

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИ
КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОСЛЕ ПРОЦЕССОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ**

С.Б.Бальжиева

Научный руководитель: к.х.н, м.н.с. Т.В.Чешкова, к.б.н., с.н.с. Д.А. Филатов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: soyolabalzhieva@mail.ru

**PECULIARITIES OF MACROMOLECULES' STRUCTURE OF OIL ASPHALTENES FROM
THE KRPIVINSKOYE DEPOSIT AFTER THE PROCESSES OF BIOLOGICAL OXIDATION**

S.B. Balzhieva

Scientific Supervisor: Ph. T.V. Cheshcova, D.A. Filatov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: soyolabalzhieva@mail.ru

***Abstract.** Oil of the Krapivinsky deposit is studied before and after microbiological oxidation of native soil microflora in a lab environment. Using the IR-spectrometry method there has been determined the fragments of macromolecules of asphaltenes connected through C-O communication in the initial and biodegraded oil. It is established that as a result of biochemical oxidation of oil by association of soil microorganisms and under the influence of abiotic factors of the environment there is destruction of not only saturated, cyclic and aromatic hydrocarbons which are most available to microbic oxidation, but also heavy fractions -the asphaltenes relating to difficult utilized components collapse. It is proved that after the process of biodestruction change of structure and composition of resinous-asphaltene substances is observed.*

Введение. При добыче, подготовке и транспортировке нефтей неизбежно возникают проблемы асфальтосмолопарафиновых отложений(АСПО) в пласте, в скважинном и нефтеперекачивающем оборудовании. АСПО, осаждающиеся на внутренней поверхности магистральных трубопроводов, начинают выпадать, что приводит к образованию пробок при добычи/транспортировки и авариям с разливами нефти в окружающую среду. Для решения вопросов связанных с нефтяными отложениями при хранении и транспортировки нефти, в настоящее время существует несколько способов борьбы, в том числе и микробиологический, который в свою очередь является наиболее экологически чистым и наименее затратным из всех известных способов[1]. Микробиологический метод очистки почвы от нефтяных загрязнений, является эффективным и безопасным для окружающей среды.

Известно, что наиболее устойчивыми к воздействию микроорганизмами являются смолисто-асфальтеновые вещества(САВ), содержание которых в нефти может достигать 10 - 25 % [2]. Наиболее перспективными методами исследования САВ считаются методы химической деструкции. С помощью метода селективной химической деструкции можно получить информацию о наличии и составе структурных фрагментов, присоединенных к остову макромолекул эфирными и сульфидными связями.

Актуальность работы заключается в накоплении знаний об изменении состава и строения асфальтенов в процессе микробиологического окисления. Целью данной работы явилась изучить влияние процесса биодеструкции на состав и структуру асфальтеновых компонентов нефти Крапивинского месторождения.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования была взята нефть Крапивинского месторождения. Биодеструкцию проводили аборигенной почвенной микрофлорой с высоким содержанием питательных веществ и микроорганизмов. В просеянную на сите и взвешенную почву вносили нефть и тщательно гомогенизировали. Приготовленную почву с нефтью помещали в стеклянные эксикаторы. Продолжительность эксперимента составила 180 суток. Выделение асфальтенов из исходного и биодegradированного битума проводилось по стандартной методике.[3]. Разрушение простых и сложноэфирных связей проводили методом химической деструкции, который включает несколько этапов: разрушение простых и сложноэфирных связей и восстановление образующихся алкилбромидов [4]. Полученные результаты ряда исследований определены на основе измерительного метода - ИК-Фурье спектроскопии.

Результаты и обсуждения. Гравиметрический метод показал, что ассоциация гетеротрофных почвенных микроорганизмов активно участвует в утилизации нефти, в том числе, ее трудноразлагаемых тяжелых фракций. Общая биодеструкция нефти за 180 суток составила в среднем 77% от исходного загрязнения. Деструкция масляной фракции (алканы, изоалканы, циклоалканы, арены) была в среднем равна 87%. Деструкция асфальтенов составила 16% .(таб.1)

Таблица 1

Деструкция нефти и ее компонентов в исследуемой почве за 180 сут. эксперимента

Объект исследования	Исходное кол-во, г	Остаточное кол-во, г	Деструкция, %
Нефть	101,00	22,82	77,41
Углеводороды (масла)	89,49	11,45	87,20
Асфальтены	2,63	2,20	16,35

Результаты исследования ИК – спектров асфальтенов исходной и биодegradированной нефти.

Асфальтены исходной и биодegradированной нефти представлены, одинаковым набором соединений в их составе присутствуют ароматические, алифатические и гетероорганические соединения. Отличительной особенностью биодegradированных асфальтенов является наличие сульфоксидов в области (1033 см^{-1}), различный состав кислородных соединений, наблюдается увеличение сигнала кислородных соединений алифатических ($1456, 1376, 2921, 2851 \text{ см}^{-1}$), ароматических структур ($875, 818, 750, 1602 \text{ см}^{-1}$).

Для характеристики фрагментов макромолекул асфальтенов исходной и биодegradированной нефти, содержащих в своем составе эфирные связи, использовали метод химической деструкции. О прохождении химической деструкции свидетельствует наличие полос поглощения характерных для колебания C – Br ($646, 561 \text{ см}^{-1}$) группы в алкилбромиде. В составе фрагментов асфальтенов, связанных через простые и сложноэфирные связи, присутствуют алифатических структуры, на что указывают полосы поглощения валентных ($2919, 2850 \text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний C–H ($1459, 1441, 1376 \text{ см}^{-1}$). Среди гетероорганических соединений присутствует карбазолы, фенолы и сульфоксиды ($1251, ,$

1033, 921 см^{-1}) в составе исходных асфальтенов. А в составе биodeградированных асфальтенов наблюдается наличие азотсодержащих групп указывает полоса поглощения валентного колебания NH-группы в области 3334 см^{-1} и деформационного 1624 см^{-1} , на присутствие фенолов C–O группы (1251 см^{-1}). Также наблюдается наличие первичных, вторичных спиртов в области (1129, 1101, 1056 см^{-1}).

Заключение. В результате биохимического окисления нефти ассоциацией почвенных микроорганизмов и под влиянием абиотических факторов среды разрушились не только насыщенные, циклические и ароматические УВ, которые наиболее доступны для микробного окисления, но и тяжелые фракции – асфальтены, относящиеся к трудно утилизируемым компонентам. Это подтверждает наличие в почве микрофлоры, способной к ассимиляции данных соединений. После процесса биодеструкции наблюдается изменение состава и структуры асфальтеновых веществ, на что указывают нам ИК – спектры. После разрушения простых и сложноэфирных связей мы наблюдаем, значительное изменение «картины» ИК-спектра исходного от биodeградированного. В состав фрагментов, связанных через C – O связи в асфальтенах наблюдается увеличение спектров амидов, сульфоксидов, фенолов, карбоновых кислот, спиртов. В результате получили различный состав кислородных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова И.А., Ибрагимов Р.К., Ибрагимова Д.А. Обзор микробиологических способов борьбы с отложениями высокомолекулярных компонентов нефти. // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. - №20. – С.137 -143.
2. Филатов Д.А., Копытов М.А., Алтунина Л.К. Микробное окисление высокомолекулярных гетероатомных соединений тяжелой нефти в модельной почвенной системе. // Биотехнология. – 2012. - №5. – С. 1 – 10.
3. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, и др. Современные методы исследования нефтей – Л: Недра, 1984. – 431с.
4. Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Кислород - и азотсодержащие структурные фрагменты макромолекул смол и асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т.21. - №3. – С. 349 – 356.