

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОЧВЕ ПРИ ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

**Т.П. КОСУЛИНА, Т.А. ЛИТВИНОВА, И.Ф. ЯКИМЧУК, М.Д. СУСЛОВ,
О.Н. БЛОХИН**

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2;
электронная почта: kosulina@rambler.ru, soleado_STA@mail.ru, yakimira13@mail.ru*

Проанализированы объемы ежегодно образующихся и накопленных отходов нефтегазовой отрасли, источники их образования, определены нефтяные компоненты в почве на примере нефтегрунта методом количественной тонкослойной хроматографии. Показана целесообразность повышения роли данного вида анализа нефтепродуктов в окружающей среде, как эффективного метода разделения, идентификации и определения компонентов сложных смесей. Рассмотрены такие достоинства метода, как быстрота, универсальность, точность и простота в работе измерения концентрации нефтепродуктов в водных вытяжках с использованием современного оборудования Денситометра «SORBFIL» и программного обеспечения на базе осветительной камеры "Денситометр «SORBFIL TLC View»", разработанных ООО «ИМИД» (г. Краснодар). Применение денситометра SORBFIL значительно расширяет возможности тонкослойной хроматографии, переводя этот метод из полуколичественного в количественный с возможностью оценки хроматограммы, видимой в дневном или ультрафиолетовом свете с длинами волн 365 и 254 нм.

Ключевые слова: промышленные отходы, нефть, нефтепродукты, тонкослойная хроматография, нефтегрунт, денситометр, экологическая безопасность, обезвреживание отходов.

Ежегодно при добыче топливно-энергетических ископаемых образуется около 2000 млн. тонн нефтешламов, в том числе в Краснодарском крае по экспертным оценкам – 100 тыс. т/год. Количество накопленных отходов отдельных предприятий нефтегазового комплекса достигает 150 тыс. тонн.

Источниками загрязнения почвы в результате деятельности нефтегазового комплекса могут быть нефть, отработанные нефтепродукты и растворители, поверхностно-активные вещества, нефтяные шламы, кислые гудроны, кубовые остатки, отработанные твёрдые сорбенты и катализаторы, различные некондиционные жидкие продукты, смолы, тяжёлые металлы, их соли и оксиды, сульфиды, сульфаты, хлориды, алюминийсодержащие продукты, активный ил биологических очистных сооружений, осадки сточных вод [1]. Загрязнение происходит при добыче нефти, транспортировке, во время

ее хранения, переработки, заправки автомобилей, закачки резервуаров на АЗС, в результате утечек, аварий, протечек, испарений.

В связи с увеличением количества чрезвычайных ситуаций, которое обусловлено ростом добычи нефти, износом основных производственных фондов, в частности, трубопроводного транспорта, негативное воздействие разливов нефти на окружающую среду становится все более существенным. Экологические последствия при этом носят трудно учитываемый характер, поскольку нефтяное загрязнение нарушает многие естественные процессы и взаимосвязи, существенно изменяет условия обитания всех видов живых организмов и накапливается в биомассе [2].

При воздействии нефтепродуктов в почвах ухудшаются агрофизические и агрохимические свойства, изменяется кислотно-щелочное равновесие, снижается активность почвенных ферментов, которые осуществляют реакции гидролиза сложных соединений и катализируют окислительно-восстановительные реакции, изменяется подвижность азота, фосфора, калия и других элементов и, следовательно, их доступность растениям.

Социальная ответственность и действующее экологическое законодательство стимулируют нефтяные компании обеспечить максимально возможное сохранение и восстановление природных ресурсов, выполнять лицензионные обязательства, минимизировать ущерб природе по всем направлениям своей деятельности. За всем этим осуществляется жесткий контроль государством.

Нефтедержащие отходы (НСО) представляют собой аномально устойчивые эмульсии, постоянно изменяющиеся под воздействием атмосферы и различных процессов, протекающих в них. По составу НСО очень разнообразны, являются сложными гетерогенными системами, состоящими из механических примесей (песка, глины и т.д.), минерализованной воды и нефти (нефтепродуктов), и относятся к 3 классу опасности при содержании нефтепродуктов 15 % и более или к 4 классу опасности, если менее 15% [3].

В связи с возрастающими требованиями к охране окружающей среды контроль экотоксикантов и ликвидация загрязнений, решение проблем обезвреживания и утилизации НСО приобретают решающее значение.

Для адекватной оценки экологической опасности отходов актуальным и своевременным является разработка оригинальных и доступных методик углубленного исследования состава и структуры загрязняющих веществ с привлечением метода тонкослойной хроматографии – универсального и простого в работе.

Результаты исследования

На кафедре технологии нефти и газа ФГБОУ ВО "КубГТУ" разработаны и апробированы методики определения состава нефтяных компонентов в отходах и их эмиссии в водную среду из отходов методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра SORBFIL [4]. Денситометр предназначен для количественной оценки результатов тонкослойной хроматографии путем анализа видеоизображения пластины в ультрафиолетовом свете с построением хроматограммы (аналоговой кривой) по отклонению яркости пятен от яркости фона пластины, нахождением пиков на этой кривой и определением их площади [5].

В состав денситометра на базе осветительной камеры с программой "Денситометр «SORBFIL» входят (рисунок 1):

- аппликатор автоматический АПА-2;
- осветительная камера (дневной свет, спектр УФ излучения с длиной волны л 254 и 365 нм);
- компьютер;
- видеокамера цветная;
- программа количественной оценки и расчета параметров хроматографии.



Рисунок 1 - Состав денситометра SORBFIL

Методика определения состава нефтяных компонентов в отходах [4] позволяет выполнить измерения массовой доли углеводородов, смол и асфальтенов в пробах нефтесодержащих отходов. Метод основан на извлечении нефтяных компонентов из отходов экстракцией ацетоном и хлороформом, концентрировании и хроматографическом разделении экстракта в системе подвижных растворителей гексан - четыреххлористый углерод – ледяная уксусная кислота в соотношении 70:30:2. Для нанесения проб на пластину применяется автоматический аппликатор АПА-2.

После элюирования и проявления пластину анализируют с помощью денситометра. Изображение пластины, полученное видеокамерой, передается на компьютер, записывается и затем обрабатывается по программе Денситометр SORBFIL, версия 2.0. Методом простой нормировки производится расчет содержания анализируемых веществ в смеси. При расчете исходят из положения, что размеры и яркость пятна (по отношению к фону пластины) пропорциональны количеству вещества в пятне (рисунок 2).



Рисунок 2 – Схема определения состава нефтяных компонентов в нефтегрunte

Каждый вид нефтесодержащих отходов имеет свою специфику, разное содержание органических компонентов и взвешенных частиц, различный химический состав, что требует индивидуального подхода к их переработке. В связи с этим в каждом конкретном случае необходимо проведение предварительных лабораторных испытаний по изучению состава и свойств отходов и разработке оптимальных технологий их обезвреживания и утилизации.

Объектом исследований в настоящей работе является нефтезагрязненный грунт с месторождений нефти в Краснодарском крае. Для проб нефтегрунта проведена экстракция в аппарате Сокслета с применением в качестве растворителя хлористого метилена, а также последовательная экстракция ацетоном и хлористым метиленом (таблица 1). Исследования показали (рисунок 3), что в пробах нефтегрунта преобладают асфальтены (S=55,8%) и смолы (S=44,2%).

Таблица 1 - Характеристика исследуемых проб нефтегрунта

№ пробы	Объект исследования	Метод пробоподготовки	№ пятна	Rf	%S
1	нефтегрунт	экстракция в аппарате Сокслета, растворитель - хлористый метилен	1	0,02	60,5
			2	0,15	39,5
2	нефтегрунт	последовательная экстракция, растворитель – ацетон, хлористый метилен	1	0,02	51,1
			2	0,15	48,9

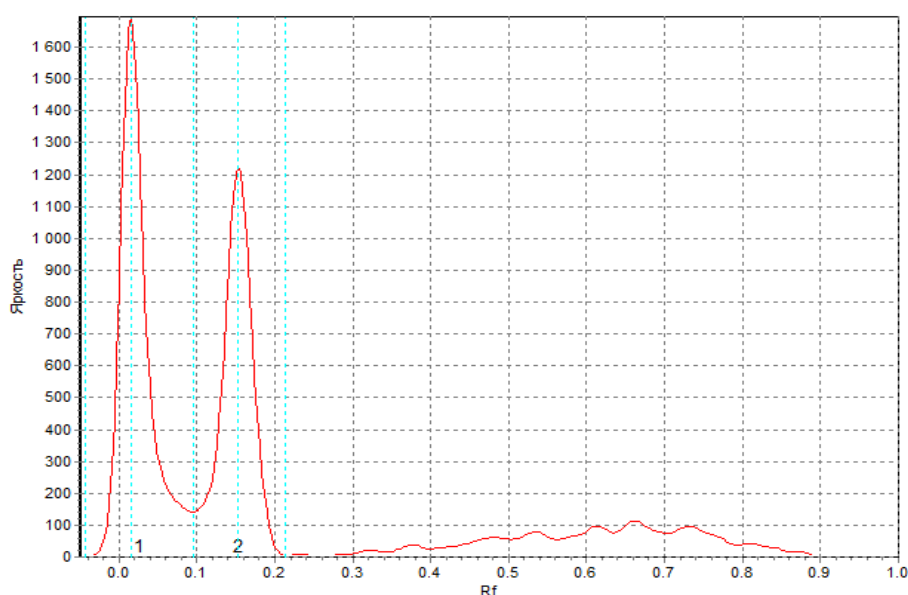


Рисунок 3 - Данные ТСХ по определению состава нефтепродуктов в нефтегрунте

Разработанная нами методика определения состава отходов нефтегазовой отрасли позволяет быстро и надежно решать проблему контроля загрязнения экотоксикантами окружающей среды, достоверной оценки состава и экологической опасности отходов. Предложенный метод имеет ряд преимуществ, таких как: быстрота, исследование многокомпонентных смесей, высокая чувствительность, способность анализировать почти все классы органических соединений и многие классы неорганических веществ. Методика значительно упрощает предварительные исследования состава НСО при поиске новых технологий обезвреживания отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методика определения состава нефтяных компонентов в отходах методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Сорбфил. – Краснодар, 2013. – 14 с.
2. Аварийные разливы нефти: средства локализации и методы ликвидации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.lib.tsu.ru> (Дата обращения: 1.03.2017).
3. Приказ МПР №445 от 18.07.2014 г. Об утверждении федерального классификационного каталога отходов (редакция от 16.08.2016).
4. Методика определения эмиссии загрязняющих веществ из отходов нефтегазовой отрасли методом количественной тонкослойной хроматографии с применением денситометра Сорбфил. – Краснодар, 2013. – 16 с.
5. Якимчук И.Ф., Литвинова Т.А., Косулина Т.П. Применение метода количественной тонкослойной хроматографии для определения состава и экологической опасности нефтесодержащих отходов. Актуальные проблемы науки и техники. - Уфа: Издательство «Нефтегазовое дело», 2016, Т.1. – С. 188-190.

REFERENCES

1. Metodika opredeleniya sostava neftyanykh komponentov v otkhodakh metodom kolichestvennoi tonkosloinoi khromatografii s primeneniem densitometra Sorbfil. – Krasnodar, 2013. – P. 14.
2. Avarijnye razlivy nefiti: sredstva lokalizacii i metody likvidacii [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://www.lib.tsu.ru> (Data obrashhenija: 1.03.2017).
3. Prikaz MPR №445 ot 18.07.2014 g. Ob utverzhdanii federal'nogo klassifikacionnogo kataloga othodov.
4. Metodika opredeleniya emissii zagryaznyayushchikh veshchestv iz otkhodov neftegazovoi otrasli metodom kolichestvennoï tonkosloïnoï khromatografii s primeneniem densitometra Sorbfil. – Krasnodar, 2013. – P. 16.

5. Jakimchuk I.F., Litvinova T.A., Kosulina T.P. *Primenenie metoda kolichestvennoj tonkoslojnoj hromatografii dlja opredelenija sostava i jekologicheskoj opasnosti neftesoderzhashhih othodov. Aktual'nye problemy nauki i tehniki.* - Ufa: Izdatel'stvo «Neftegazovoe delo», 2016, T.1. – P. 188-190.

*APPLICATION OF QUANTITATIVE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY
METHOD FOR DETERMINATION OF OIL COMPONENTS IN SOIL WHILE
LIQUIDATION OF POLLUTION*

**T.P. KOSULINA, T.A. LITVINOVA, I.F. YAKIMCHUK,
M.D. SUSLOV, O.N. BLOKHIN**

*Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072;
e-mail: kosulina@rambler.ru, soleado_STA@mail.ru, yakimira13@mail.ru*

The volumes of annually formed and accumulated wastes of oil and gas industry and the sources of their formation were analyzed, the oil components in the soil such as oil contaminated soil were determined by the method of quantitative thin-layer chromatography. It's shown the expediency of increasing role of this analysis of petroleum products in the environment, as an effective method of separation, identification and determination components of complex mixtures. It's considered such advantages of the method as speed, universality, accuracy and simplicity in the measurement of the concentration of petroleum products in water extracts using modern equipment Densitometer "SORBFIL" and software based on the lighting chamber "Densitometer «Sorbfil TLC View»", developed by "IMID" LLC (Krasnodar city). The use of the SORBFIL densitometer significantly expands the capabilities of thin-layer chromatography by transferring this method from a semi-quantitative to quantitative with the possibility of evaluating a chromatogram visible in daylight or ultraviolet light at wavelengths of 365 and 254 nm.

Key words: industrial wastes, oil, petroleum products, thin-layer chromatography, oil solid, densitometer, environmental safety, waste neutralization.