



Научная статья

УДК 665.6/7:543.48

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-2-55-60

## ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В ИССЛЕДОВАНИИ НЕФТЕШЛАМОВ

Е. Л. Никитина, В. А. Смирнова, А. С. Данилова

Елена Леонидовна Никитина, канд. техн. наук, доцент; Валерия Александровна Смирнова, студент;  
Ангелина Сергеевна Данилова, инженер

Ярославский государственный технический университет, Ярославль  
nikitinael@ystu.ru, smirnova.lera-2010@yandex.ru, danilovaas@ystu.ru

---

**Ключевые слова:**

кек, трикантер,  
нефте содержащий отход,  
рентгенофлуоресцентная  
спектрометрия,  
спектральный анализ

**Аннотация.** Рассмотрена проблема утилизации и обезвреживания нефтешламов нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий, которые представляют собой сложную гетерогенную смесь, состоящую из высокомолекулярных соединений нефти, минеральных частиц различного состава и воды. Изучен элементный состав нефтяных шламов различных сроков хранения нефтеперерабатывающего производства современными методами анализа: ИК-спектроскопией и рентгенофлуоресцентной спектрометрией. Выяснено, что в основном составе нефтяного остатка, представленного углеводородной частью, содержатся парафино-нафтеновые и тяжелые ароматические углеводороды, а в неуглеводородной части – соединения Si, Al, Ca, Fe, S, Ba.

---

**Для цитирования:**

Никитина Е.Л., Смирнова В.А., Данилова А.С. Возможности спектральных методов анализа в исследовании нефтешламов // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 55-60.  
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5176/view>

### Введение

Российская Федерация является лидером в области добычи и переработки нефти. Нефтяные компании в России ежегодно производят 600 тысяч тонн нефтешлама, а общий объем их по всему миру составляет 6 миллионов тонн. На нефтедобывающие компании приходится более 1 млн т нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов; на нефтеперерабатывающие предприятия – 0,7 млн т; на нефтебазы – 0,3 млн т; другие источники (ж/д транспорт, аэропорты, морские порты) – 0,5 млн т [1-3]. Объекты по захоронению нефтесодержащих отходов занимают десятки гектаров территорий, выведенных из хозяйственного использования и характеризуются экологической, пожарной и санитарно-гигиенической опасностью. При попадании нефтешламов в почву происходят глубокие необратимые изменения физических, физико-химических и микробиологических свойств, приводящие к потере плодородия почв [4, 5]. Период восстановления почв, загрязненных нефтью, составляет от 2–15 лет.



Несмотря на значительное количество отходов, рациональные методы их переработки в нашей стране все еще слабо развиты. Чаще всего в России используются недорогие методы утилизации: сжигание и захоронение [6]. Одной из причин ограниченного использования перспективных технологий переработки нефтешламов является слабо изученный компонентный состав шламов, а также практическое отсутствие отдельного сбора нефтезагрязненных грунтов в зависимости от количества нефтепродуктов, что, в свою очередь, дает низкую эффективность принимаемых мер по их переработке. В конечном счете, предпочтение отдается тем технологиям, которые обеспечивают максимальную экономическую эффективность и минимальные затраты на переработку [7, 8]. Нефтешлам является наиболее опасным загрязнителем практически для всех компонентов природной среды – поверхностных и подземных вод, почвы, атмосферного воздуха.

### Основная часть

Состав нефтешламов очень разнообразен и представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из механических примесей, минерализованной воды и нефтепродуктов. Соотношение этих компонентов зависит от источника образования, условий и продолжительности хранения [9, 10]. Свойства нефтешламов, которые годами пролежали в шламонакопителях, существенно различаются. В процессе хранения из шламов испаряются легколетучие углеводороды, фракция жидкого мазута просачивается в почву и дополняется атмосферными осадками, механическими примесями и т.д. [11]. На тонну очищенной нефти приходится 7 кг нефтешлама, что приводит к большому скоплению последнего в земляных амбарах нефтеперерабатывающих заводов [12–14]. Целью работы является анализ нефтешламов различных сроков хранения, образующихся в процессе сепарации на ПАО «Славнефть-ЯНОС». Принцип работы установки сводится к отделению механических примесей от нефтепродуктов в трикантере методом техфазной сепарации. Нефтешламы с нефтепродуктами разделяются на три фазы: нефтепродукт, воду (фугат) и механические примеси (кек). Достоинствами установки являются уменьшение количества отходов и использование очищенной воды в технологическом цикле.

Состав минеральных компонентов шламов различных сроков хранения анализировали в золе, образующейся при сжигании кека при температуре 600 °С, на рентгенофлуоресцентном спектрофотометре EDX6000B с SDD-кремниевым детектором EDX Pocket Series. Установлено, что нефтешламы имеют в своем составе значительное количество минеральных компонентов, представленных соединениями кальция, кремния, железа, алюминия (табл. 1). По-видимому, целесообразным решением является использование шламов в качестве добавки к асфальтобетонным композициям.

Кислотность нефти и нефтепродуктов зависит от содержания в них нафтеновых, карбоновых и оксикарбоновых кислот и других соединений кислотного характера. Из перечисленных соединений нафтеновые кислоты играют доминирующую роль. Кислотность нефтешламов может быть обусловлена присутствием серной кислоты или ее производных (сульфокислот, эфиров серной кислоты).

**Таблица 1.** Физико-химические показатели нефтешлама различных сроков хранения

Наименование показателя	Нефтешлам ПАО «Славнефть-ЯНОС» длительного хранения	Нефтешлам ПАО «Славнефть-ЯНОС» текущей выработки
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1450±73	1382±63
Кислотное число, мг КОН/г	4,33±0,02	3,56±0,02
Массовая доля компонента, %:		
Вода	3,9±0,2	26,8±1,1
Органическая часть	54,6±0,5	27,2±0,09
Минеральная часть (в пересчете на оксиды кремния), % мас.:	41,47±2,3	46,1±2,6
оксид кальция	7,164±0,2	8,872±0,2
оксид железа	7,703±0,2	8,904±0,3
оксид алюминия	6,316±0,6	6,987±0,44
оксид меди	0,091±0,01	0,088±0,01
оксид цинка	0,514±0,13	0,571±0,11
оксид свинца	0,051±0,01	0,057±0,01
оксид магния	0,918±0,08	1,307±0,09
оксид молибдена	0,329±0,07	0,340±0,05
оксид фосфора	0,316±0,01	0,404±0,04
оксид серы	8,015±0,11	8,853±0,12
оксид калия	0,787±0,07	0,894±0,04
оксид титана	0,228±0,06	0,324±0,06
оксид ванадия	0,052±0,01	0,064±0,01
оксид бария	1,873±0,1	1,721±0,09

Анализ органической части нефтешламов проводили из экстрактов в хлороформе после испарения растворителя. Инфракрасные спектры экстрактов получены на ИК Фурье-спектрометре RX (Perkin Elmer) в интервале частот 500–4000 см<sup>-1</sup>. Установлено, что значительная доля органической части шлама представлена ароматическими нафтеновыми и парафиновыми соединениями (табл. 2).

**Таблица 2.** Содержание углеводородов в шламе различных сроков хранения

Наименование	Содержание углеводородов в нефтешламе, % мас.		
	ароматические	парафиновые	нафтеновые
Нефтешлам текущей выработки	5,19–5,7	29,13–35,83	58,98–65,68
Нефтешлам длительного хранения	12,96–16,92	18,4–22,36	60,72–64,68

Для определения процентного содержания углерода в ароматических, парафиновых и нафтеновых структурах нефтяных остатков первичного и вторичного происхождения шламов различных сроков хранения использовался спектрофотометрический метод. При исследовании нефтяных остатков выбраны две полосы поглощения: для определения углерода в ароматических структурах полоса – 1600 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям ароматических колец, а для определения углерода в парафиновых структурах полоса – 2850 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям СН-связей алифатических соединений. Поскольку тяжелые нефтяные остатки обладают высокой вязкостью, запись ИК-спектров производили в растворах. Для анализа парафиновой фракции использовали растворитель



четырёххлористый углерод с концентрацией 8 г/л в кювете толщиной 0,04 см, а для ароматической фракции использовался хлористый метилен с концентрацией 30 г/л в кювете с толщиной 0,1 см. Были сопоставлены коэффициенты в максимумах полос поглощения при 1600 и 2850  $\text{cm}^{-1}$  с содержанием углерода в ароматических и парафиновых структурах, рассчитанных по денсиметрическому методу.

В области 2850–2950  $\text{cm}^{-1}$  имеются сильные полосы поглощения, характерные для симметричных и ассиметричных валентных колебаний  $\text{CH}_2$ , а также полосы поглощения в области 1455 и 1380  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для деформационных колебаний  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -связей. Причем в шламе длительного хранения интенсивность полос поглощения значительно больше по сравнению с нефтешламом текущей выработки (рис. 1).

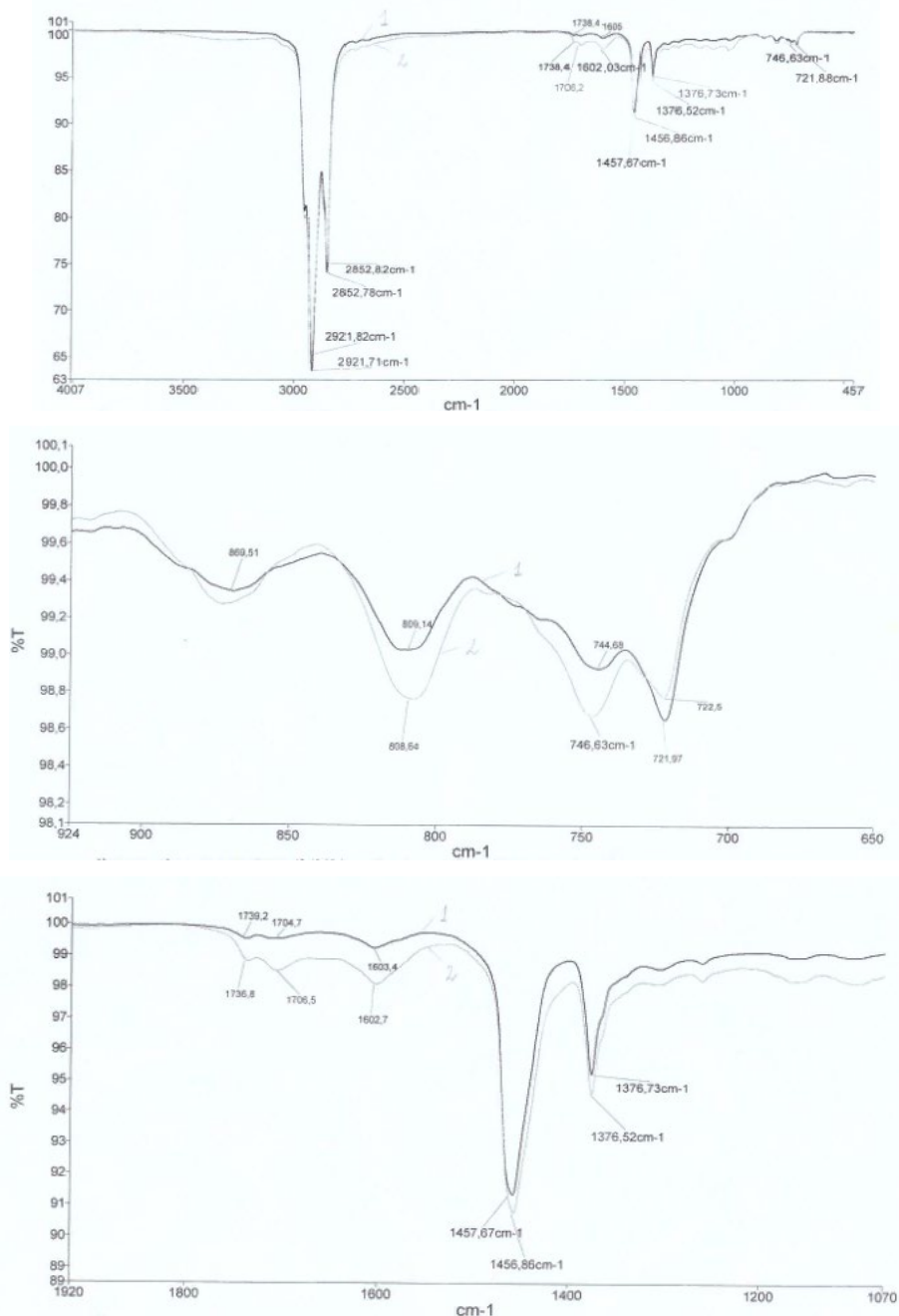


Рис. 1. ИК-спектр экстрактов нефтешламов: 1 - текущей выработки; 2 - длительного хранения



Доля ароматических фракций в нефтешламах текущей выработки незначительна, на что указывают колебания в ароматическом кольце при полосе 1600–1605  $\text{см}^{-1}$ . Наибольшая интенсивность полос поглощения в ароматическом кольце существенно выражена в экстракте из шлама длительного хранения, что согласуется с количественным расчетом и большей долей ароматических фракций в образцах шлама длительного хранения (см. табл. 2). Изомеризации подвержены шламы, как текущей выработки, так и длительного хранения, что обусловлено действием атмосферных факторов, о чем свидетельствуют следующие диапазоны частот: разветвление у четвертичного атома при полосе 746  $\text{см}^{-1}$ , один атом водорода, соответствующий полосе поглощения 870  $\text{см}^{-1}$  с изомерами при двойной связи  $(\text{CH}_2)_n \geq 5$ , а также 1,4-замещение в ароматическом кольце при полосе поглощения 809  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 1). Большая степень разветвленности парафиновых структур выражена в нефтеотходах длительного срока хранения, оцениваемая по интенсивности полос поглощения у четвертичного атома углерода 746,744  $\text{см}^{-1}$ . Компоненты нефтешлама под влиянием атмосферных факторов способны преобразовываться в другие соединения за счет процессов конденсации, полимеризации, изомеризации. Наличие большого количества парафинов свидетельствует о хороших антикоррозионных и гидроизоляционных свойствах нефтешламов, которые могут проявляться в материалах длительное время.

### **Выводы и рекомендации**

Таким образом, изучен состав нефтяных шламов разных сроков хранения, образующихся после трехфазной сепарации на нефтеперерабатывающем предприятии методами: ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Углеводородная часть нефтешламов представлена парафино-нафтеновыми углеводородами (более 80%), на долю ароматической составляющей приходится менее 15%. В состав минеральной части нефтешламов входят преимущественно соединения кремния, железа, кальция, алюминия, серы, бария. Значительное количество минеральных компонентов в совокупности с органическими компонентами в составе нефтешламов могут найти практическое применение в дорожном строительстве. Кроме того, эффективное обезвреживание нефтеотходов и ликвидация амбаров-накопителей по-прежнему остается актуальной задачей нефтехимических предприятий. С одной стороны, это связано с высокой устойчивостью нефтешламов к разрушению, особенностями их состава и свойств, которые постоянно меняются под воздействием погодных условий и процессов, протекающих в них [15-17]. С другой стороны, нефтеперерабатывающие предприятия при обращении с нефтеотходами должны минимизировать их количество, разрабатывать собственные экономически доступные и технически осуществимые технологии для вовлечения отходов в ресурсооборот.



## Список источников

1. Хуснутдинов И.Ш., Сафиулина А.Г., Заббаров Р.Р., Хуснутдинов С.И. Методы утилизации нефтяных шламов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58, № 10. С. 3–20.
2. Abdrakhmanov N., Abdrakhmanova K., Vorohobko V., Abdrakhmanova L., Basyirova A. Development of Implementation Chart for Non-Stationary Risks Minimization Management Technology Based on Information-Management Safety System // *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2017. No. 12. P. 7880–7888. DOI: 10.3923/jeasci.2017.7880.7888.
3. Семченкова Д.Н., Растоскуев В.В., Абдрахманов Н.Х., Колобов Н.С. Комплексная экспресс-оценка экологических рисков в промышленности // *Нефтяное хозяйство*. 2008. № 8. С. 104–105.
4. De Quadros P.D., Cerqueira V.S., Cazarolli J.C., Peralba R.M.C., Camargo F.A.O., Giongo A., Bento F.M. Oily sludge stimulates microbial activity and changes microbial structure in a landfarming soil // *Int. J. Biodeterior. Biodegrad.* 2016. Vol. 115. P. 90–101.
5. Koshlaf E., Ball A.S. Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments // *AIMS Microbiol.* 2017. Vol. 3, no. 1. P. 25–49.
6. Гронь В.А., Коростовенко В.В., Шахрай С.Г., Капличенко Н.М., Галайко А.В. Проблема образования, переработки и утилизации нефтешламов // *Успехи современного естествознания*. 2013. № 9. С. 159–162.
7. Афанасьев С.В., Волков Д.А., Трифонов К.И., Волков В.А. Физико-химические основы природных и антропогенных процессов в техносфере. Самара: Изд-во Сам. науч. центра РАН, 2019. 252 с.
8. Янковой Д.С., Ладыгин К.В., Стомпель С.И. Новая технология утилизации нефтешламов // *Экология производства*. 2014. № 9. С. 47–51.
9. Ivshina I.B., Kuyukina M.S., Krivoruchko A.V., Elkin A.A., Makarov S.O., Cunningham C.J., Peshkur T.A., Atlas R.M., Philp J.C. Oil spill problems and sustainable response strategies through new technologies // *Environ. Sci: Processes & Impacts*. 2015. Vol. 17, no. 7. P. 1201–1219.
10. Lapidus A.L., Gyulmaliev A.M., Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu., Guseynova S.N., Movsumzade E.M. Dependence of Reactivity on the Structural and Physicochemical Characteristics of Heavy Highly Viscous Oil Components // *Solid Fuel Chem.* 2019. No. 2. С. 23–29. DOI: 10.3103/S0361521919020083.
11. Xu Y., Zhou N.Y. Microbial remediation of aromatics-contaminated soil // *Front. Environ. Sci. Eng.* 2017. Vol. 11, no. 2. P. 1–9.
12. Ivshina I., Kostina L., Krivoruchko A., Kuyukina M., Peshkur T., Anderson P., Cunningham C. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil spiked with model mixtures of petroleum hydrocarbons and heterocycles using biosurfactants from *Rhodococcus ruber* IEGM 231 // *J. Hazard. Mat.* 2016. Vol. 312. P. 8–17.
13. Saikia N.J., Segupta P., Gogoi P.K., Borthakur P.C. Physico-chemical and cementations properties of sludge from oil field effluent treatment plant // *Cement Concrete Res.* 2001. Vol. 31. P. 1221–1225.
14. Morelli I.S., Vecchioli G.I., Del Panno M.T., Garre M.I., Costanza O.R., Paineira M.T. Assessment of the toxic potential of hydrocarbon containing sludges // *Environ. Pollut.* 1995. Vol. 89, no. 2. P. 131–135.
15. Smirnov M.B., Vanyukova N.A. Dependencies between the main structural-group parameters of the composition of oils of the Volga-Ural oil and gas basin according to <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR // *Neftekhimiya*. 2017. Vol. 57, no. 3. P. 269–277. DOI: 10.7868/S0028242117010130.
16. Orellana R., Cumsille A., Rojas C., Cabrera P., Seeger M., Cárdenas F., Stuardo C., González M. Assessing technical and economic feasibility of complete bioremediation for soils chronically polluted with petroleum hydrocarbons // *J. Bioremed. Biodegrad.* 2017. Vol. 8: 396. DOI: 10.4172/2155-6199.1000396.
17. Ubani O., Atagana H.I., Thantsha M.S. Biological degradation of oil sludge: A review of the current state of development // *African J. Biotechnol.* 2013. Vol. 12, no. 47. P. 6544–6567.

Поступила в редакцию 09.04.2024

Одобрена после рецензирования 30.05.2024

Принята к опубликованию 22.05.2024