

ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ / APPLIED ECOLOGY

Оригинальная статья / Original article

УДК 622.276.52

DOI: 10/21285/2227-2925-2017-7-2-157-163

ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА НЕФТЕШЛАМОВ

© А.Д. Бадикова, Ф.Х. Кудашева, Р.А. Ялалова, А.В. Рулло, С.Р. Сахибгареев

Башкирский государственный университет,
Российская Федерация, Республика Башкортостан, 450076, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32.

Нефтяные шламы представляют собой сложную органическую смесь, состоящую из углеводородной и неуглеводородной частей. Изучен элементный состав нефтяных шламов нефтеперерабатывающего производства современными методами анализа – хроматография, ИК-спектроскопия и рентгенофлуоресцентная спектрометрия. В основном состав нефтяного остатка представлен углеводородной частью – порядка 80%, причем больше всего в них содержится смол (до 40%), парафино-нафтеновых (до 18%) и тяжелых ароматических углеводородов (до 16%). Результаты подтверждаются спектрами. В неуглеводородную часть нефтяного шлама входят гетероатомы (O, S, N), а также металлы (Al, Ca, Fe, Mg, K, Ba, Cu, Zn).

Ключевые слова: нефтяной шлам, функциональные группы, элементный состав, рентгенофлуоресцентный анализ, спектроскопия, хроматография.

Формат цитирования: Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Ялалова Р.А., Рулло А.В., Сахибгареев С.Р. Возможности спектральных методов анализа для изучения состава нефтешламов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, N 2. С. 157–163. DOI: 10/21285/2227-2925-2017-7-2-157-163

SPECTRAL METHODS OF ANALYSIS CAPABILITIES FOR INVESTIGATION OF OIL SLUDGES COMPOSITION

© A.D. Badikova, F.Kh. Kudasheva, R.A. Yalalova, A.V. Rullo, S.R. Sakhibgareev

Bashkir State University,
32, Zaki Validi St., Ufa, 450076, Russian Federation.

Oil sludge is a complex organic mixture of hydrocarbon and non-hydrocarbon parts. In present work the elemental composition of the oil refinery sludge was studied by the modern analysis methods – chromatography, infrared and X-ray fluorescence. The mixture of oil sludge mainly composed of hydrocarbon part (80%), gum (40%), paraffinic-naphthenic (18%) and heavy aromatic hydrocarbons (16%). The results were confirmed by the spectra. It was determined, that the part of non-hydrocarbon oil sludge includes heteroatoms (O, S, N), as well as metals (Al, Ca, Fe, Mg, K, Ba, Cu, Zn). X-ray fluorescence analysis method confirmed the results of the statistical processing.

Keywords: oil sludge, functional groups, elemental composition, X-ray fluorescence analysis, spectrum, chromatography

For citation: Badikova A.D., Kudasheva F.Kh., Yalalova R.A., Rullo A.V., Sakhibgareev S.R. Spectral methods of analysis capabilities for investigation of oil sludges composition *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol. 7, no. 2, pp. 157-163 (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-157-163

ВВЕДЕНИЕ

Проблема влияния предприятий нефтепереработки на состояние экосистемы в настоя-

щее время становится весьма острым вопросом. Наиболее опасными загрязнителями природной среды являются нефтешламы и

нефтяные остатки [1]. В зависимости от способа образования их разделяют на группы: грунтовые, придонные и резервуарного типа. Грунтовые нефтешламы образуются при проливе на грунт нефтепродуктов в аварийных ситуациях или в процессе производства. Во время хранения нефть расслаивается, и на дно резервуара оседают нефтяные осадки. А одной из причин образования нефтешламов и нефтяных остатков в резервуарах является физико-химическое взаимодействие нефтепродуктов с металлом резервуара, водой, кислородом и механическими примесями [2].

Нефтяные шламы представляют собой сложную неоднородную смесь, состоящую из углеводородной и неуглеводородной составляющих. Верхний слой нефтяного шлама представляет собой, как правило, обводненный нефтяной продукт, содержащий до 5% тонкодисперсных примесей и являющийся эмульсией воды в нефти. В регионах, где развита система нефтедобычи, таких как Башкортостан, Татарстан, Западная Сибирь и Оренбургская область, имеются районы загрязнения нефтяными шламами. Переработка нефтяных шламов в России практически сводится к отжигу его в виде мазута, а затем остатки сжигаются. Проблема еще заключается в том, что любая из имеющихся технологий переработки не предлагает полного замкнутого цикла и обязательно столкнется с проблемой утилизации переработанных отходов. Как было уже отмечено, нефтешламы представляют собой сложные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральной части (песок, глина и т.д.). Состав шламов может существенно различаться, так как зависит от типа и глубины перерабатываемого сырья, схем переработки, оборудования, типа коагулянта и др. В основном, шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем (по массе) 10–56% нефтепродуктов, 15–55% воды, 2–35% твердых примесей, поэтому они могут являться вторичным сырьем, которое может быть использовано в различных отраслях промышленности. Большой разброс в составе и свойствах потенциального нефтешламового сырья требует тщательного исследования [3].

Поскольку любой шлам образуется в результате взаимодействия с конкретной по своим условиям окружающей средой и в течение определенного промежутка времени, одинаковых по составу и физико-химическим характеристикам шламов в природе не бывает.

Проблема утилизации и обезвреживания нефтешламов всегда остро стояла перед нефтедобывающими и нефтеперерабатывающими предприятиями [4].

Из-за сложного состава нефтяных шламов, очень трудно выделить из них какие-либо индивидуальные соединения.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке технологий вторичного использования нефтешламов и нефтяных остатков. Однако для разработки данных технологий большую роль играет химический состав, идентифицировать который достаточно сложно, в том числе выделить индивидуальные соединения [5].

В этой связи, целью работы явилось изучение состава смеси нефтяного шлама ИК-спектроскопией, рентгенофлуоресцентным спектральным методом анализа и жидкостно-адсорбционной хроматографией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований использовался образец нефтяного шлама нефтеперерабатывающего производства.

Групповой химический состав изучался методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на хроматографе «Градиент М» на стеклянных колонках $L=30$ см, $d=1,2-1,4$ мм, заполненных модифицированным силикагелем АСК с детектором по теплопроводности с использованием в качестве элюентов сложных смесей растворителей с градиентно-вытеснительным режимом подачи.

Исследование функциональных групп в составе нефтяного остатка методом ИК-спектроскопии осуществлялось по стандартной методике на однолучевом ИК-Фурье спектрометре FTIR-8400S фирмы SHIMADZU. Прибор оснащен быстросканирующим интерферометром типа Майкельсона со смежным углом в 30° с электромагнитным приводом и цифровой динамической юстировкой с герметизацией и контролем влажности. Спектральный диапазон – $780-3500$ см⁻¹. Идентификация спектров, качественный анализ и математическая обработка данных проводится с использованием программ «IRsolution». Высокая чувствительность и точность измерений обеспечивается применением керамического источника излучения высокой мощности. Интерпретация полученных спектров проводилась согласно диагностическим полосам поглощения.

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектральный метод анализа эле-

ментного состава осуществлялся на приборе EDX-800HS фирмы «Shimadzu» с программным обеспечением, с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВт, ток 20–1000 мкА) в вакууме, при варьировании коллиматора 1–5 мм и времени измерения 10–15 мин, использования каналов [Ti-U], [S-K], [C-Sc] и обозначении углеводородной матрицы [6, 7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно проведенным исследованиям нефтяного шлама нефтеперерабатывающего производства, представлен полный углеводородный и элементный состав такими методами анализа, как жидкостно-адсорбционная хроматография, ИК-спектроскопия и рентгенофлуоресцентная спектрометрия.

Метод жидкостно-адсорбционной хроматографии позволил разделить тяжелые нефтепродукты на 7 групп, результаты исследования представлены в табл. 1.

Количественный анализ осуществлен методом нормализации по площадям хроматографических пиков. Согласно результатам анализа, показано наибольшее содержание – смол практически до 40% масс., парафино-нафтеновых – до 18% масс. и тяжелых ароматических углеводородов – 16% масс. Следует отметить, что содержание смол I характеризует растворимые углеводороды в бензоле, а смолы II – растворимые в спирто-бензольной смеси. Содержание асфальтенов достигает до 5% масс., что потребует определенных подходов при переработке данного нефтяного остатка. Более детальное изучение углеводородного состава осуществлялось ИК-спектроскопией, согласно которой определены функциональные группы в составе экспериментального образца. Полученные ИК-спектры представляют собой зависимость поглощения (уменьшения энергии световой волны при ее распространении в веществе; Abs, безразмерная величина) образца от волнового числа (ν , см⁻¹) [8].

Результаты ИК-спектроскопического анализа нефтешлама подтверждаются спектром (рис.1).

Полученный спектр характеризуется следующими полосами поглощения: 800-850 см⁻¹ (CH₂ мостиковые связи, связывающие бензольные кольца); 1072-1274 см⁻¹ (SO₂-группы); 1122 см⁻¹ (ОН-группы); 1458 см⁻¹ (замещенное ароматическое кольцо); 1730-1618 см⁻¹ широкая неразрешенная полоса колебаний СО, СООН, сопряженных и несопряженных С=С связей. Валентные колебания метильных групп (CH₃) наблюдаются в виде двух полос поглощения при 2954 и 2854 см⁻¹. Первая – результат антисимметричного (as) валентного колебания, в котором связи С-Н метильной группы растягиваются. Вторая полоса обусловлена симметричными (s) валентными колебаниями (ν_s CH₃), когда все связи С-Н растягиваются или сжимаются в фазе. Валентные колебания метиленовых групп (CH₂) также наблюдаются в виде двух полос поглощения (2923 и 2854 см⁻¹), обусловленных антисимметричными (ν_{as} CH₂) и симметричными (ν_s CH₂) валентными колебаниями [8].

Следует отметить, что выявленные функциональные группы экспериментального образца соответствуют углеводородному составу, выявленному жидкостно-адсорбционной хроматографией.

Результаты определения элементного состава смеси нефтяного шлама методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (ЭДРФА) представлены в табл. 2.

Энергии фотона основных линий и краев поглощения по элементам в составе нефтяного остатка практически полностью соотносятся с известными значениями, характерных соответствующим элементам [9].

Результаты подтверждаются спектрами, согласно которым, основными элементами исследуемого образца являются С (углеводороды), которые следует отнести к органической

Таблица 1

Результаты определения группового химического состава нефтяного остатка методом жидкостно-адсорбционной хроматографии

Группы углеводородов	Содержание, % масс.
Парафино-нафтеновая	18,1
Легкая ароматика	10,4
Средняя ароматика	11,1
Тяжелая ароматика	16,2
Смолы I	16,5
Смолы II	22,4
Асфальтены	5,3

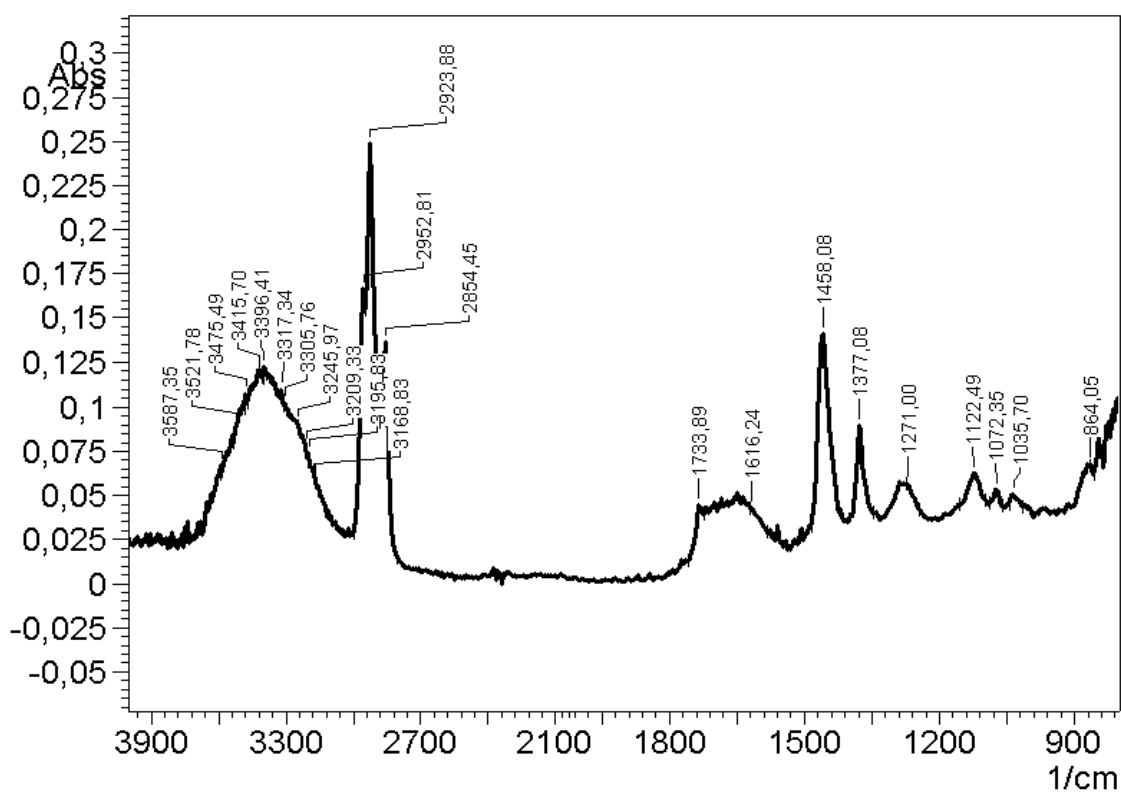


Рис. 1. ИК-спектр исследуемого образца

Таблица 2

Результаты определения элементного состава смеси нефтяного шлама
(результаты 10 экспериментов и статистической обработки)

Аналит	Содержание, % масс.	Энергии фотона основных линий и краев поглощения по элементам, кэВ			
		К-серия		L-серия	
		α	β	α	β
C	78,517 ± 10,519	–	–	–	–
Si	7,928 ± 3,949	1,74	–	–	–
Al	5,906 ± 2,752	1,48	–	–	–
Ca	2,919 ± 1,509	3,69	4,01	–	–
Fe	1,696 ± 0,747	6,40	7,04	–	–
S	1,449 ± 0,785	2,30	2,49	–	–
Mg	0,683 ± 0,354	1,25	–	–	–
K	0,360 ± 0,174	3,32	3,59	–	–
Ba	0,289 ± 0,196	–	–	4,48	4,84
Cu	0,107 ± 0,042	8,02	8,90	–	–
P	0,094 ± 0,027	2,02	–	–	–
Zn	0,014 ± 0,004	8,62	–	–	–
Sr	0,009 ± 0,000	14,10	–	–	–

[имп/с/мкА] S-K

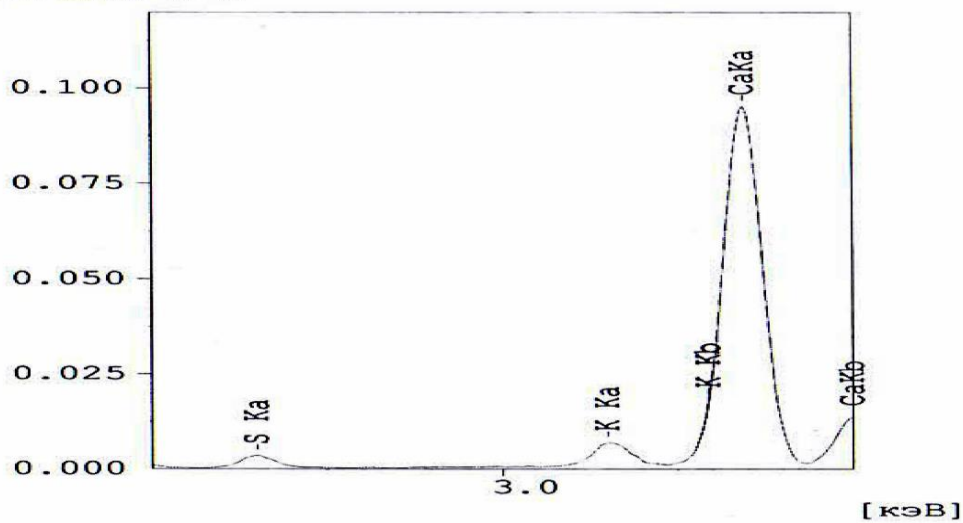


Рис. 2. Спектр аналитического канала [S-K]

[имп/с/мкА] Ti-U

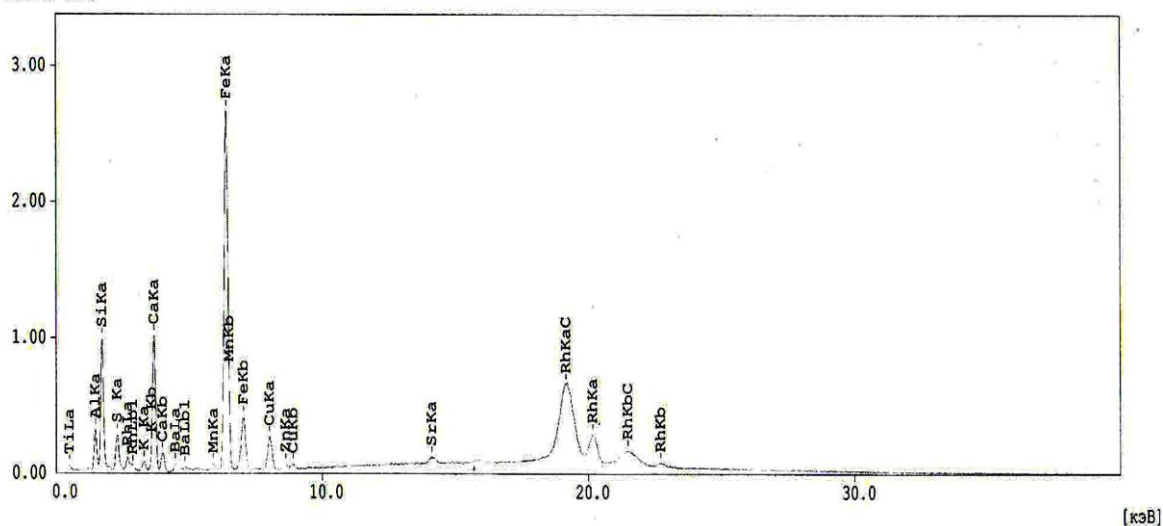


Рис. 3. Спектр аналитического канала [Ti-U]

[имп/с/мкА] C-Sc

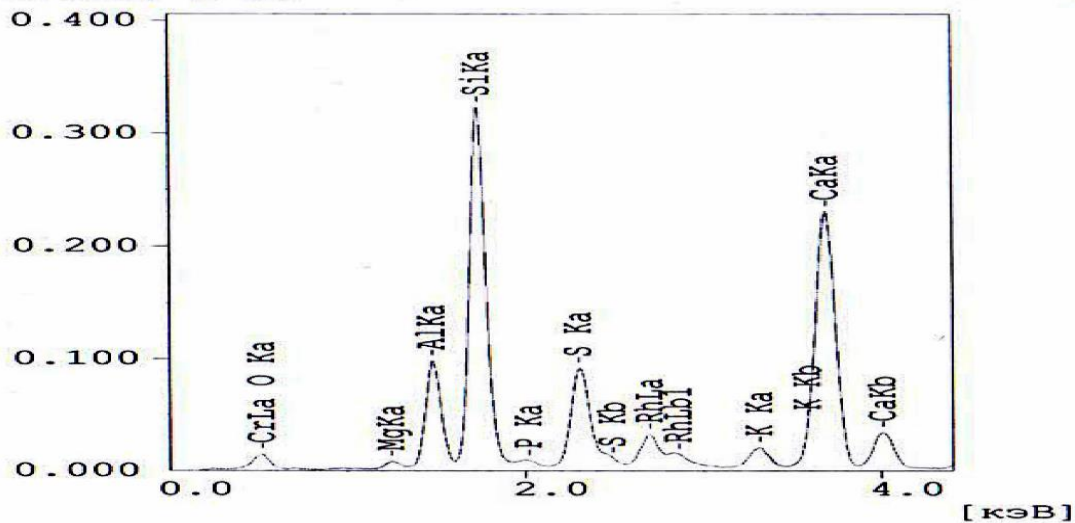


Рис. 4. Спектр аналитического канала [C-Sc]

составляющей образца, Si, Al, Ca, Fe, S – в незначительных количествах и примеси (рис. 2–4) [6]. Согласно спектрам, элементный состав смеси нефтяного шлама согласуется с табличными значениями энергий фотонов основных линий К-серии (α, β) и L-серии (α, β) [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучен состав смеси нефтяного шлама нефтеперерабатывающих производств жидкостно-адсорбционной хроматографией, ИК-спектроскопией и рентгенофлу-

оресцентной спектрометрией. В основном состав нефтяного остатка представлен углеводородной частью – порядка 80%, причем наибольшее содержание в них смол (до 40%), парафино-нафтеновых (до 18%), тяжелых ароматических углеводородов (до 16%).

В минеральном составе, исследованном методом ЭДРФА, наибольшим содержанием отличаются Si, Al, Ca, Fe. Содержание Si приблизительно 8%, Содержание S составляет примерно 1,5%, что может быть соотнесено к составу сульфоорганических соединений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Розенталь Д.А., Корнилова Л.А. Химический состав гудронов смолистых нефтей // Нефтехимия. 1984. Т. 24. N 3. С. 319–325.
2. Посадов И.А., Попов О.Г., Розенталь Д.А. [и др.] Химический состав остаточных фракций тимано-печерских нефтей // Нефтехимия. 1986. Т. 7, N 3. С. 293–303.
3. Пат. N 42823 РФ. МПК C10G7/00. Установка для переработки нефтяных шламов, образующихся в нефтеналивных железнодорожных цистернах при транспортировке нефти / Рабинович М.Д., Кожанов С.Л. Заявл. 22.06.2004; опубл. 20.12.2004.
4. Шпербер Д.Р. Разработка ресурсосберегающих технологий переработки нефтешлама. Краснодар, 2014. С. 23–25.
5. Владимиров В.С., Владимиров В.С., Корсун Д.С., Карпукhin И.А., Мойзис С.Е. Переработка и утилизация нефтешламов резервуарного типа. М.: Наука, 2005. 192 с.
6. Нурабаев Б.К. Исследование состава нефтешламов // Вестник КазНТУ им. К.И. Сатпаева. 2010. N 4 (80). С. 229–230.

7. Черных О.В., Пурьгин П.П., Котов С.В., Шаталаев И.Ф., Шарипова С.Х., Мадумарова З.Р. Исследование возможности получения дорожного битума путем окисления нефтешламов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. N 1 (2). С. 234–237.
8. Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 520 с.
9. Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Тептерева Г.А., Яхин А.Р., Мухаматдинова Л.Р., Ялалова Р.А., Якунова Н.А., Алехина И.Е. Возможности рентгенофлуоресцентного спектрального метода при определении элементного состава ядерного материала // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20, N 4. С. 1189–1192.
10. Бадикова А.Д., Лихарева А.В., Сафарьянова Э.Р. Определение элементного состава опытных образцов охристой руды: сб. материалов XXII междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: Наука, 2013. С. 200–202.

REFERENCES

1. Rozental' D.A., Kornilova L.A. The chemical composition of the tars, tarry oils. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry]. 1984, vol. 24, no. 3, pp. 319–325. (in Russian)
2. Posadov I.A., Popov O.G., Rozental' D.A. [et al.] The chemical composition of the residual fractions in the Timan-Pechora oil. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry]. 1986, vol. 7, no. 3, pp. 293–303. (in Russian)
3. Rabinovich M.D., Kozhanov S.L. *Installation for processing of oil sludge formed in the oil railway tanks for oil transportation*. Patent RF, no. 42823, 2004.
4. Shperber D.R. *Razrabotka resursosberegayushchikh tekhnologii pererabotki nefteshlama*. [Development of resource-saving technologies of processing of sludge]. Krasnodar, 2014, pp. 23–25.
5. Vladimirov V.S., Korsun D.S., Karpukhin I.A., Moizis S.E. *Pererabotka i utilizatsiya nefteshlamov rezervuarnogo tipa* [Processing and

- utilization of oil reservoir type sludge]. Moscow, Nauka Publ., 2005, 192 p.
6. Nurabaev B.K. The study of the composition of oil sludge. *Vestnik KazNTU imeni K.I. Satpayeva* [Bulletin of KazNTU named after K.I. Satpayev]. 2010, no. 4(80), pp. 229–230. (in Russian)
7. Chernykh O.V., Purygin P.P., Kotov S.V., Shatalaev I.F., Sharipova S.H., Madumarova Z.R. Study the possibility of obtaining bitumen by oxidation of sludge. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi Akademii Nauk* [Proceedings of the Samara scientific center RAS]. 2009, vol. 11, no. 1(2), pp. 234–237. (in Russian)
8. Silverstein R., Vebeter F., Kimlya D. *Spectrometric identification of organic compounds*. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2011, 520 p.
9. Badikova A.D., Kudasheva F.H., Tepтерева G.A., Yakhin A.R., Mukhamatdinova L.R., Yalalova R.A., Yakunova N.A., Alekhina I.E.

Features X-ray spectral method in determining the elemental composition of the core material. *Vestnik Bashkirskogo Universiteta* [Bulletin of the Bashkir University]. 2015, vol. 20, no. 4, pp. 1189–1192. (in Russian)

10. Badikova A.D., Likhareva A.V., Safar'yanova E.R. Opredelenie elementnogo

sostavaopytnykh obraztsov okhristoi rudy [Determination of the elemental composition of prototypes ocher ore]. *Sbornik materialov XXII mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Proc. XXII Int. Sci.-Pract. Conf.] Novosibirsk, Nauka Publ., 2013. pp. 200–202.

Критерии авторства

Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Ялалова Р.А., Рулло А.В., Сахибгареев С.Р. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Ялалова Р.А., Рулло А.В., Сахибгареев С.Р. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют от отсутствия конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ
Принадлежность к организации

Альбина Д. Бадикова
Башкирский государственный университет
Д.т.н., профессор, доцент
химического факультета
badikova_albina@mail.ru

Флорида Х. Кудашева,
Башкирский государственный университет
Д. х. н., профессор,
профессор-консультант
химического факультета
KudashevaFH@mail.ru

Регина А. Ялалова
Башкирский государственный университет
Аспирант
химический факультет
r121990@yandex.ru

Антон В. Рулло,
Башкирский государственный университет
Студент
rullo_anton@mail.ru

Самат Р. Сахибгареев,
Башкирский государственный университет
Студент,
samat.sax2014@yandex.ru

Поступила 5.10.2016

Contribution

Badikova A.D., Kudasheva F.Kh., Yalalova R.A., Rullo A.V., Sakhibgareev S.R. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Badikova A.D., Kudasheva F.Kh., Yalalova R.A., Rullo A.V., Sakhibgareev S.R. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHOR'S INDEX
Affiliation

Albina D. Badikova
Doctor of Engineering, Professor,
Associate Professor
Chemistry Department
badikova_albina@mail.ru

Florida Kh. Kudasheva
Bashkir State University
Doctor of Chemistry, Professor,
Professor-consultant.
Chemistry Department
KudashevaFH@mail.ru

Regina A. Yalalova
Bashkir State University
Postgraduate Student
Chemistry Department
r121990@yandex.ru

Anton V. Rullo,
Bashkir State University
Student
rullo_anton@mail.ru

Samat R. Sakhibgareev
Bashkir State University
Student
samat.sax2014@yandex.ru

Received 5.10.2016