

+50 °С. В нефти скв. № 118 образование осадка происходит даже при +70 °С.

Снижение температуры потока нефти приводит к увеличению доли дендритного типа кристаллизации ПУ и увеличению степени аморфности в структуре нефтяного осадка. Осадок, образующийся из нефти скв. № 118 при 60...70 °С, характеризуется повышенным содержанием высокомолеку-

лярных парафинов и незначительной концентрацией смолистых компонентов, малой растворимостью в органических растворителях. По физическим свойствам он отличается повышенной хрупкостью. Осадок, образующийся при 30...50 °С, содержит значительное количество смолистых компонентов и в большей мере растворим в органических растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазепа Б.А. Защита нефтепромышленного оборудования от парафиноотложений. – М.: Недра, 1972. – 177 с.
2. Мазепа Б.А. Парафинизация нефтесборных систем и промышленного оборудования. – М.: Наука, 1966. – 201 с.
3. Бабалян Г.А. Борьба с отложениями парафина. – М.: Недра, 1965. – 340 с.
4. Биккулов А.З., Валитова Е.В., Челпанова Е.В. Лимитирующие стадии процесса парафиноотложения // Матер. 4-й Междунар. конф. по химии нефти и газа. – Томск, 2000. – Т. 2. – С. 501–506.
5. Богомолов А.И. Абрютин Н.Н., Современные методы исследования нефтей. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
6. Жазыков К.Т., Тугунов П.И. Влияние некоторых факторов на интенсивность образования смолпарафиновых отложений // Нефтяное хозяйство. – 1985. – № 1. – С. 80–85.
7. Тронов В.П. Механизм образования смолпарафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1969. – 123 с.
8. Лесин В.И., Василенко В.И. Предупреждение АСПО в скважинах путем применения магнитных депарафинизаторов // Нефтепромышленное дело. – 1997. – № 4–5. – С. 34–35.

Поступила 26.01.2006 г.

УДК 662.73.012

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ И МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ

А.А. Иванов, Н.В. Юдина, Е.В. Мальцева, О.И. Ломовский*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Показано, что механическое воздействие на гуминовые кислоты приводит к изменению их состава, сопровождающееся снижением степени ароматичности и увеличением содержания кислородсодержащих фрагментов. Механообработка торфа в окислительных условиях максимально повышает эффективность экстрагирования водорастворимых компонентов и гуминовых кислот. Структурные параметры и функциональный состав молекул гуминовых кислот при обработке торфа в окислительно-восстановительных условиях изменяются в зависимости от условий.

Гуминовые кислоты (ГК) являются основными компонентами торфов по количеству и биологической активности и представляют собой высокомолекулярные полимерные соединения, малоподвижные и нерастворимые в воде [1, 2]. Решение фундаментальной задачи их исследования сводится к применению экстракционных, химических, физико-химических и ферментативных методов. Использование механохимических превращений в твердой фазе с целью разборки сложных макромолекул ГК является перспективным методом более глубокого их изучения [3, 4].

Фундаментальное исследование твердофазных механохимических превращений ГК обеспечит су-

щественные технологические преимущества процессам получения биологически активных веществ на основе исследуемых реакций.

Ранее были получены предварительные данные, свидетельствующие о возможности селективных механохимических реакций разложения макромолекул по определенным видам связей и получения препаратов из торфов с преимущественным содержанием веществ определенных классов — углеводов, фенолов, липидов, ГК [3, 5]. С помощью комплекса аналитических методов изучен состав и свойства ГК, полисахаридов, полифенолов и липидов из торфов, механоактивированных в присутствии щелочных и ферментативных реагентов.

Целью данной работы являлось исследование состава ГК торфа после их механообработки и при обработке торфа в окислительных и восстановительных условиях.

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования использовались верховой сосново-пушицевый торф высокой степени разложения (55 %) Бакчарского болота и низинный торф месторождения «Клюквенное» (Томская область).

Механохимическую обработку торфа и ГК проводили в планетарной мельнице АПФ-4 с дискретным режимом работы (разработка Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск). Ускорение воздействующих шаров из нержавеющей стали диаметром 10 мм составляло 200 м/с², время обработки – 2 мин при температуре 20 °С.

Органические соединения выделяли из торфа по классической комплексной схеме, описанной в работе Г.Л. Стадникова для растительного сырья [6]. Из исходных и обработанных образцов последовательно методом экстракции выделяли водорастворимые компоненты – полисахариды и полифенолы (*t*=95 °С), битумы (СН₂СI), ГК и фульвокислоты (0,1 н NaOH и 10 % HCl).

С целью выяснения влияния окислительных и восстановительных условий на механохимические превращения органических соединений проведена обработка торфа совместно с 0,5 % пероксодисульфата K₂S₂O₈ и 0,5 % Zn.

Элементный состав ГК и ФК определяли на анализаторе «Carlo Erba Strumentazione» модель 1106 (Италия).

С целью получения информации о содержании структурных фрагментов в ГК был использован метод ЯМР ¹³С-спектроскопии [7]. Регистрацию спектров осуществляли на радиоспектрометре ЯМР фирмы «Bruker» (Германия), имеющем рабочую частоту по углероду 125 МГц, с использованием методики Фурье-преобразования с накоплением. Время накопления изменялось от нескольких часов до суток. Исследуемые образцы ГК растворяли в 0,5 н дейтерированной щелочи. Для исключения ядерного эффекта Оверхаузера запись спектров ЯМР ¹³С проводилась с подавлением протонов в режиме INVGATE. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан. Спектры снимали с задержкой 4 с между импульсами. Кроме регистрации спектров ЯМР осуществляли их интегрирование, что позволило определить относительное содержание магнитных ядер углерода, принадлежащих к той или иной группе атомов.

Функциональный состав ГК анализировали методом ИК-спектроскопии. Регистрацию спектров ГК проводили на ИК-Фурье спектрометре «Nikolet 5700» с Raman модулем (корпорация «Thermo Electron», США) в таблетках с KBr при соотношении 1:300 соответственно в интервале значений частот

от 400 до 4000 см⁻¹ с компенсацией сигналов адсорбированной воды. Для количественной оценки интенсивности полос поглощения применен метод базовых линий и относительных оптических плотностей [8].

Результаты и обсуждение

С целью определения устойчивости фрагментов макромолекул ГК при механическом воздействии была проведена обработка ГК верхового сосново-пушицевого торфа.

В табл. 1–3 приведены результаты исследований по влиянию механообработки ГК на их состав. Данные элементного анализа (табл. 1) показывают, что после диспергирования ГК в механоактиваторе возрастают атомные отношения Н/С и О/С. Это свидетельствует о снижении степени ароматичности и увеличении кислородсодержащих фрагментов в молекуле ГК.

Таблица 1. Элементный состав ГК верхового сосново-пушицевого торфа

Образец ГК	Элементный состав, отн. %				Соотношение		
	С	Н	N	O	H/C	O/C	C/N
Исходный	55,6	5,6	2,9	35,8	1,22	0,48	22,4
Механообработанный	53,4	6,6	3,1	36,9	1,50	0,52	20,1

Таблица 2. Содержание атомов углерода в структурных фрагментах ГК верхового сосново-пушицевого торфа (по данным ЯМР ¹³С-спектроскопии)

Образец ГК	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах, отн. %							
	C=O 220...185 мд	C _{вин} 186...180 мд	COOH 180...160 мд	C _{ар} O 160...140 мд	C _{ар} 140...106 мд	C _{ар} O 106...58 мд	C _{ар} 54...0 мд	гфл/гфб*
Исходный	0,8	2,1	6,3	6,3	30,4	21,8	31,6	0,61
Механообработанный	2,1	1,5	8,2	9,5	24,1	33,6	20,8	1,23

* гфл/гфб – соотношение гидрофильных компонентов ГК к гидрофобным

По результатам анализа фрагментного состава ГК методом ЯМР ¹³С-спектроскопии (табл. 2) можно судить о существенном снижении степени ароматичности ГК после их механообработки. Это говорит о том, что химические превращения происходят не только в периферической части макромолекулы, но и в ароматическом каркасе. Отсутствие реагентов при механообработке ГК, обеспечивающих селективное протекание радикальных реакций, приводит к увеличению кислородсодержащих фрагментов. В них, по сравнению с исходными ГК, возросли в 2 раза соотношения кислородсодержащих алкильных фрагментов C_{ал}O к алкильным – C_{ал} и кислородсодержащих ароматических групп C_{ар}O к ароматическим атомам углерода C_{ар}. Увеличилось количество карбоксильных и карбонильных групп, но

снизилась доля хиноидных групп. Отношение суммы гидрофильных фрагментов ГК к сумме гидрофобных (гфл/гфб) повысилось в 2 раза, что может говорить об увеличении растворимости ГК [4, 7].

По результатам ИК-спектроскопии рассчитаны соотношения оптических плотностей полос поглощения, соответствующих гидрофильным и гидрофобным группам и фрагментам (табл. 3). Из данной таблицы 3 видно, что механообработка выделенных ГК снижает в макромолекулах общее содержание гидроксильных групп (D_{3400}/D_{2920}), фенольных гидроксильных (D_{1270}/D_{2920}) и ароматических фрагментов (D_{1610}/D_{2920}) [3, 8]. При этом возрастает доля углеводных структур (D_{1070}) и карбоксильных групп (D_{1700}).

Таблица 3. Соотношение оптических плотностей полос поглощения при различных длинах волн для ГК верхнего сосново-пушицевого торфа (по данным ИК-спектроскопии)

Образец ГК	Соотношение оптических плотностей				
	D_{3400}/D_{2920}	D_{1700}/D_{2920}	D_{1610}/D_{2920}	D_{1270}/D_{2920}	D_{1070}/D_{2920}
Исходный	1,64	1,45	1,67	1,32	0,77
Механообработанный	1,05	1,51	1,56	1,17	0,92

С целью изучения влияния окислительных и восстановительных условий на механохимические превращения торфа и изменение при этом состава ГК была проведена обработка низинного торфа в присутствии 0,5 % Zn и 0,5 % $K_2S_2O_8$.

Исследование влияния механического воздействия в различных условиях на групповой состав торфа подтвердило ранее установленный факт [3, 5], что механообработка повышает выход водорастворимых веществ – полисахаридов, полифенолов и ГК (рисунок). Максимальное количество водорастворимых компонентов и ГК выделено при обработке торфа в окислительных условиях (с 0,5 % $K_2S_2O_8$).

Особенностью восстановительных условий обработки торфа явилось значительное увеличение количества фульвокислот (ФК) (рисунок). При этом содержание водорастворимых веществ и ГК также повысилось, но в меньшей степени, чем в окислительных условиях.

По данным анализа фрагментного состава (табл. 4) отмечено снижение количества карбонильных и хиноидных фрагментов в ГК торфа, механообработанного с Zn, но, при этом, значительно увеличилась доля углеводных фрагментов и замещенных ароматических атомов углерода. Обработка же торфа в окислительных условиях – с $K_2S_2O_8$, незначительно повысила содержание СОО-групп, хиноидных фрагментов и кислородсодержащих фрагментов $C_{ал}O$. В макромолекулах ГК, выделенных из торфа обработанного в окислительных и восстановительных условиях, в 1,5...2 раза снизилось содержание $C_{ар}O$, что, в свою очередь, повлияло на снижение соотношения гидрофильных и гидрофобных компонентов.

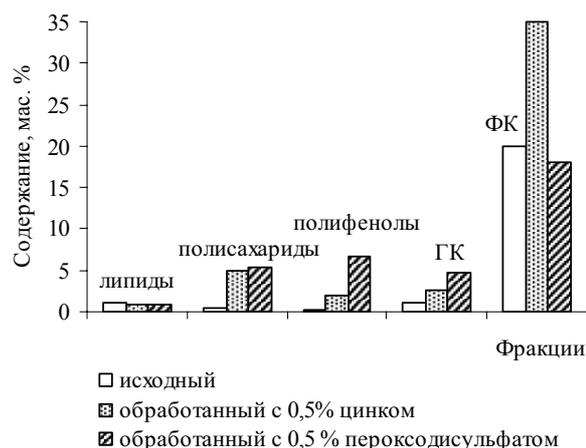


Рисунок. Изменение выходов липидов, полисахаридов, полифенолов, ГК и ФК торфа месторождения «Клюквенное» в зависимости от восстановительных и окислительных условий механообработки

Таблица 4. Содержание атомов углерода в структурных фрагментах ГК торфа месторождения «Клюквенное» (по данным ЯМР ^{13}C -спектроскопии)

Образцы торфа	Содержание атомов углерода в структурных фрагментах, отн. %						
	COO^- , CO , $C_{мин}$ 220...160 мд	$C_{ар}O$ 160...140 мд	$C_{ар}C,H$ 140...106 мд	$C_{ал}O$ 106...58 мд	CH_2O 58...54 мд	$C_{ал}$ 54...0 мд	гфл/гфб
Исходный	17,7	13,2	15,9	24,5	4,2	24,5	1,47
Обработанный без добавок	15,9	14,5	16,5	23,9	4,0	25,0	1,40
Обработанный с 0,5 % Zn	8,7	5,6	21,0	32,2	3,9	28,2	1,03
Обработанный с 0,5 % $K_2S_2O_8$	19,1	8,5	16,2	26,0	4,2	26,7	1,33

Анализ ИК-спектров макромолекул ГК, выделенных из торфа, позволил показать различия в их функциональном составе (табл. 5). Результаты расчета спектральных коэффициентов по отношению к оптической плотности полосы поглощения $C=C$ ароматического ядра (D_{1610}) свидетельствуют о повышении количества алкильных заместителей (D_{2920}), общего количества гидроксильных (D_{3390}), в том числе фенольных и спиртовых гидроксильных и карбоксильных групп (D_{1230}).

Следует отметить отличия в углеводных фрагментах ГК при обработке торфа в разных условиях: в восстановительных возрастает доля спиртовых групп $-OH$ (D_{1170}), в окислительных – $C-O$ полисахаридов (D_{1070}). Однако, большинство коэффициентов различаются между собой незначительно. Очевидно, макромолекулы ГК претерпевают не существенные изменения при механохимическом воздействии на торф.

Фульвиновые кислоты (ФК) – низкомолекулярная часть гуминовых веществ торфов [2]. Каче-

ственный состав функциональных групп ФК такой же, что и у ГК, но они отличаются от ГК пониженным содержанием углерода и соответственно более высоким содержанием кислорода (табл. 6).

Таблица 5. Соотношение оптических плотностей полос поглощения при различных длинах волн для ГК верхового торфа месторождения «Клюквенное» (по данным ИК-спектроскопии)

Образцы торфа	Соотношение оптических плотностей							
	D_{1070}/D_{1610}	D_{1170}/D_{1610}	D_{1230}/D_{1610}	D_{1515}/D_{1610}	D_{1720}/D_{1610}	D_{2850}/D_{1610}	D_{2920}/D_{1610}	D_{3390}/D_{1610}
Исходный	0,63	0,70	0,75	0,68	0,93	0,78	0,88	1,05
Обработанный без добавок	0,69	0,70	0,77	0,69	0,94	0,78	0,89	1,14
Обработанный с 0,5 % Zn	0,76	0,91	0,83	0,65	1,01	0,99	0,97	1,24
Обработанный с 0,5 % $K_2S_2O_8$	0,82	0,78	0,84	0,64	1,05	0,90	1,04	1,11

Таблица 6. Соотношение оптических плотностей полос поглощения при различных длинах волн для ФК верхового торфа месторождения «Клюквенное» (по данным ИК-спектроскопии)

Образцы торфа	Соотношение оптических плотностей					
	D_{1070}/D_{1610}	D_{1150}/D_{1610}	D_{1270}/D_{1610}	D_{1720}/D_{1610}	D_{2920}/D_{1610}	D_{3375}/D_{1610}
Обработанный с 0,5 % Zn	0,97	0,87	0,86	1,37	0,83	1,94
Обработанный с 0,5 % $K_2S_2O_8$	1,55	–	1,19	1,49	1,40	2,62

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. – М.: Недра, 1978. – 231 с.
2. Лиштван И.И. Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. – М.: Недра, 1989. – 304 с.
3. Иванов А.А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфов после механоактивации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2005. – 23 с.
4. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 73–77.

В целом, функциональный состав макромолекул ФК, выделенных из торфа при механообработке с Zn и $K_2S_2O_8$, различается сильнее, чем для ГК. Молекулы ФК, характеризующиеся меньшей молекулярной массой и долей ароматических фрагментов, в большей степени подвержены механодеструкции, чем молекулы ГК. В окислительных условиях возрастает количество углеводных СО-групп, алкильных и гидроксильных заместителей.

Выводы

1. Механическое воздействие на гуминовые кислоты приводит к частичной разборке сложной макромолекулы, сопровождающейся снижением степени ароматичности и увеличением содержания кислородсодержащих фрагментов. При этом в 2 раза повышается количество гидрофильных фрагментов и возрастает растворимость.
2. Механообработка низинного торфа в окислительных условиях максимально повышает эффективность экстрагирования водорастворимых компонентов – полифенольных и полисахаридных соединений и выход гуминовых кислот. Структурные параметры и функциональный состав молекул гуминовых кислот при обработке торфа в окислительно-восстановительных условиях претерпевают изменения в зависимости от условий, но эти изменения в большинстве случаев не существенны.
5. Юдина Н.В., Зверева А.В., Ломовский О.И. Механохимические превращения в торфах различных типов // Химия твердого топлива. – 2002. – № 5. – С. 3–10.
6. Стадников Г.Л. Химия торфа. 2-е изд. – М.: Изд-во АН СССР, 1932. – 68 с.
7. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 407 с.
8. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А. и др. Методы спектрального анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1962. – 172 с.

Поступила 20.12.2006 г.