томском региональном центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН. Разделение компонентов экстракта происходило на кварцевой капиллярной колонке фирмы *ThermoScientific* внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщиной неподвижной фазы *TR-5MS* – 0.25 мкм. Условия анализа: газ-носитель – гелий, температура испарителя – 250°C, температура интерфейса – 250°C, метод ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250°C; диапазон регистрируемых масс – 50–500 а.е.м., длительность развертки спектра – 1 с. Программа нагрева термостата хроматографа: $T_{нач} = 80^\circ\text{C}$, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 4°C/мин до $T_{макс} = 300^\circ\text{C}$, изотерма в течение 35 мин.

Газовые хроматограммы получены по общему ионному току (*TIC*) и характеристическим фрагментным ионам (*SIM*). Содержание отдельных групп УВ рассчитывали по суммарной площади отдельных пиков с учетом поправочных коэффициентов, определенных для характеристических ионов каждого класса соединений: для молекулярных ионов би- (m/z 128, 142, 156, 170, 184), три- (m/z 178, 192, 206, 220), тетра- (m/z 202, 216, 230, 242) и пентациклических (m/z 252, 266) ароматических УВ, дибензотиофенов (m/z 184 и 198),

Таблица 1. Распределение в породах разреза скважины Восточно-Пайдугинская битуминозных компонентов и гетероциклический соединений*

Характеристика ОВ пород	2736.1 м, марьяновская свита	2775.4 м, наунакская свита	2786.95 м, наунакская свита
Выход ХБ, мас. %	0.03	0.1	0.18
ДБТ*, мас. %	0.22	0.28	0.07
VO-p, нмоль/г	0	0	0
Ni-p, нмоль/г	15	172	0
Per, нмоль/г	0	6	60

* В процентах от суммы всех соединений, идентифицированных по данным ГХ-МС.

для фрагментных ионов три-, тетра- и пентациклических терпанов (m/z 191), бициклических терпанов и секогопанов (m/z 123), ретена (m/z 198), кадалена (m/z 234), симонеллита (m/z 252), сквалена (m/z 69), алканов (m/z 57), алкилциклогексанов (m/z 83 и 97), стеранов (m/z 217 и 218), моно- и триароматических стеранов (m/z 253 и 231), *n*-алкилбензолов, алкилтолуолов и арилизопреноидов (m/z 92, 105 и 133 соответственно) [5, 6]. Для оценки количественного содержания компонентов использовался дейтероаценафтен $C_{12}D_{10}$ в качестве внутреннего стандарта.

Содержание металлопорфиринов и перилена (Per) определяли методом электронной спектроскопии по интенсивности полос поглощения при 550 нм для никелевых порфиринов (Ni-p), 570 нм для ванадиловых (VO-p) и 435 нм для перилена с использованием в расчетах коэффициентов экстинкции 2.7×10^4 , 2.9×10^4 и 4×10^4 л/моль см соответственно [11].

Для оценки степени термической преобразованности рассеянного в породах органического вещества были исследованы распределение и состав фенантронов, по которым рассчитаны метилфенантроновый индекс $MPI = 1.5(2MP+3MP)/(P+1MP+9MP)$ и расчетная отражательная способность витринита $Rc = 0.6MPI + 0.4$, где P – фенантрен, 1MP – 1-метилфенантрен, 2MP – 2-метилфенантрен, 3MP – 3-метилфенантрен, 9MP – 9-метилфенантрен [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание битуминозных компонентов (хлороформного битумоида, ХБ) в породах варьирует от 0.03 до 0.18%, возрастая с глубиной залегания пород (табл. 1). Зафиксированы металлопорфирины, представленные комплексом с никелем, свидетельствующим об отсутствии сероводородного заражения при седиментации, а также перилена, который накапливается в ОВ в условиях мелководного бассейна. Ванадилпорфирины, наличие которых указывает на морские условия захоронения органического вещества, в породах разреза отсутствуют. Содержание иден-

тифицированных сернистых соединений – дибензотиофенов (ДБТ) – варьирует от 0.07 до 0.28 мас. %, минимальные значения отмечены в породах в наунакской свиты.

По всему разрезу верхней юры отсутствуют секогопаны и стераны (табл. 2). В ОВ марьяновской свиты не обнаружены, кроме того, пентациклические арены, сесквитерпаны и симонеллит. В то же время в марьяновской свите по сравнению с наунакской повышено содержание сквалена, моно- и триароматических стеранов, присутствуют циклогексаны, три- и тетрациклические терпаны.

ОВ марьяновской свиты характеризуется преобладанием в смеси УВ алканов – ациклических насыщенных структур (2736.1 м), в ОВ наунакской свиты доминируют ароматические УВ (рис. 1, а). Среди ароматических УВ во всех верхнеюрских осадках преобладают нафталины. Их относительное содержание несколько снижается вниз по разрезу. Возрастает доля фенантронов, содержание кадалена и ретена (рис. 1, б). Максимальное содержание симонеллита зафиксировано в породах верхней части наунакской свиты. Алканы в марьяновской и верхней части наунакской свит представлены преимущественно C_{14} – C_{16} гомологами, в нижней части наунакской свиты молекулярно-массовое распределение *n*-алканов бимодально с основным максимумом, приходящемся на C_{14} , и дополнительным – на C_{25} и C_{27} .

Согласно величине отношения пристана к фитану (П/Ф), ОВ по всему исследованному разрезу отлагалось в окислительных условиях (табл. 3). Наличие перилена в осадках разреза наунакской свидетельствует о неглубоком бассейне, наличие никелевых порфиринов – об отсутствии в бассейне сероводородного заражения. Величина T26/T25 в ОВ марьяновской свиты соответствует озерным условиям осадконакопления, наличие невысоких концентраций гаммацерана (G) в марьяновской свите и низах наунакской указывают на слабосоленые воды, а довольно высокое относительное содержание

Таблица 2. Содержание отдельных углеводородных групп в исследуемых образцах*

Углеводороды	2736.1 м, марьяновская свита	2775.4 м, наунакская свита	2786.95 м, наунакская свита
Алканы	55.48	29.51	21.45
Циклогексаны	1.33	0.00	0.00
Алкилбензолы	0.32	0.08	0.00
Нафталины	18.37	29.19	31.81
Фенантрены	10.80	18.16	21.53
Тетрациклические арены	2.97	4.51	6.64
Пентациклические арены	0.00	0.46	0.69
Ретен	0.02	2.03	2.10
Кадален	0.19	6.64	7.06
Симонеллит	0.00	0.55	0.25
Флуорен	2.21	3.14	3.63
Три- и тетрациклические терпаны (Т- и Те-)	0.11	0.00	0.00
Сесквитерпаны	0.00	2.17	0.85
Сквален	1.17	0.02	0.03
Дибензотиофены (ДБТ)	0.22	0.28	0.07
Гопаны (Н)	2.65	0.85	2.16
Стераны	0.00	0.00	0.00
Триароматические стераны (ТАС)	0.23	0.00	0.03
Моноароматические стераны (МАС)	2.43	0.42	1.29

*В процентах от суммы всех соединений, идентифицированных по данным ГХ-МС.

Таблица 3. Геохимические параметры состава УВ битуминозных компонентов пород верхней юры Восточно-Пайдугинской скважины

Геохимический параметр	2736.1 м, марьяновская свита	2775.4 м, наунакская свита	2786.95 м, наунакская свита
Генетические параметры			
П/Ф	2.4	2.4	2.6
Ni-P, нмоль/г	15	172	0
Перилен, нмоль/г	0	6	60
T26/T25	1.4	отс.	отс.
Te24/H30	0.05	0	0
H29/H30	0.63	0.71	0.51
H31/H (31+...35)	0.79	0.60	0.68
G/H31	0.03	0	0.05
Параметры термического преобразования			
Rc	0.53	0.51	0.49
H32 (S/R)	0.99	0.84	0.69
Симонеллит	0	0.55	0.25
TAS/MAS	0.74	0.00	0.19
Ts/Tm	0.42	0.27	0.07
H27β	0	0.03	0.04
Сквален	1.13	0.02	0.03
CPI	1.14	1.18	2.71

гопана C_{31} — на возможное участие угольных включений в исследованных породах. Об участии высших растений в формировании состава ОВ пород наунакской свиты свидетельствуют высокие концентрации кадалена, ретена, нали-

чие симонеллита (рис. 3) и *n*-алканов C_{25} и C_{27} на глубине 2786.95 м.

С увеличением степени термической преобразованности ОВ отмечается возрастание расчетной отражательной способности витринита (Rc), соот-

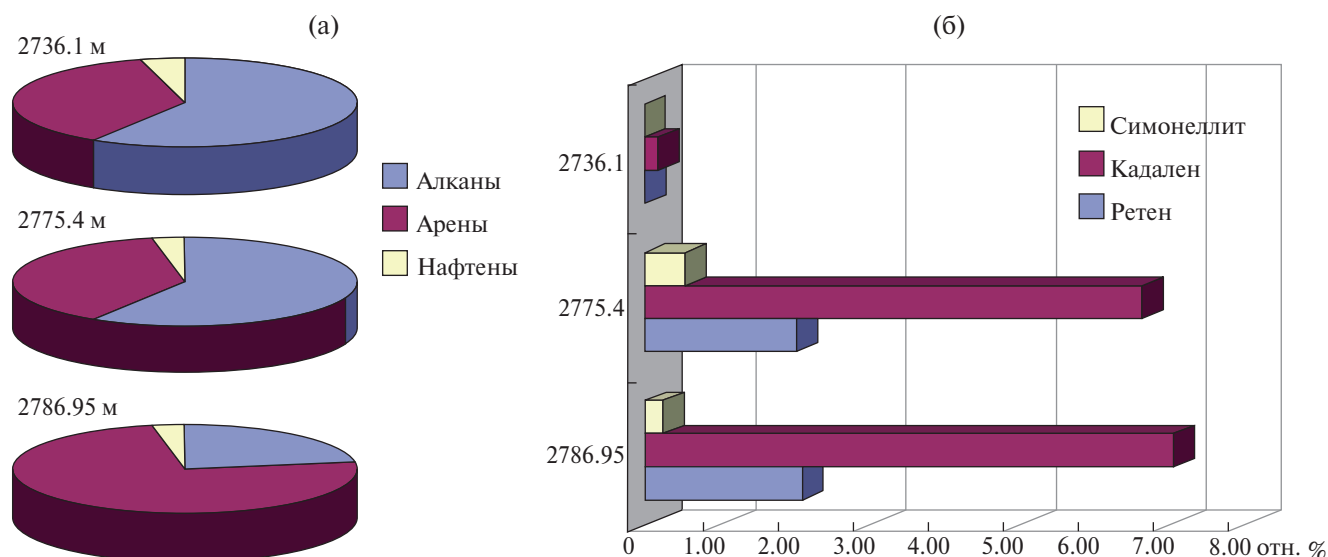


Рис. 1. Групповой состав углеводородов (а) и изменение содержания симонеллита, кадалена и ретена (б) в ОВ разреза верхней юры Восточно-Пайдугинской скважины.

ношение изомеров C_{27} трисноргопанов (Ts/Tm), отношение три- к моноароматическим стеранам (TAS/MAS), коэффициент нечетности (CPI) стремится к единице. В зрелом ОВ величина отношения S/R изомеров гопанов C_{32} – H32 (S/R) больше единицы, отсутствуют биологические (β) изомеры гопанов, нафтеноароматические трициклические структуры (симонеллит) и сквален. Значения всех этих отношений для битуминозных компонентов пород Верхней юры из скв. Восточно-Пайдугинская приведены в табл. 3.

Практически все параметры, за исключением сквалена, показывают большую преобразованность ОВ марьяновской свиты по сравнению с наунакской, что может быть следствием лучших каталитических свойств пород марьяновской свиты. В то же время низкие величины R_c , отвечающие стадии катагенеза ПК₃/МК₁, и состав гопанов (Ts/Tm и S/R) свидетельствуют о незрелом ОВ всего разреза верхней юры, а отсутствие симонеллита в марьяновской свите может быть обусловлено отсутствием соответствующих биопродуцентов в бассейне седиментации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органическое вещество по всему исследованному разрезу отлагалось в окислительных условиях согласно величине отношения пристана к фитану (П/Ф). Наличие перилена в осадках на-

унакской свиты свидетельствует о неглубоком бассейне, наличие никелевых порфиринов – об отсутствии в бассейне сероводородного заражения. Величина T26/T25 в ОВ марьяновской свиты соответствует озерным условиям осадконакопления, наличие невысоких концентраций гаммацерана (G/H31) в марьяновской свите и низах наунакской указывают на слабосоленые воды, а довольно высокое относительное содержание гопана C_{31} – на возможное участие угольных включений в исследованных породах. Об участии высших растений в формировании состава ОВ пород наунакской свиты свидетельствуют высокие концентрации кадалена, ретена, наличие симонеллита и *n*-алканов C_{25} и C_{27} .

Совокупность данных о составе ОВ пород верхней юры скважины Восточно-Пайдугинская свидетельствует о его низкой термической зрелости и малой перспективности нефтегазопроявлений этого участка разреза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулешов В.В. Томская область: трудный выбор своего пути. Новосибирск: ИЭОПП СО РАН. 2014. 260 с.
2. Исаев В.И., Осипова Е.Н., Лобова Г., Исаева О., Коржов Ю.В. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 10. С. 7.
3. Leszek Marynowski, Sawomir Kurkiewicz, Michał Rakociński, Bernd R.T. Simoneit. // Chemical Geology. 2011. V. 285. P. 144.
4. ZiHui Feng, Wei Fang, ZhenGuang Li, Xue Wang, QiuLi Huo, ChunYan Huang, JuHe Zhang, HuaSen Zeng. // Sci. China Earth Sci. 2011. V. 54. P. 1304.
5. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History. Cambridge. University Press. 2005. V. 1. 492 p.
6. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge. University Press. 2007. V. 2. 1155 p.
7. Serebrennikova O.V., Filipova T.Yu., Krasnoyarova N.A. // Petroleum Chem. 2003. V. 43. No. 3. P. 163.
8. Chirkova D.Yu., Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V. // Petroleum Chem. 2017. V. 57. No. 1. P. 54.
9. Saltymakova D., Krasnoyarova N., Serebrennikova O. // J. Petroleum Sci. Engng. 2017. V. 154. P. 91.
10. Lewan M.D. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2233.
11. Серебренникова О.В. // Новосибирск. Наука, 1988.
12. Didyk B.M. // Nature. 1978. V. 272. P. 216.
13. Rashid M.A. // Chem. Geol. 1979. V. 25. P. 109.
14. Krasnoyarova N.A., Serebrennikova O.V., Nikolaeva T.L., Min R.S., Mozhelina T.K. // Petroleum Chem. 1999. V. 39. No. 1. P. 20.
15. Radke M. // Marine Petroleum Geology. 1988. V. 5. P. 224.
16. Standard analytic procedure requirements and reporting guide // Organic geochemistry. Statoil. 1988. 35 p.
17. Radke M. // In: Advances in Petroleum Geochemistry. New York. Academic Press. 1987. V. 2. P. 141.

Characterization of Sedimentation Conditions Based on Composition of Organic Matter Dispersed in Rock of an Exploration Well on the Right Bank of the Ob' River in Tomsk Oblast

N. A. Krasnoyarova*, O. V. Serebrennikova**, P. B. Kadychagov***

Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

**e-mail: ovs49@yahoo.com

***e-mail: pkad@ipc.tsc.ru

The composition of biomarkers of the Upper Jurassic rocks of the Vostochno-Payduginskaya exploration well of the section of the Maryanovskaya and Naunaksk formations was investigated. The conditions of organic matter (OM) sedimentation were characterized based on data on the hydrocarbon composition, namely: the distribution of normal and isoprenoid alkanes, phenanthrenes, steranes, hopanes, alicyclic and aromatic hydrocarbons. It was found out that organic matter (OM) was deposited throughout the section under study under oxidizing conditions. The sediments of the Naunaksk formation were formed in a shallow basin uncontaminated with hydrogen sulfide, while the OM of the Maryanovsk formation was formed in lacustrine environment. The presence of low concentrations of gammacerane in the Maryanovsk formation and the lower parts of the Naunaksk formation indicates weakly saline waters of the sedimentation basin during this period. The participation of higher plants in the formation of the OM composition of the Naunaksk rocks is evidenced by the high concentrations of cadalene, retene, and the presence of simonellite and C₂₅ and C₂₇ n-alkanes.

Keywords: dispersed organic matter, sedimentation conditions, Upper Jurassic, Maryanovsk and Naunaksk formations, molecular composition, chemofossils, biomarkers

УДК 622.276.64

ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИИ С ДВУМЯ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

© 2024 г. И. С. Кожевников*, А. В. Богословский**
ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*e-mail: www.tsu@gmail.com

**e-mail: bav@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Представлены результаты реологических измерений состава с двумя гелеобразующими компонентами, полученные в ротационном режиме и режиме осцилляции при различных температурах. Охарактеризована кинетика процесса образования геля, оценена прочность сформировавшейся структуры. Определены точки гелеобразования и значения модуля упругости геля.

Ключевые слова: *гелеобразующий состав, режим осцилляции, модуль упругости, реокинетика, точка гелеобразования*

DOI: 10.31857/S0023117724020135 EDN: OLMAFO

В условиях роста доли трудноизвлекаемых запасов актуальны работы, посвященные физико-химическим методам повышения нефтеотдачи пластов [1–5]. В пласт закачиваются специально разработанные гелеобразующие составы, обеспечивающие ограничение водопритока в добывающие скважины, выравнивание профиля приемистости для нагнетательных скважин, а также создание в пласте гелевых экранов для перераспределения фильтрационных потоков. Эти мероприятия проводятся, как правило, на месторождениях, находящихся на поздней стадии разработки, направлены на повышение коэффициента нефтеизвлечения, приводят к снижению обводненности добываемой продукции [3–9].

Гель-технологии находят применение и в других областях народного хозяйства. Так, разрабатываются составы для укрепления плотин, ликвидации прорывов пара в шахты при добыче полезных ископаемых. Предложены технологии использования криотропных гелей для укрепления многолетнемерзлых грунтов при строительстве дорог и объектов магистральных трубопроводов в условиях Арктики [10], при производстве твердых топливных брикетов [11, 12].

Используемые в нефтедобыче для перераспределения фильтрационных потоков гелеобразующие составы (ГОС) в поверхностных условиях являются маловязкими ньютоновскими жидкостями и теряют текучесть после закачки в

пласт. По составу ГОС делятся на неорганические и полимерные, по механизму действия – на бинарные (образуют гель при смешении компонентов), термотропные (образуют гель при изменении температуры) и смешанного типа.

Превращение жидкости в нетекучее твердообразное тело отслеживается, как правило, путем реологических измерений. При этом в ротационном режиме движения пробного тела возможно разрушение формирующейся структуры, при использовании вибрационных вискозиметров, либо реометров, работающих в режиме осцилляции структура формирующегося геля не разрушается [13–16].

В настоящей работе представлены результаты реокинетических измерений разработанной в ИХН СО РАН композиции, в составе которой содержатся два гелеобразующих компонента – полимерный и неорганический. Эта композиция относится к ГОС смешанного типа, полимерный гель образуется при нагревании. Неорганическая составляющая начинает структурироваться сразу после смешения компонентов, с повышением температуры гелеобразование идет быстрее. Такое сочетание компонентов обеспечивает образование наноструктурированной системы “гель в геле” с улучшенными структурно-механическими свойствами [17]. Эксперименты проводили на реометре *HAAKE Viscotester IQ* с использованием системы коак-

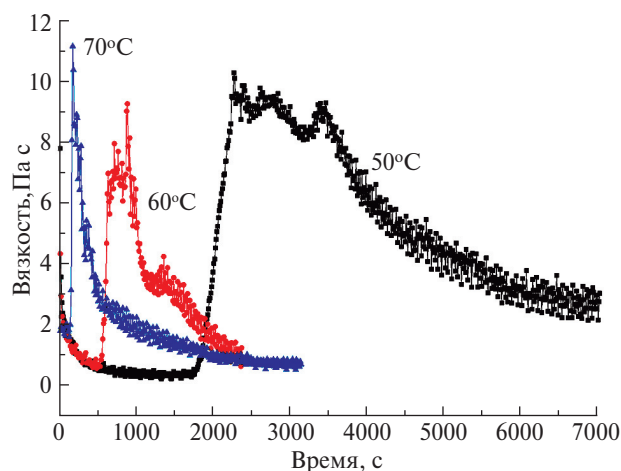


Рис. 1. Зависимости вязкости от времени, полученные в ротационном режиме при постоянной скорости сдвига (3 с^{-1}) при 50, 60 и 70°C .

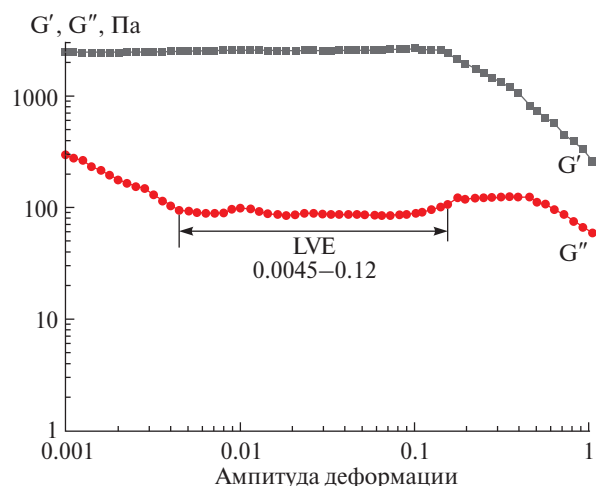


Рис. 2. Результаты амплитудного теста сформированного геля.

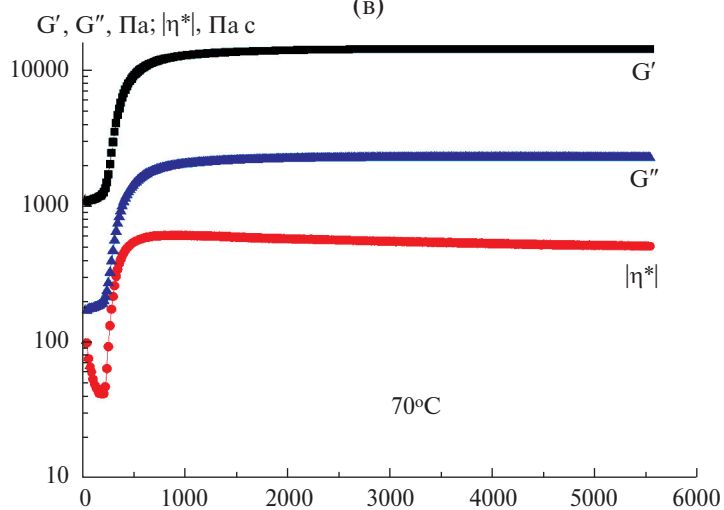
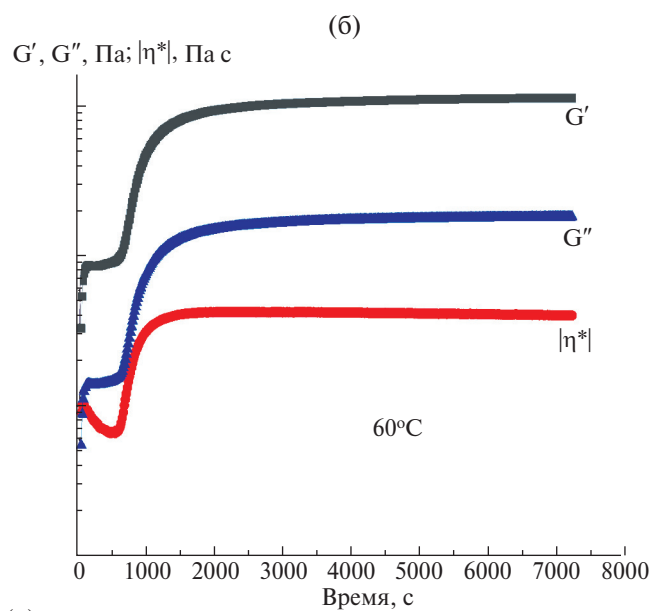
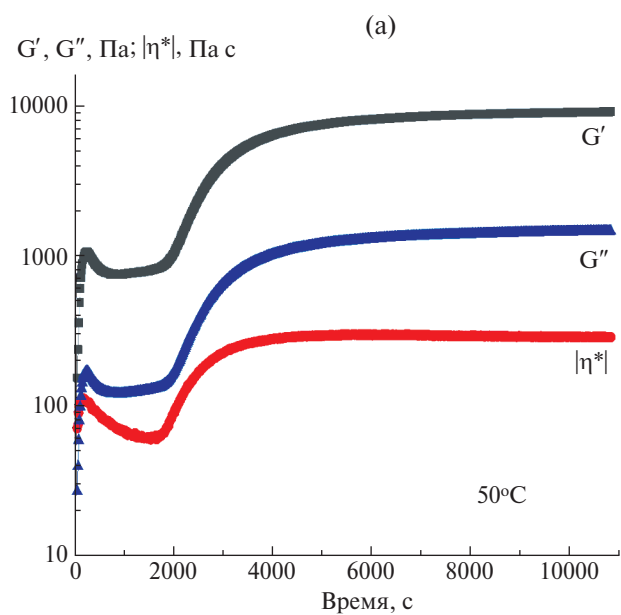


Рис. 3. Временные зависимости G' , G'' и модуля комплексной вязкости $|\eta^*|$, полученные в осцилляционном режиме при частоте 1 Гц, постоянном значении амплитуды деформации (0.01) при 50°C (а), 60°C (б) и 70°C (в).

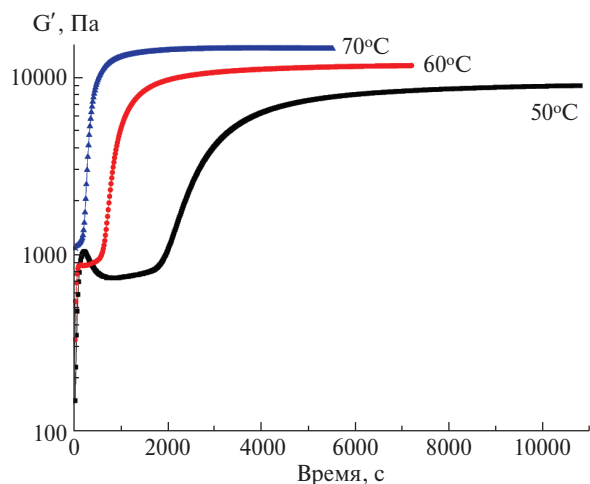


Рис. 4. Кинетика модуля упругости G' при 50, 60, 70°C.

сиальных цилиндров СС25; поддержание заданной температуры образца осуществлялось встроенным в измерительный блок элементом Пельтье.

На рис. 1 представлены зависимости вязкости от времени, полученные в ротационном режиме при постоянной скорости сдвига (3 с^{-1}) при 50, 60 и 70°C. Общий вид зависимостей для различных значений температуры идентичен, можно выделить несколько характерных участков: 1 – начальный участок, на котором происходит снижение вязкости, обусловленное прогревом образца от 23°C (температура приготовления раствора) до температуры эксперимента, 2 – участок практически не меняющейся вязкости (наиболее выражен для 70°C), 3 – резкий рост вязкости, связанный с началом в системе процесса образования геля, и 4 – квазипериодический полиэкстремальный фрагмент кривой, обусловленный разрушением формирующегося геля вращающимся цилиндром реометра. Время начала гелеобразования, определенное по резкому росту вязкости, при 70°C составляет 190 с, при 60°C – 550 с, при 50°C – 1900 с. С повышением температуры гель образуется быстрее, поскольку в исследуемой системе присутствует термотропный (полимерный) компонент. С другой стороны, скорость гелеобразования компонентов бинарной системы также увеличивается с ростом температуры, т.к. по мере прогрева раствора подвижность молекул повышается.

Для более полной характеристики кинетики процесса и свойств сформированного геля рассмотрим результаты, полученные в режиме осцилляции при частоте 1 Гц. Поскольку мерой разрушения структуры является величина деформации, удобно работать в режиме осцилляции с контролируемой деформацией, когда в результа-

те измерений определяется величина напряжения сдвига и угла смещения фаз.

На рис. 2 приведены результаты амплитудного теста. По горизонтальной оси отложена величина амплитуды деформации в долях от единицы (безразмерная величина), по вертикальной – значения модулей накопления и потерь (Па). По результатам амплитудного теста определен диапазон линейной вязкоупругости, как область значений амплитуды деформации, при которых графики модулей накопления и потерь параллельны оси абсцисс и составляет от 0.0045 до 0.12 (выделен на рис. 2). Для дальнейших экспериментов выбрано значение деформации 0.01.

На рис. 3 представлены временные зависимости модуля упругости G' , модуля потерь (вязкости) G'' и модуля комплексной вязкости $|\eta^*|$, зарегистрированные при постоянном значении амплитуды деформации $\gamma = 0.01$ для исследуемой композиции при 50, 60 и 70°C. Общий вид кривых с повышением температуры не изменяется, при этом время выхода модуля G' , а также G'' и модуля комплексной вязкости на максимум сокращается с ростом температуры, так как сокращается время гелеобразования, реакция в системе идет быстрее, а также увеличивается величина регистрируемых максимумов G' (а также G''), соответствующих левым горизонтальным участкам кривых. В рассматриваемом случае величины модулей G' и G'' с течением времени изменяются симбатно, для характеристики динамики гелеобразования и оценки структурно-механических свойств формирующегося геля достаточно рассмотреть характер изменения величины модуля упругости. Регистрируемые при частоте 1 Гц и величине деформации 0.01 зависимости модуля упругости G' (наряду с зависимостями G'' и комплексной вязкости), зафиксированные в режиме контроля деформации, могут быть использованы для оценки динамики реологических свойств образца, для оценки времени гелеобразования, для оценки прочности сформированной структуры.

На рис. 4 представлены зависимости, отражающие кинетику модуля упругости G' для исследуемого ГОС при 50, 60, 70°C. С повышением температуры сокращается время образования геля, а также повышается прочность сформированной структуры (о чем свидетельствует увеличение максимального значения модуля G'). Индукционный период, зарегистрированный для образца при 50°C, с 650 до 750 с по оси времени, практически полностью исчезает на зависимости, полученной для того же образца при 70°C. Промежуточный экстремум модуля упругости в представленном масштабе отчетливо виден

на кривой, соответствующей 50°C, отсутствует на зависимостях, полученных для более высоких температур. Время начала гелеобразования, определенное по резкому росту модуля упругости, при 70°C составляет 200 с, при 60°C – 570 с, при 50°C – 1920 с, эти значения близки к определенным ранее из анализа кривых рис. 1. С учетом погрешности графического метода определенные значения совпадают с независимо полученными результатами определения точки потери текучести визуальным методом по подвижности образца в пробирке. С повышением температуры максимальное значение модуля упругости сформировавшегося геля возрастает, и составляет 8750 Па для 50°C, 11 600 Па – для 60°C, и 14 700 Па – для 70°C. Увеличение G' с ростом температуры может быть связано с упрочнением термотропной составляющей геля.

Таким образом, для исследованного ГОС смешанного типа с двумя гелеобразующими агентами в ротационном режиме получены вязкостно-временные зависимости; в осцилляционном режиме по результатам амплитудного теста определен диапазон линейной вязкоупругости, а также получены временные зависимости модуля упругости G' , модуля потерь G'' и модуля комплексной вязкости $|\eta^*|$. Из анализа указанных реокинетических зависимостей и независимо визуальным методом определены точки гелеобразования при различных температурах. Охарактеризована кинетика процесса и прочность сформировавшейся структуры, определены максимальные значения модуля упругости и их зависимость от температуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Муслимов Р.Х.* Нефтеотдача – прошлое, настоящее, будущее. Казань: Изд-во “ФЭН”. 2012. 664 с.

2. *Romero-Zeron L.* Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – a Practical Overview. London: InTechOpen Limited. 2016. 200 p. <https://doi.org/10.5772/61394>
3. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А.* Успехи химии. 2007. Т. 76. № 10. С. 1034.
4. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 3. С. 261–277. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180303>
5. *Муслимов Р.Х.* Повышение нефтеотдачи пластов – приоритетное направление развития нефтяной отрасли современной России. Нефть. Газ. Новации. 2013. № 4 (171). С. 63.
6. *Рузин Л.М., Морозюк О.А., Дуркин С.М.* // Нефтяное хозяйство. 2013. № 8. С. 51.
7. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В.* // Георесурсы. 2019. № 21 (4). С. 103. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.103-113>
8. *Кувшинов И.В., Кувшинов В.А., Алтунина Л.К.* // Нефтяное хозяйство. 2017. № 1. С. 44.
9. *Alvarado V., Manrique E.* // Energies. 2010. V. 3. № 9. P. 1529–1575. <https://doi.org/10.3390/en3091529>
10. *Алтунина Л.К., Бурков В.П., Бурков П.В., Дудников В.Ю., Осадчая Г.Г., Овсянникова В.С., Фуфаева М.С.* // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2020. Т. 10. № 2. С. 173. <https://doi.org/10.28999/2541-9595-2020-10-2-173-185>
11. *Фуфаева М.С., Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Буяков А.С.* // ХТТ. 2021. № 3. С. 24. <https://doi.org/10.31857/S0023117721030063>
12. *Фуфаева М.С., Манжай В.Н.* // ХТТ. 2023. № 2–3. С. 5. <https://doi.org/10.31857/S0023117723020032>
13. *Колешко В.М., Сунка В.Я., Польшкова Е.В., Крупская Е.В.* Проектирование интеллектуальных сенсорных систем измерения вязкости. Минск: изд-во БНТУ. 2010. 81 с.
14. *Крутин В.Н.* Колебательные реометры. М.: Машиностроение. 1985. 160 с.
15. *Малкин А.Я.* Основы реологии. СПб.: ЦОП “Профессия”. 2018. 336 с.
16. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. М.: Колосс. 2003. 311 с.
17. *Чернова У.В., Козлов В.В., Алтунина Л.К., Стасьева Л.А., Кувшинов В.А., Шолитодов М.Р.* Низкотемпературные композиции с двумя гелеобразующими компонентами для ограничения водопритока и увеличения нефтеотдачи // Материалы, технологии и техника для освоения Арктики и Сибири: сб. тез. III Междунар. конф. 25–28 сентября 2019 г. Томск: Томск: Изд-во ТГУ, 2019. С. 47.

Change in the Rheological Characteristic Compositions with Two Gel-Forming Components

I. S. Kozhevnikov*, A. V. Bogoslovskii**

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e-mail: www.tsu@gmail.com*

***e-mail: bav@ipc.tsc.ru*

The results of rheological measurements of a composition with two gelling components obtained in rotational mode and oscillation mode at different temperatures are presented. The kinetics of the gel formation process was characterized and the strength of the formed structure was assessed. The gelation points and elastic modulus values of the gel were determined.

Keywords: *gel-forming composition, oscillation mode, elastic modulus, rheokinetics, gelation point*

УДК 662.7:662.811

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КРИОГЕЛЕЙ

© 2024 г. М. С. Фуфаева*, В. Н. Манжай**

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: maria81@ipc.tsc.ru

**e-mail: mang@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Исследованы образцы криогелей на основе водных растворов поливинилового спирта разной молекулярной массы от 25×10^3 до 60×10^3 . Установлено, что с увеличением молекулярной массы полимера предел прочности сухих брикетов возрастает от 1.2 до 3.7 МПа. Полученные брикеты могут быть использованы, например, в качестве полноценного топлива для бытовых и производственных целей.

Ключевые слова: криогель, поливиниловый спирт, предел прочности, уголь, брикеты

DOI: 10.31857/S0023117724020141 EDN: OLKWRG

В настоящее время растет спрос на экологически безопасные углеродсодержащие материалы, в связи с этим перед учеными ставятся новые задачи. Для связывания углеродных мелкодисперсных веществ и получения полноценного горючего материала могут применяться криогели на основе водного раствора поливинилового спирта (ПВС). Криогели – гетерофазные макropористые полимерные материалы, образующиеся в результате криогенной обработки (т.е. замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания) водных растворов ПВС [1, 2]. Промышленно выпускают ПВС с разными характеристиками, например, молекулярная масса и степенью гидролиза. Для формирования прочных углеродсодержащих криогелей необходима информация о влиянии молекулярной массы и степени гидролиза ПВС на свойства криогелей.

Цель работы: выявить влияние молекулярной массы ПВС на физико-химические свойства углеродсодержащих материалов.

В настоящей работе мы использовали четыре образца ПВС со степенью гидролиза 99%, имеющих молекулярную массу в интервале от 25×10^3 до 60×10^3 ($M_1 = 25 \times 10^3$; $M_2 = 46 \times 10^3$; $M_3 = 54 \times 10^3$ и $M_4 = 59 \times 10^3$) и 1 образец со степенью гидролиза 88% и молекулярной массой $M_5 = 25 \times 10^3$.

Для прогнозирования физико-механических свойств криогелей необходима информация

о реологических свойствах исходных водных растворов поливинилового спирта. На рис. 1 приведены зависимости динамической вязкости (η) полимерных растворов разных молекулярных масс от скорости сдвига, полученные на ротационном вискозиметре “Реотест. 2”. Следует отметить, что растворы высокомолекулярных образцов являются типичными неньютоновскими жидкостями, вязкость которых зависит от скорости сдвига и чем больше молекулярная масса полимера, тем выше вязкость раствора. Образец со степенью гидролиза 88% обладает очень низкой вязкостью.

Для формирования упругих образцов криогелей ПВС водные растворы различных концентраций 50, 70, 80 и 100 кг/м³ заливали в металлические ячейки цилиндрической формы высотой $h_0 = 3 \times 10^{-2}$ м и диаметром $d = 3 \times 10^{-2}$ м, замораживали и выдерживали в течение 24 часов при отрицательной температуре минус 20°C. Затем размораживали образцы при комнатной температуре плюс 20°C.

После цикла замораживания–оттаивания раствора ПВС со степенью гидролиза 88% криогель не получился. Для получения криогелей должно быть минимальное количество в полимере остаточных ацетатных групп (не более 2%). В образующихся криогелях связи между полимерными цепями имеют нековалентную природу. Межмолекулярные контакты в зонах

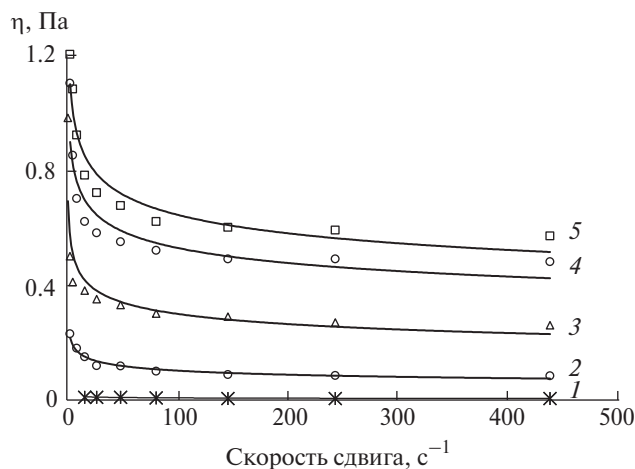


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости растворов ПВС ($C = 100 \text{ кг/м}^3$) от скорости сдвига при температуре 20°C , где молекулярная масса образцов полимеров: (1) 25 000 (степень гидролиза 88%); (2) 25 000; (3) 46 000; (4) 54 000; (5) 59 000.

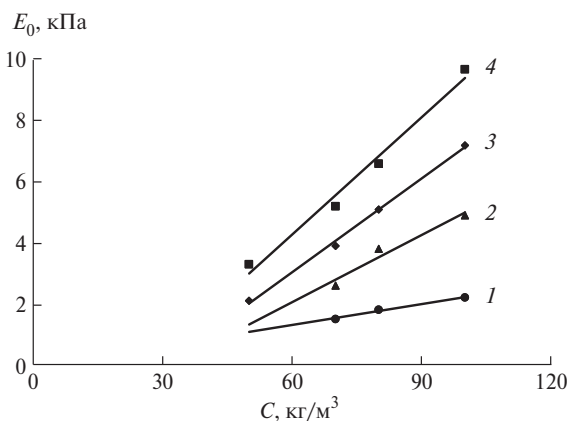


Рис. 3. Зависимость мгновенного модуля упругости криогелей, сформированных из образцов ПВС различной молекулярной массы, от концентрации полимера, при относительной деформации образцов ($\epsilon = 0.08$).

микрорекристалличности обеспечиваются множественными водородными связями между вторичными спиртовыми группами различных цепей. У недостаточно дезацитилированных образцов ПВС объемные ацетатные группы создают стерические препятствия, которые мешают образованию комплементарных контактов [3, 4].

Упругие свойства полученных криогелей оценивали мгновенным модулем упругости (E_0 , кПа), которые определяли на лабораторной установке (рис. 1, а), в основе которого лежит реологическая модель Максвелла (рис. 1, б) [5].

Для измерения упругих свойств на лабораторной установке (рис. 2), в которой реализуется деформация сжатия образцов на заданную величину (Δh), образец криогеля, с высотой (h_0), ставили на центр чашки весов, опускали шток микрометра на поверхность образца и обнуляли показания весов. Затем с помощью компьютерной программы “Тензометр ВВК” задавали начальную деформацию сжатия 0.08 ($\epsilon = (h_0 - h_1)/h_0$) и измеряли упругое напряжение (σ_0), мгновенно возникающее в материале. При появлении первых показаний весов автоматически начинался отсчет времени и велась запись соответствующих (убывающих) показаний весов (m_n). Затем по формуле Гука рассчитывали мгновенные модули упругости криогелей (E_0) [6]:

$$E_0 = \sigma_0 / \epsilon. \tag{1}$$

Далее рассчитывали напряжение (σ_0), возникающее в образце при заданной величине относительной деформации (ϵ):

$$\sigma_0 = \frac{mg}{S}, \tag{2}$$

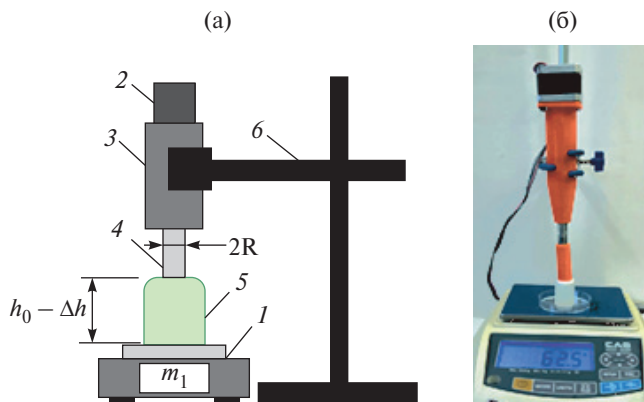


Рис. 2. Реологическая установка, сконструированные на основе модели Максвелла: (а) макет установки: (1) весы, (2) головка микрометра, (3) микрометр, (4) шток микрометра, (5) образец криогеля, (6) штатив; (б) лабораторная установка.

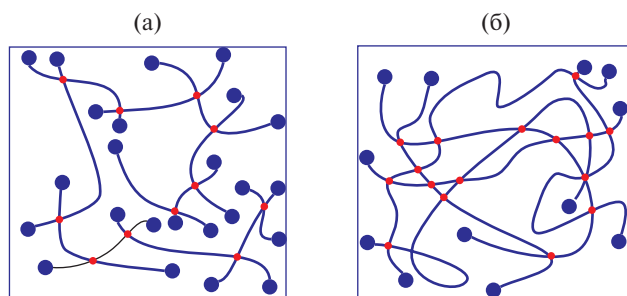


Рис. 4. Криогель: (а) микрофрагмент объема криогеля, полимерный каркас которого сформирован из низкомолекулярных образцов поливинилового спирта; (б) микрофрагмент объема криогеля, полимерный каркас которого сформирован из высокомолекулярных образцов ПВС.

Таблица 1. Прочность углеродсодержащих брикетов

Состав, кг/м ³ ММ	ПВС 10.5, уголь 980.5			
	25 × 10 ³	46 × 10 ³	54 × 10 ³	59 × 10 ³
Предел прочности на сжатие R, МПа	1.2	2.4	3.0	3.7

где m – масса; g – ускорение свободного падения, $S = \pi r^2$ – площадь торцевой поверхности штока микрометра.

Результаты лабораторных экспериментов при относительной деформации образцов криогелей ($\epsilon = 0.08$) и температуре 20°C представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что после цикла замораживания–оттаивания из концентрированных растворов полимеров ($C = 100$ кг/м³) с наиболее высокой молекулярной массой ($M = 59 \times 10^3$) образуются самые упругие криогели с максимальным значением мгновенного модуля упругости (E_0). Криогели из образцов ПВС с малыми молекулярными массами ($M_1 = 25 \times 10^3$ и $M_2 = 46 \times 10^3$) из растворов низкой концентрации полимера ($C = 50$ кг/м³) сформировать не удалось. Исследование температуры плавления показало, что для всех образцов криогелей она составляет примерно 70°C.

Эта закономерность свидетельствует, чем длиннее полимерные цепи и чем большее число макромолекул поливинилового спирта содержится в матрице криогеля, тем больше времени требуется для приближения системы к состоянию равновесия. Этот экспериментально наблюдаемый факт объясняется тем, что у более длинных и взаимно переплетенных полимерных цепей значительно больше межмолекулярных контактов между собой, поэтому для перестройки всего полимерного каркаса криогеля требуется значительно больший интервал времени (рис. 4, б). Макромолекулы с малыми молекулярными массами и короткими полимерными цепями (рис. 4, а) формируют менее прочный полимерный каркас, у которого модуль упругости (E) имеет невысокие значения (рис. 3). В ячейках криогелей между переплетенными цепями находится множество маленьких молекул растворителя (вода), суммарная масса которых в зависимости от концентрации исходного раствора полимера составляет 95–90% от массы всего криогеля.

Мелкодисперсные частицы угля, размер которых не более 5 мм, пропитывали водными растворами ПВС с разной молекулярной массой, провели цикл замораживания–оттаивания и получили криогели. Образцы сушили при

температуре 50°C до полного испарения воды, убыль которой контролировали гравиметрическим методом. Определяли предел прочности сухих образцов с помощью универсальной испытательной машины *Devotrans GP*, при постоянной скорости движения сжимающей пластины 0.1 мм/с (табл. 1).

Как и следует ожидать, прочность брикетов зависит от молекулярной массы ПВС. С увеличением молекулярной массы полимера значения предела прочности брикетов возрастают.

ВЫВОДЫ

Установлено, что характеристики ПВС влияют на свойства криогелей. Для формирования упругих криогелей необходимо выбирать ПВС со степенью гидролиза не ниже 98%. Молекулярная масса влияет на механические свойства углеродсодержащих материалов, поэтому для формирования прочных брикетов рекомендуется выбирать ПВС с высокими значениями молекулярной массы. Топливные брикеты, полученные методом криоструктурирования, не будут представлять угрозы для окружающей среды и иметь низкую себестоимость.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозинский В.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641. [Russian Chemical Reviews, 1998, vol. 67, no. 7, p. 651. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEN000399>].
2. Hassan C.M., Peppas N.A. // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 53. P. 37.
3. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 2. 868 с.
4. Николаев А.Ф., Орхименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
5. Малкин А.Я. Основы реологии. С-Пб: Профессия, 2018. С. 474.
6. Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Kashlach E.S. // Chinese J. Polym. Sci. 2023. V. 41. P. 442. <https://doi.org/10.1007/s10118-022-2889-8>

Effect of Characteristics of Polyvinyl Alcohol on the Physical and Chemical Properties of Carbon-Containing Cryogels

M. S. Fufaeva*, V. N. Manzhai**

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

**e-mail: maria81@ipc.tsc.ru*

***e-mail: mang@ipc.tsc.ru*

Samples of cryogels based on aqueous solutions of polyvinyl alcohol were investigated. The molecular weights of cryogel samples varied from 25×10^3 to 60×10^3 . It has been found out that the ultimate strength of dry briquettes increases from 1.2 to 3.7 MPa with an increase in the polymer molecular weight. The resulted briquettes can be used, for example, as a proper domestic or industrial fuel.

Keywords: *cryogel, polyvinyl alcohol, ultimate strength, coal, briquettes*

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГЭР

© 2024 г. В. В. Козлов*, М. Р. Шолидодов**, Л. К. Алтунина***, А. Р. Сайденцаль****,
Л. А. Стасьева*****, Р. Н. Мустафин*****, Е. А. Шалева*****

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

*e-mail: kozlov_vv2004@mail.ru

**e-mail: sholidodov93@inbox.ru

***e-mail: alk@ipc.tsc.ru

****e-mail: saydentsal_ar@mail.ru

*****e-mail: lkhn304@ipc.tsc.ru

*****e-mail: rustam@ipc.tsc.ru

*****e-mail: vshalea43@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Представлены результаты лабораторных испытаний кислотной нефтевытесняющей композиции на основе ГЭР. Установлена растворяющая способность композиции по отношению к породе карбонатного коллектора; исследована коррозионная активность по отношению к стали Ст3. Фильтрационными испытаниями доказана высокая нефтевытесняющая эффективность композиции, обусловленная выравниванием фильтрационных потоков, увеличением охвата пласта и высокой нефтевытесняющей способностью.

Ключевые слова: *глубокие эвтектические растворители, увеличение нефтеотдачи, коэффициент нефтевытеснения, нефтевытесняющая композиция, растворимость, коррозия*

DOI: 10.31857/S0023117724020156 EDN: OLICQU

Вовлечение в разработку нефтяных месторождений северных регионов и Арктики ставит перед разработчиками технологий по добыче и увеличению нефтеотдачи серьезные задачи. Низкая среднегодовая температура и отдаленность от развитой инфраструктуры диктуют особые жесткие требования по применимости и логистике физико-химических технологий увеличения нефтеотдачи, а хрупкость природы Крайнего севера – повышенные требования по экологической безопасности.

В последнее время в научной литературе все чаще появляется информация об использовании перспективного класса соединений – глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) [1–4]. ГЭР образуются путем самоассоциации или комплексобразования донора и акцептора водородных связей [5–7]. Важным преимуществом ГЭР (смеси донора и акцептора в определенном мольном соотношении) является более низкая температура плавления, по сравнению с температурой плавления отдельных компонентов. Использование химических композиций для увеличения нефтеотдачи, приготовленных на основе таких соеди-

нений, может позволить решить часть проблем, связанных с их транспортировкой и применимостью. Кроме того, ГЭР и продукты их распада представляют собой экологически безопасные вещества, не представляющие угрозы для окружающей среды. ГЭР часто относят к реагентам “зеленой химии”. Поэтому, с точки зрения нагрузки на экологию и снижения рисков возникновения загрязнений, химические составы на основе ГЭР имеют огромное преимущество.

В Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН) для увеличения нефтеотдачи тяжелых и высоковязких нефтей разработана кислотная нефтевытесняющая композиция на основе ГЭР (борная кислота, глицерин, карбамид и ПАВ) [8–12]. Достоинством разработанной композиции является ее комплексное воздействие на породу пласта и пластовые флюиды, обуславливающее ее высокую эффективность.

В настоящей работе представлены результаты исследования растворяющей и нефтевытесняющей способности и оценки коррозионной агрессивности композиции на основе ГЭР.

Таблица 1. Характеристики моделей неоднородного пласта

№ модели	№ колонки	Газопроницаемость колонки, мкм ²	Отношение проницаемостей моделей	Поровый объем, см ³	Начальная нефтенасыщенность, %
1	1	1.561	2.06:1	37.4	63.0
	2	0.757		35.7	64.4
2	1	1.864	3.64:1	51.4	68.1
	2	0.510		50.2	77.7

Таблица 2. Физико-химические характеристики кислотной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР

Вязкость, мПа·с	Плотность, г/см ³	Значения водородного показателя pH
12.80	1.187	2.20

Определение значений вязкости, плотности и водородного показателя pH проводилось стандартными методами на вибрационном вискозиметре, плотномере и pH-метре.

Исследования растворяющей способности композиции по отношению к породе проводились по методике, описанной в [13].

Определение коррозионной активности кислотной композиции проводили с использованием индикатора коррозии для мониторинга коррозионной агрессивности нефтепромысловых сред с накопителем информации и компенсатором омического сопротивления “МОНИКОР-2М”.

Лабораторные исследования нефтewытесняющей способности композиции проводили на установке для изучения фильтрационных характеристик применительно к условиям месторождения тяжелой высоковязкой нефти пермокарбонной залежи Усинского месторождения. Установка, состоящая из двух колонок объемом 125 см³ (кернадержателей), заполненных дезинтегрированным керновым материалом и имеющих различную газовую проницаемость, позволяет моделировать неоднородность пласта.

Для экспериментов было подготовлено две модели неоднородного пласта, состоящие из двух колонок каждая. Каждую колонку заполняли дезинтегрированным карбонатным керновым материалом и определяли значения газовой проницаемости по методике (ГОСТ 23409.6-78). Затем колонки последовательно насыщали моделями пластовой воды и пластовой нефти (термостабилизированная нефть с добавлением 30 мас. % керосина) Усинского месторождения (табл. 1).

Исследование процесса нефтewытеснения с применением композиции проводили в условиях, моделирующих естественный режим разработки при температуре 20–23°С, а также

Таблица 3. Скорость растворения и растворимость карбонатной породы в жидкой товарной форме и рабочем растворе кислотной композиции на основе ГЭР при 25°С

Параметр	Кислотная композиция	Соляная кислота 12%
Время реакции, ч	24	24
Скорость растворения породы, г/ч	0.0050	0.0411
Растворимость породы, %	11.8	98.3

позднюю стадию разработки в режиме доотмыва нефти при паротепловом воздействии (150°С).

Фильтрационные исследования влияния кислотных композиций на процесс вытеснения нефти проводили следующим образом. Сначала осуществляли вытеснение нефти водой до полной обводненности продукции из обеих колонок при заданной температуре. Каждые 5–15 минут замеряли температуру, значения давления на входе и выходе из колонок, объемы вытесненной нефти и воды из каждой колонки. После вытеснения нефти водой одновременно в обе колонки закачивали оторочку нефтewытесняющей композиции, продвигали на заданное расстояние водой и термостатировали определенное время. Затем продолжали нагнетание воды. Измерение указанных выше параметров: температуры, давления на входе и выходе, объемов вытесненной нефти и воды из каждой колонки – производили постоянно, каждые 5–15 мин.

По полученным данным рассчитывали градиент давления $Grad P$, МПа/м, скорость фильтрации V , м/сут, подвижность жидкостей k/μ , мкм²/(мПа·с) и коэффициент вытеснения нефти водой $K_{в}$, %.

В табл. 1 представлены характеристики подготовленных моделей неоднородного пласта Усинского месторождения.

Отношение проницаемостей колонок внутри моделей составляло 2.06 : 1 и 3.64 : 1. Вязкость изовязкой модели нефти составляла 37.4 мПа/с. Начальная нефтенасыщенность колонок, составляющих модели пласта, составляла от 63.0 до 77.7%.

В табл. 2 представлены физико-химические характеристики кислотной нефтewытесняющей композиции на основе ГЭР.

Таблица 4. Изменение скорости растворения и растворимости карбонатной породы в кислотной композиции при 25°C во времени

Время, мин	30	60	120	1440
Скорость растворения породы, г/ч	0.059	0.122	0.056	0.005
Растворимость породы, мас. %	2.9	10.0	11.1	11.80

Измеренное значение вязкости нефтевытесняющей композиции составило 12.8 мПа с, что позволяет прогнозировать ее высокую вытесняющую способность (поршневое вытеснение) тяжелых вязких нефтей. Низкие значения водородного показателя в области 2.2 обеспечат эффективное взаимодействие композиции с породой карбонатного коллектора, что приведет к увеличению его проницаемости в призабойной зоне пласта и, соответственно, приемистости скважины.

Определение растворяющей способности кислотной нефтевытесняющей композиции по отношению к карбонатной породе коллектора. Важной особенностью комплексного воздействия кислотной нефтевытесняющей композиции на основе ГЭР является ее способность к взаимодействию с карбонатной породой или карбонатным цементом коллектора.

В первой серии экспериментов было проведено сравнительное исследование растворяющей способности кислотной нефтевытесняющей композиции и раствора соляной кислоты (12% HCl) по отношению к карбонатной породе коллектора (далее породы) Усинского месторождения. Оценка проводилась в течение 24 ч (табл. 3).

Результаты из табл. 3 показывают, что используемая для сравнения соляная кислота (традиционно применяемая для очистки призабойной

зоны пласта) растворила более 90 мас. % навески породы при видимой активной бурной реакции.

Однако использование агрессивных растворителей сопряжено с рисками возникновения осложнений при их использовании (выпадением в осадок асфальтенов, образованием высоковязких эмульсий и активным газовыделением с пенообразованием) и коррозией оборудования [14]. Применение более щадящих кислотных составов позволяет избежать указанных явлений за счет менее активного взаимодействия и пролонгированного действия.

Следующим этапом стало исследование изменения скорости растворения и растворимости карбонатной породы в кислотной композиции при 25°C во времени (табл. 4).

Из представленных результатов видно, что наибольшая скорость растворения породы наблюдается в первые часы взаимодействия с породой коллектора: количество растворенной за 2 ч карбонатной породы было сопоставимо с количеством породы, растворившейся за сутки. Это позволяет прогнозировать время необходимой обработки пласта.

Измерение скорости коррозии стали Ст3 в среде кислотной нефтевытесняющей композиции на основе ГЭР. Для изготовления промышленного оборудования используется в основном сталь 3 (Ст3), благодаря простому химическому составу, доступности, эксплуатационным характеристикам, физическим свойствам, поэтому внутренними регламентами нефтедобывающих компаний для тестирования кислотных составов определяется норма скорости растворения стали Ст3: 0.2 г/м² ч при 20°C; 10 г/м² ч при 60–80°C и 15 г/м² ч при 80–100°C. Данные нормы устанавливаются внутренними регламентами по тести-

Таблица 5. Скорость коррозии стали Ст3 в кислотной композиции и растворах неингибированной соляной кислоты

Исследуемый образец	Скорость коррозии, мм/г (показатель нормы)		
	при 20°C	при 70°C	при 90°C
Кислотная композиция	0.165 (0.2)	0.525 (10)	0.562 (15)
HCl (4% p-p)	0.689 (0.2)	–	–
HCl (12% p-p)	3.295 (0.2)	–	–

Таблица 6. Результаты исследования нефтевытесняющей способности композиции

№ модели	№ клонки	Газопроницаемость колонки, мкм ²	Отношение подвижностей (до закачки композиции/после закачки композиции)	Коэффициент нефтевытеснения			
				водой/водой и композиции, %	прирост за счет кислотной композиции		
					23°C	150°C	Сумм.
1	1	1.561	3.30:1/1:0.70	53.2/68.8	10.6	5	15.6
	2	0.757		50.1/63.7	7.8	5.8	13.6
2	1	1.864	1.55:1/1.35:1	49.5/51.8	1.1	1.1	2.2
	2	0.510		4.1/33.5	21.3	8.1	29.4

рованию кислотных составов таких компаний, как “Газпромнефть”, “ЛУКОЙЛ”, “ТНК-ВР” и др.

Для расчета скорости коррозии находили среднее арифметическое для четырех последних показаний прибора. Это связано с особенностью протекания процесса коррозии. Чем дольше идет эксперимент, тем более усредненное значение скорости коррозии получается.

В табл. 5 приведены полученные значения скорости коррозии стали Ст3 в кислотной композиции и растворах неингибированной соляной кислоты (для сравнения) при разных температурах. В скобках для сравнения указаны пороговые принятые нормы.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что показатели скорости коррозии для композиции не превышают значений, допустимых внутренними регламентами по тестированию кислотных составов при исследованных температурах.

Физическое моделирование процесса нефтевытеснения с использованием кислотной нефтевытесняющей композиции. Самой важной характеристикой нефтевытесняющих композиций является ее нефтевытесняющая способность. Подробное описание методики фильтрационных испытаний приведено в работе [15].

В табл. 6 представлены результаты исследования влияния кислотной нефтевытесняющей композиции на фильтрационные характеристики модели пласта пермокарбонатной залежи Усинского месторождения и коэффициент нефтевытеснения.

При фильтрации модели пластовой воды через модели пласта наблюдалось вытеснение нефти. Причем вытеснение, в соответствии с распределением фильтрационных потоков внутри моделей пласта, наблюдалось в большей степени из высокопроницаемых колонок 49.5–53.2%. Низкопроницаемые колонки были вовлечены в разработку в меньшей степени, коэффициенты нефтевытеснения водой из них составили 4.1–50.1%.

В модели неоднородного пласта в том же направлении при 23°C были закачаны первые оторочки кислотной нефтевытесняющей композиции в объемах, равных 0.5 объема пор модели пласта. Модели пласта с закачанными оторочками композиции выдерживали при температуре 23°C в течение суток. После чего возобновили нагнетание модели пластовой воды. Обработка моделей пласта композицией и последующая фильтрация воды привели к изменению фильтрационных характеристик пласта и дополнитель-

ному нефтевытеснению как из высокопроницаемых колонок, от 1.1 до 10.6%, так и из колонок с меньшей проницаемостью, от 7.8 до 21.3%.

Для моделирования нефтевытеснения на поздней стадии разработки модели пласта нагревали до 150°C. Вытесняли нефть водой, потом закачивали оторочку композиции в объеме 0.5 объема пор модели пласта, выдерживали и возобновляли нагнетание воды. При этом наблюдалось нефтевытеснение. Прирост коэффициента нефтевытеснения при высоких температурах составил 5 и 1.1% для высокопроницаемых колонок и 5.8 и 8.1% – для колонок с меньшей проницаемостью.

Важно отметить, что в процессе эксперимента отношение подвижностей жидкости в колонках снизилось от 3.3 : 1 до 1 : 0.7 и от 1.55 : 1 до 1.35 : 1 для первой и второй модели пласта, соответственно, свидетельствуя о выравнивании фильтрационных потоков и увеличении охвата пласта заводнением.

Таким образом, в результате проведения экспериментов установлена высокая нефтевытесняющая способность кислотной композиции. В целом, по экспериментам из модели неоднородного пласта с помощью композиции было дополнительно вытеснено 2.2–29.4% нефти.

ВЫВОДЫ

Показано, что наибольшая скорость растворения кислотной нефтевытесняющей композицией на основе ГЭР породы карбонатного коллектора наблюдается в первые часы взаимодействия, однако реакция не является бурной и растянута во времени (является пролонгированной).

Кислотная нефтевытесняющая композиция обладает не высокой коррозионной активностью по отношению к стали Ст3 и соответствует требованиям, предъявляемым к кислотным составам и установленным внутренними регламентами ряда нефтяных компаний.

В результате лабораторных исследований моделей неоднородного пласта Усинского месторождения установлено, что закачка кислотных композиций приводит к выравниванию фильтрационных потоков жидкости в моделях пласта. Это позволяет повысить коэффициент нефтевытеснения и увеличить охвата пласта заводнением и паротепловым воздействием. Кислотные компоненты нефтевытесняющей композиции взаимодействуют с породой, что приводит к восстановлению или сохранению ее проницаемости, в результате будет увеличиваться или сохраняться приемистость скважин. Кроме того, происходит значительный

прирост коэффициента вытеснения нефти при естественном режиме разработки пласта и при моделировании теплового воздействия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР № 121031500048-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Al-Hajri R., Jibril B., Joshi S., Pracejus B.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015. V. 129. P. 130–136.
2. *Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Jibril, Al-Hajri R., Shuwa S.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015. V. 130. P. 6–15.
3. *Mohsenzadeh A., Al-Wahaibi Y., Al-Hajri R., Jibril B.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015. V. 133. P. 114–122.
4. *Mohamed K. Hadj-Kali, Khalid E. Al-khidir, Irfan Wazeer, Lahssen El-blidi, Sarwono Mulyono, Inas M. Al Nashef* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 487. 2015. P. 221–231.
5. *Al-Rujaibi O., Al-Wahaibi Y., Pourafshary P., Al-Hajri R.* // J. Petr. Sci. and Eng. 2016. V. 144. P. 66–75.
6. *Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11060–11082.
7. *Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K.* // Journal of the American Chemical Society 2004. V. 126 (29). P. 9142–9147.
8. *Abbott A.P., et al.* // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 6495–6501.
9. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 3. С. 261–277.
10. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В., Козлов В.В., Шолидодов М.Р.* // Сб. докл. III Междунар. научно-практ. конф., Пермь, 20–22 октября 2021 г. Сыктывкар: Коми респ. типография. 2021. С. 216–223. ISBN 978-5-7934-0999-5.
11. *Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V., Sholidodov M.R.* // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2509. P. 020015.
12. *Sholidodov M.R., Altunina L.K., Kozlov V.V., Kuvshinov V.A., Stas'eva L.A., Saidentsal A.R.* // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2023. V. 16 (3). P. 337–349.
13. *Черепанова Н.А.* Регламент по тестированию кислотных составов, применяемых в технологиях обработки скважин Н.А. Черепанова. Редакция 1. Когалым: КогалымНИПИнефть. 2013. 36 с.
14. *Давлетишина Л.Ф., Толстых Л.И., Михайлова П.С.* // Журнал территория “НЕФТЕГАЗ”. 2016. № 4. С 90.
15. *Sholidodov M.R., Kozlov V.V., Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stas'eva L.A.* // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2022. V. 15. №. 2. P. 186–196.
<https://doi.org/10.17516/1998-2836-0283>

Laboratory Tests of Oil Displacement Composition Based on Des

V. V. Kozlov*, M. R. Sholidodov, L. K. Altunina***, A. R. Seidentsal****, L. A. Stas'eva*****,
R. N. Mustafin*****, E. A. Shaleva*******

Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: kozlov_vv2004@mail.ru

**e-mail: sholidodov93@inbox.ru

***e-mail: alk@ipc.tsc.ru

****e-mail: saydentsal_ar@mail.ru

*****e-mail: lkhn304@ipc.tsc.ru

*****e-mail: rustam@ipc.tsc.ru

*****e-mail: vshalea43@gmail.com

The results of laboratory tests of an acidic oil-displacing composition based on DES are presented. The dissolving ability of the composition in relation to the carbonate reservoir rock has been established; Corrosion activity towards Cm3 steel was studied. Filtration tests have proven the high oil-displacing efficiency of the composition, due to the equalization of filtration flows, increased formation sweep and high oil-displacing ability.

Keywords: *deep eutectic solvents; increased oil recovery; oil displacement coefficient; oil-displacing composition; solubility; corrosion*