

*На правах рукописи*

РУЛЛО АНТОН ВЯЧЕСЛАВОВИЧ



**АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДУЛЬ-СОРБЕРОВ**

1.4.12. – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Уфа–2021

Работа выполнена на кафедре «Физическая и органическая химия»  
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Бадикова Альбина Дарисовна**

Официальные  
оппоненты: **Якубов Махмут Ренатович**  
доктор химических наук, доцент,  
Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное  
подразделение Федерального  
государственного бюджетного учреждения  
науки «Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской  
академии наук» / заместитель руководителя  
по научной работе

**Мухамедзянова Альфия Ахметовна**  
доктор технических наук, доцент,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Башкирский государственный  
университет» / заведующий кафедрой  
технической химии и материаловедения

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Самарский национальный  
исследовательский университет имени  
академика С.П. Королева», г. Самара

Защита диссертационной работы состоится 22 декабря 2021 года в 10<sup>30</sup>  
на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский  
государственный нефтяной технический университет» по адресу:

450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО  
«Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте:  
[www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Анализ углеводородного состава нефти и нефтяных фракций является одной из важных прикладных задач нефтяной отрасли.

В настоящее время при определении углеводородного состава нефти и нефтяных фракций широко используется метод газовой хромато-масс-спектрометрии. Среди адсорбционных методов пробоотбора в последнее время часто применяется пассивный метод, основанный на принципе молекулярной диффузии определяемого вещества через полимерную мембрану и его адсорбции в слое сорбента. Такие системы особенно удобны для определения веществ в течение длительного времени и в широком диапазоне концентраций многокомпонентных углеводородных систем, в том числе нефти и нефтяных фракций. Вместе с тем, для одновременного извлечения из нефти или нефтяных фракций широкого диапазона углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$ , десорбирующихся при температурах до 370 °С, существует проблема подбора адсорбентов. Как правило, используются адсорбенты Тенакс и Карбограф зарубежного производства. Отечественной альтернативой в качестве адсорбента может служить графитированная термическая сажа, однако диапазон адсорбируемых на ней соединений ограничен до  $C_{14}$ . Следовательно, модифицирование графитированной термической сажи для улучшения ее сорбционных характеристик является важной задачей, решение которой может быть использовано при разработке методик определения углеводородного состава и идентификации компонентов нефти и нефтяных фракций.

В последние годы развиваются современные подходы к обработке массива аналитических данных (в том числе хромато-масс-спектрометрии) и методы цифровой химии, возрастает интерес к аналитическому контролю аналитов при низких концентрациях (до  $10^{-9}$ ) практически на уровне шумов и выявлению их значимых сигналов. При математической обработке массива данных хромато-масс-спектрометрии следует учитывать латентные (скрытые) отклики, которые охватывает метод PLS (метод проекций на латентные структуры). PLS декомпозиция гораздо лучше описывает сложные связи нелинейного характера. Такой подход интересен при определении химического состава мигрирующих углеводородов нефти, находящихся в почвенно-грунтовой среде и может быть использован при оценке нефтегазоносности недр или при решении экологических задач.

Таким образом, усовершенствование метода пассивной адсорбции углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  нефти с использованием модифицированных адсорбентов в составе модуль-сорберов и обработкой данных хромато-масс-спектрометрии (ХМС) методом проекции на латентные структуры является актуальной задачей.

Исследование выполнено в рамках грантов по программам: «СТАРТ-1» (2018 г.) по теме «Разработка качественного и количественного состава модуль-сорбера с заданными свойствами для использования в полевых геохимических

съемках при поисках нефти и газа» Фонда содействия инновациям, «Грант РФФИ» (2017–2018 гг.), «Грант Республики Башкортостан молодым ученым» (2019 г.) по теме: «Разработка модифицированных адсорбентов в составе модуль-сорберов в комплексе геохимических исследований нефтегазоносности недр», «УМНИК – Цифровой нефтегаз» (2020 г.) по теме: «Геохимическая оценка нефтегазоносности недр с использованием проекционных подходов к многомерному анализу массива данных хромато-масс-спектрометрии» Фонда содействия инновациям.

### **Степень разработанности темы**

Газохроматографическому изучению состава нефтей и нефтяных фракций, в также адсорбции углеводородов на поверхности различных адсорбентов, в том числе графитированной саже и ее модификациях посвящены работы В.А. Исидорова, И.И. Леоненко, Е.С. Бродского, Р.С. Борисова, О.А. Шпигун, А.З. Темердашева, А.О. Гурьяновой, Л.Д. Глазуновой, К.О. Синяшина, М.Р. Якубова, Л.А. Онучак, Ф.Х. Кудашевой, Н.А. Бейгул, А.А. Колесовой, С.Ю. Кудряшова и других.

Вопросы изучения геохимических исследований методом пассивной адсорбции углеводородов нефти решали С.Е. Войтович, М.Г. Чернышова, Р.С. Хисамов, Х. Пол, В. Герман и другие.

Однако заявленная в настоящей диссертации тема усовершенствования метода анализа углеводородов нефти с использованием модуль-сорберов для геохимической оценки нефтегазоносности мало изучена. Нефтяные компании, занимающиеся подобными исследованиями, как правило, используют зарубежные технологии и адсорбенты, поэтому результаты, которые легли в основу диссертационной работы, являются новыми.

### **Соответствие паспорту научной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 1.4.12.: изучение нефти как природного объекта и важнейшего источника химического сырья. Область исследования: химический состав нефти: анализ, исследование свойств и закономерностей распределения, выделения и использования классов и групп соединений (парафины, нафтены, ароматические углеводороды, серо-, азот- и кислородсодержащие соединения, смолистые, асфальтеновые и металлсодержащие компоненты).

**Целью работы** является анализ нефти с использованием модифицированных адсорбентов в составе модуль-сорберов и обработкой данных хромато-масс-спектрометрии (ХМС) методом проекции на латентные структуры для решения прикладных задач.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определить величину и характер адсорбции углеводородных соединений нефти (соответствующих оценки нефтеносности недр) модельных смесей в статических лабораторных условиях на различных адсорбентах методом газовой хромато-масс-спектрометрии;
- разработать методику модифицирования графитированной термической сажи фуллереном  $C_{60}$  и получения комбинированного адсорбента на основе известных адсорбентов;

- оптимизировать состав и эксплуатационные характеристики экспериментальных адсорбентов: комбинированного и модифицированного;
- разработать опытный образец модуль-сорбера с комбинированными промышленными адсорбентами и модифицированной графитированной термической сажей;
- усовершенствовать методику обработки результатов хромато-масс-спектрометрии с помощью методов математической статистики посредством анализа многомерных данных с возможностью определения нефтегазоносности недр;
- апробировать усовершенствованную методику пассивной адсорбции в реальных геохимических съемках при поиске нефти и газа и в целях экологического мониторинга.

### **Научная новизна**

1. Впервые для идентификации углеводородов нефти  $C_5$ – $C_{19}$  методом хромато-масс-спектрометрии для оценки нефтегазоносности недр и экологического мониторинга предложены комбинированный (Тенакс/Карбограф) и модифицированный фуллереном  $C_{60}$  адсорбенты в конструкции картриджа модуль-сорберов. Разработана методика модифицирования графитированной термической сажи фуллереном  $C_{60}$ .
2. Изучен процесс адсорбции на поверхности комбинированного и модифицированного адсорбентов в составе модуль-сорберов и установлены особенности адсорбции углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$ , характерных при оценке нефтегазоносности недр.
3. Разработан подход в математической обработке массива данных хромато-масс-спектрометрии углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  нефти для оценки нефтегазоносности недр методом пассивной адсорбции углеводородов, учитывающим нелинейный характер зависимости отклик–интенсивность хроматографического пика посредством ПЛС-регрессионного анализа.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость заключается в научном обосновании возможности использования модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи в составе специальных модуль-сорберов для одновременной адсорбции углеводородов нефти от  $C_5$  до  $C_{19}$  с последующей идентификацией.

Разработана методика получения модифицированного углеродного адсорбента фуллереном  $C_{60}$ , подобран растворитель, выявлены условия модифицирования. Изучено влияние модифицирования поверхности адсорбента на адсорбцию широкого спектра углеводородных соединений.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Усовершенствован метод пассивной адсорбции углеводородов нефти  $C_5$ – $C_{19}$  с применением новых адсорбентов – комбинированного (Тенакс/Карбограф), а также модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи с обработкой данных хромато-масс-спектрометрии методом ПЛС-регрессионного анализа, учитывающим нелинейную зависимость отклик-интенсивность хроматографического пика.

2. Разработана конструкция картриджа для пассивной адсорбции углеводородов нефти (патент РФ №2691711).
3. Разработаны экспериментальные образцы модифицированных фуллереном  $C_{60}$  углеродных адсорбентов в составе специальных модуль-сорберов, подтвердившие перспективность дальнейшего их применения в реальных геохимических съемках при поисках нефти и газа, а также для решения экологических задач.

**Личный вклад автора** состоит в подготовке обзора литературных данных, проведении всех приведенных в работе экспериментов, а также в непосредственном участии в обработке, анализе и обсуждении полученных результатов, создании и оформлении публикаций.

#### **Методология и методы исследования**

Методология исследований заключалась в системном изучении адсорбции углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  нефти, предназначенных для их концентрирования из почвенно-грунтового воздуха с целью геохимической оценки нефтегазоносности пласта и решения экологических задач. При проведении экспериментов использовались методы анализа: газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС), термическая десорбция (ТД) пробы, метод проекции на латентные структуры (ПЛС), а также гостированные методы определения углеводородных соединений в почво-грунте и воздухе различных объектов.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Методика модифицирования графитированной термической сажи фуллереном  $C_{60}$  и получения комбинированного адсорбента; их физико-химические характеристики.
2. Результаты адсорбции углеводородов  $C_5$ – $C_{20}$  нефти и в составе модельных смесей на поверхности опытных – комбинированного (Тенакс/Карбограф) и также модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи в статических лабораторных и динамических полевых условиях; определение возможности применения их для оценки нефтегазоносности недр и в экологическом мониторинге.
3. Подход в математической обработке массива данных хромато-масс-спектрометрии углеводородов  $C_5$ – $C_{20}$  нефти для оценки нефтегазоносности недр методом пассивной адсорбции углеводородов, учитывающий зависимости нелинейного характера отклик-интенсивность хроматографического пика посредством ПЛС-регрессионного анализа.
4. Сорбционные и хроматографические свойства адсорбента графитированной термической сажи, модифицированной фуллереном  $C_{60}$ .
5. Оценка возможности применения разработанных опытных образцов комбинированного и для идентификации углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  нефти для оценки нефтегазоносности пласта и экологических задачах.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Степень достоверности обеспечивалась применением широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, и обусловлена использованием современных средств анализа. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные

обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные результаты исследований диссертации докладывались и обсуждались на Международной научной конференции «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии» (Сумгаит, 2019); XIII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2020); XVIII Всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2020); II Международной научно-практической конференции «Наука и технологии в нефтегазовом деле» (Армавир, 2020), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2021); XIV Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2021).

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 научных трудах, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, из них из них 1 статья в журнале, включенном в базу данных Scopus; 1 монография; получен патент РФ.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа изложена на 142 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 152 наименований, приложения, содержит 28 таблиц и 43 рисунка.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** посвящена обзору отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертации. Приведен краткий литературный обзор, в котором сделан анализ современных представлений об основных принципах адсорбции углеводородов из газов углеродными и полимерными адсорбентами. Рассмотрены современные подходы в идентификации углеводородов нефти и нефтяных фракций методом газовой хромато-масс-спектрометрии и их применение в нефтяной отрасли.

**Во второй главе** обоснован выбор объектов исследования, описаны методы исследования, а также методики анализа. Для исследования использованы стандартные и физико-химические методы исследования модифицированных углеродных адсорбентов.

Исследование проводилось методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на хроматографе GCMS-QP2020. В качестве газа-носителя использовался гелий со скоростью потока 3-5 мл/мин. Капиллярная колонка Supelco SPB-5 60 м × 0,25 мм × 1,0 мкм, скорость потока через колонку 1,3 мл/мин, температура

термостата колонки программировалась по следующей схеме: 40 °С в течение 3 мин, затем подъем температуры со скоростью 8 °С/мин до 310 °С, параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200 °С, напряжение детектора 0,81 кВ, максимальная температура интерфейса 250 °С. Для термической десорбции пробы применялся термодесорбер Unity 2. Трубки десорбировали при температуре 320 °С в течение 10 мин со скоростью потока 50 мл/мин на охлаждаемую до (-10) °С фокусирующую трубку, с которой проба затем при мгновенном нагреве до 320 °С десорбировалась на капиллярную колонку.

**В третьей главе** приведены результаты исследования пассивной адсорбции некоторых углеводородов нефти из газов на углеродных и полимерном адсорбентах в составе модуль-сорберов в лабораторных условиях.

Изучены закономерности адсорбции углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>19</sub> модельных смесей на поверхности Тенакс, Карбограф и графитированной термической сажи для выявления оптимального адсорбента с точки зрения адсорбции и десорбции такого широкого диапазона углеводородов. Для выявления наилучших адсорбентов, используемых в анализе углеводородов нефти, в том числе заданного диапазона C<sub>5</sub>–C<sub>19</sub>, приближенного к реальным условиям оценки нефтегазоносности недр, изучали их адсорбционные характеристики на модельных смесях углеводородов: смесь А – от C<sub>5</sub> до C<sub>19</sub>, смесь Б – (C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub>), смесь В – (C<sub>11</sub>, C<sub>16</sub>). Результаты определения величин адсорбции углеводородов модельных смесей В и Б на поверхности Тенакс, Карбограф и графитированной термической сажи (ГТС) представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Величины адсорбции углеводородов модельных смесей на поверхности Тенакс, Карбограф и ГТС

№п/п	Адсорбат	Адсорбция, а, мкг/г		
		Тенакс	Карбограф	ГТС
<i>Смесь В</i>				
1	Ундекан	11,17	6,21	2,97
2	Гексадекан	10,69	3,34	0,86
<i>Смесь Б</i>				
<i>Алканы</i>				
3	Гексан	4,61	14,32	3,11
4	Гептан	3,78	12,84	7,37
5	Октан	5,11	10,14	10,27
<i>Изоалканы</i>				
6	Изопентан	5,12	9,19	6,65
<i>Арены</i>				
7	м-, п-Ксилол	10,12	18,29	12,11
8	Этилбензол	5,12	8,87	11,44
9	Пропилбензол	4,98	7,45	10,61
<i>Нафтенy</i>				
10	Метилциклогексан	7,14	11,15	8,21

Результаты показали, что на поверхности всех рассмотренных адсорбентов полностью адсорбированы и десорбированы все, предлагаемые в модельных смесях Б и В, углеводороды. Для смеси В наибольшее значение адсорбции достигается на поверхности Тенакс и составляет 10–11 мкг/г. Адсорбция тяжелых углеводородов  $C_{11}$  (ундекан),  $C_{16}$  (гексадекан) смеси В уменьшается в ряду Тенакс → Карбограф → ГТС, что, вероятно объясняется природой поверхности и пористостью адсорбента Тенакс и протеканием актов адсорбции-десорбции в его порах как на индивидуальных частицах.

Для смеси Б такой четкой закономерности не выявлено, поскольку адсорбция каждого из углеводородов данной многокомпонентной смеси осложняется наличием конкурирующего характера адсорбции на поверхности изученных адсорбентов. Но в целом, углеводороды  $C_6$ – $C_9$  лучше адсорбируются на поверхности Карбограф и ГТС, а самые высокие значения величин адсорбции 18,29 мкг/г наблюдается у *m*-, *n*-ксилолов вследствие их суммарного определения, и у гексана – 14,32 мкг/г на поверхности Карбографа. В случае смеси Б углеводородов от  $C_5$  до  $C_{19}$  (27 компонентов). Суммарные значения адсорбции данных углеводородов уменьшаются в ряду Карбограф → ГТС → Тенакс.

Для приближения модельной смеси углеводородов А к смеси «реперных» углеводородов, характеризующих нефтегазоносность пласта углеводородных адсорбатов  $C_5$ – $C_{19}$  на поверхности адсорбентов Карбограф, Тенакс, ГТС, провели исследования их адсорбции с использованием модельной смеси А ( $C_5$ – $C_{19}$ ) (Таблица 2). Для увеличения адсорбции углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  предложен комбинированный адсорбент Тенакс:Карбограф; экспериментально определено оптимальное соотношение его компонентов Тенакс:Карбограф – 1:0,5 % мас.

Таблица 2 – Результаты адсорбции углеводородов модельной смеси А на поверхности Тенакс, Карбограф, ГТС и комбинированного Тенакс: Карбограф

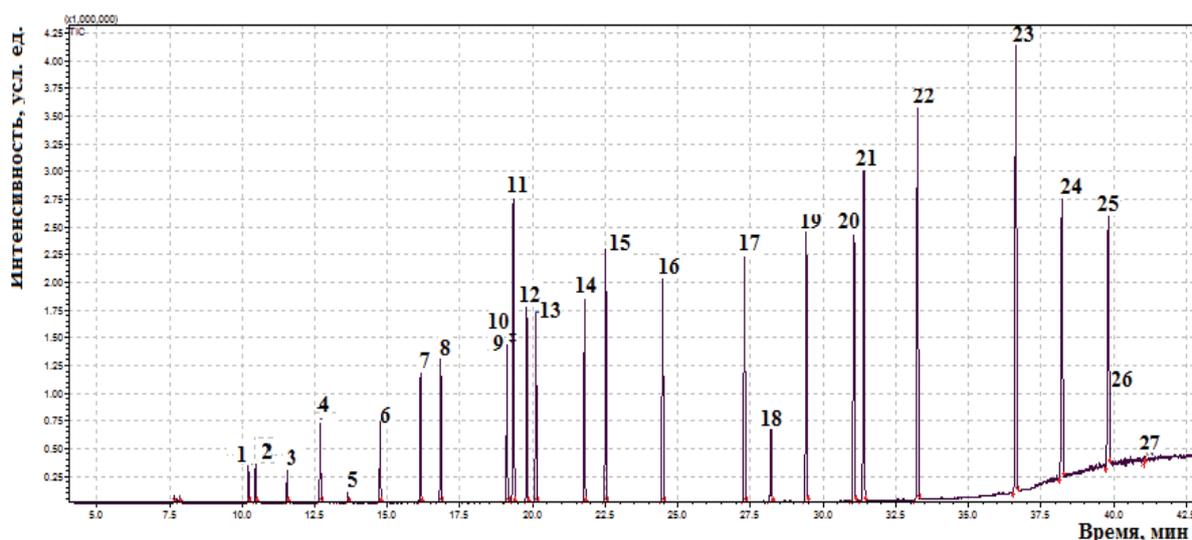
№ п/п	Адсорбат	Адсорбция, <i>a</i> , мкг/г			
		Тенакс	Карбограф	ГТС	Тенакс: Карбограф
1	2	3	4	5	6
<i>Алканы</i>					
1	Пентан	3,41	4,36	3,20	5,31
2	Гексан	4,71	3,86	4,05	5,63
3	Гептан	6,10	2,25	5,25	7,27
4	Октан	4,13	3,79	5,70	5,34
5	Нонан	4,79	3,61	6,65	5,81
6	Ундекан	5,17	2,89	7,35	6,32
7	Додекан	5,12	4,64	1,20	6,43
8	Тридекан	5,34	4,66	2,90	6,39
9	Тетрадекан	5,46	6,64	1,05	6,60
10	Пентадекан	5,23	4,86	1,55	5,53

1	2	3	4	5	6
11	Гептадекан	3,18	2,38	1,75	4,51
12	Октадекан	3,31	2,63	1,85	4,69
13	Нонадекан	3,12	2,62	1,30	4,27
	<i>Изоалканы</i>				
14	Изопентан	4,61	5,06	3,95	5,61
	<i>Алкены</i>				
15	Пентен-1	3,97	4,29	3,95	4,97
16	Гексен-1	3,61	4,50	3,25	3,24
	<i>Арены</i>				
17	Бензол	4,56	5,11	3,05	3,41
18	Толуол	3,24	4,66	3,70	4,34
19	<i>m-, n</i> -Ксилол	5,67	6,00	4,20	4,81
20	<i>o</i> -Ксилол	4,24	5,88	6,55	3,87
21	Этилбензол	4,39	5,84	9,40	3,62
22	Пропилбензол	3,27	5,74	5,10	3,19
23	Бутилбензол	3,56	5,04	5,80	3,20
	<i>Нафтенны</i>				
24	Метилциклопентан	4,34	5,76	4,75	3,74
25	Метилциклогексан	3,27	4,64	5,20	3,23
	<i>ПАУ</i>				
26	Нафталин	4,85	5,00	6,45	5,34
27	Метилнафталин	3,98	4,66	6,85	5,17

Таким образом, удалось адсорбировать и десорбировать с поверхности адсорбентов Карбограф, Тенакс и ГТС все 27 углеводородов модельной смеси А, и наблюдаются практически схожие величины адсорбции углеводородов на поверхности ГТС с Карбографом. Выявлено, что при использовании ГТС преобладает величина адсорбции этилбензола до 9,40 мкг/г, ундекана до 7,35 мкг/г, нафталина до 6,45 мкг/г, небольшое количество тетрадекана ( $a = 1,05$  мкг/г) и нонадекана ( $a = 1,30$  мкг/г) удерживается поверхностью ГТС.

Комбинированный адсорбент показал наилучшие результаты адсорбции, позволил адсорбировать и десорбировать все углеводороды модельной смеси А, причем адсорбция на его поверхности (3,19–7,27 мкг/г) заметно выше по сравнению с другими исследуемыми адсорбентами и для смеси А увеличивается в ряду ГТС → Тенакс → Карбограф → комбинированный Тенакс: Карбограф.

На Рисунке 1 приведен пример масс-хроматограммы адсорбции модельной смеси А на поверхности Карбограф, показывающий полноту идентификации всех компонентов модельной смеси углеводородов А от C<sub>5</sub> до C<sub>19</sub> (27 компонентов), соответствующей составу «реперных» углеводородов.



1 – изопентан; 2 – пентан; 3 – гексан; 4 – гептан; 5 – пентен-1; 6 – пентен-1; 7 – октан; 8 – этилбензол; 9 – м,п-ксилол; 10 – о-ксилол; 11 – нонан; 12 – бензол; 13 – толуол; 14 – этилбензол; 15 – пропилбензол; 16 – пропилбензол; 17 – бутилбензол; 18 – ундекан; 19 – метилнафталин; 20 – додекан; 21 – тридекан; 22 – нафталин; 23 – тетрадекан; 24 – пентадекан; 25 – гептадекан; 26 – октадекан; 27 – нонадекан

Рисунок 1 – Масс-хроматограмма адсорбции модельной смеси А на поверхности адсорбента Карбограф

Следовательно, для адсорбции углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$ , характеризующих нефтегазоносность недр, можно использовать Тенакс, Карбограф и комбинированный Тенакс:Карбограф. Однако эти адсорбенты зарубежного производства, и их применение может быть ограничено в связи с санкциями.

В этой связи в работе рассмотрена возможность создания альтернативного адсорбента посредством модифицирования фуллереном  $C_{60}$  поверхности графитированной термической сажи, которая производится в России и доступна по цене. Модификация фуллереном должна улучшить адсорбционные качества графитированной термической сажи по отношению  $C_5$ – $C_{19}$ .

Разработана методика модифицирования фуллереном  $C_{60}$  поверхности графитированной термической сажи. Модифицирование заключалось в смешении растворенного в о-ксилоле фуллерена  $C_{60}$  с ГТС в течение определенного промежутка времени. Экспериментально определены рабочие условия: соотношение (% мас.) ГТС :  $C_{60}$  – 1 : 0,001 и время модифицирования 60 мин при комнатной температуре. Показана полнота идентификации всех компонентов модельной смеси углеводородов А, соответствующей составу «реперных» углеводородов нефти, характеризующих нефтегазоносность пласта.

Для определения адсорбционных характеристик образца модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи исследовалась ее пористая структура методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре Quantachrome Nova1200e (Рисунок 2).

Из Рисунка 2 видно, что для образца наблюдаются изотермы IV типа, которые свидетельствуют о наличии мезопор. Резкий подъем изотермы

в области относительного давления  $P/P_0 \approx 0,8$  обусловлен присутствием макропор. Расчет размера пор по модели ВЖН (Barrett–Joyner–Halenda) показал, что объем пор образца составляет  $0,53 \text{ см}^3/\text{г}$ . Площадь поверхности ( $S_{\text{BET}}$ ) модифицированного адсорбента ( $137,6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) почти в 10 раз больше, чем площадь поверхности ГТС до модифицирования. Радиус пор ( $R_p$ ) составил  $70 \text{ \AA}$ . Наличие мезо- и макропор на поверхности модифицированного адсорбента предполагает адсорбцию адсорбатов с различными характеристиками, т.е. широкого спектра углеводородов.

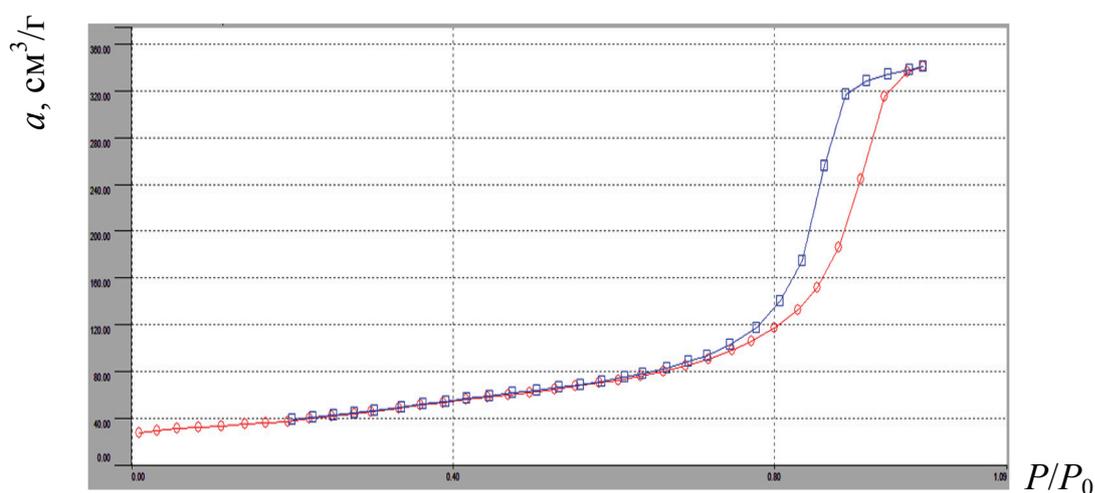


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции – десорбции азота на поверхности модифицированной фуллереном  $\text{C}_{60}$  графитированной термической сажи

В этой связи для определения возможности максимальной адсорбции всех «реперных» углеводородов, на примере смеси А, в лабораторных условиях определена сорбционная емкость адсорбентов Тенакс, ГТС, комбинированного Тенакс:Карбограф и модифицированной фуллереном  $\text{C}_{60}$  ГТС по углеводородным соединениям из диапазона  $\text{C}_5\text{--C}_{19}$  (Рисунок 3).

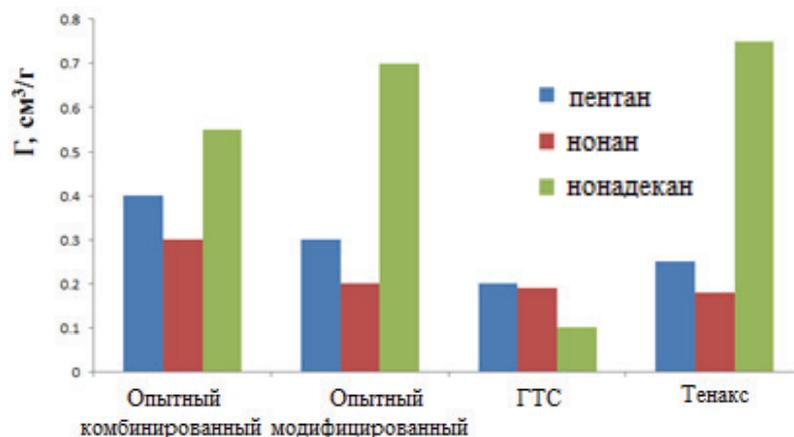


Рисунок 3 – Сорбционная емкость адсорбентов

Из Рисунка 3 видно, что модифицирование ГТС фуллереном  $\text{C}_{60}$  приблизило значение сорбционной емкости модифицированного адсорбента к комбинированному Тенакс:Карбограф и Тенакс по исследуемым адсорбатам.

Поскольку сорбционная емкость модифицированного адсорбента значительно увеличилась по сравнению с исходной ГТС, была рассмотрена адсорбция углеводородов смеси А на поверхности ГТС, модифицированной фуллереном C<sub>60</sub> (Таблица 3).

Таблица 3 – Результаты адсорбции углеводородов модельной смеси А на поверхности ГТС, модифицированной фуллереном C<sub>60</sub>

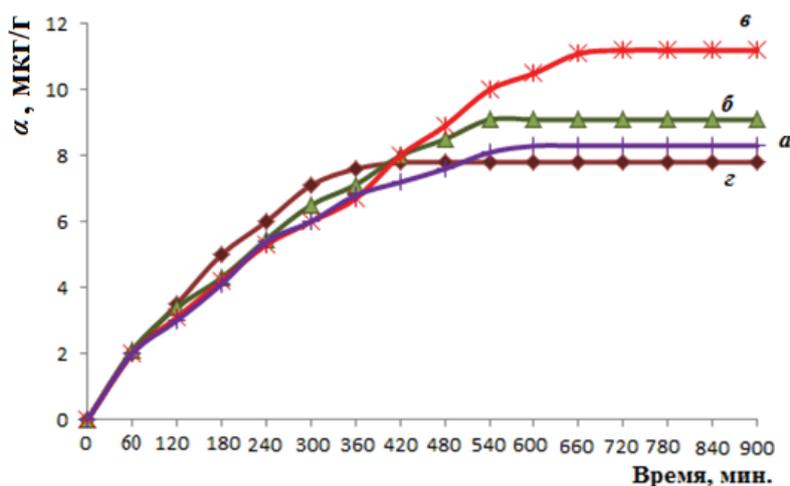
№п/п	Адсорбат	Адсорбция, <i>a</i> , мкг/г
<i>Алканы</i>		
1	Пентан	10,65
2	Гексан	11,25
3	Гептан	11,65
4	Октан	11,95
5	Нонан	12,25
6	Ундекан	12,60
7	Додекан	11,60
8	Тридекан	16,65
9	Тетрадекан	12,50
10	Пентадекан	12,15
11	Гептадекан	12,45
12	Октадекан	6,60
13	Нонадекан	6,30
<i>Изоалканы</i>		
14	Изопентан	12,65
<i>Алкены</i>		
15	Пентен-1	11,15
16	Гексен-1	11,60
<i>Арены</i>		
17	Бензол	15,00
18	Толуол	14,65
19	<i>m</i> -, <i>n</i> -Ксилол	29,35
20	<i>o</i> -Ксилол	15,00
21	Этилбензол	14,70
22	Пропилбензол	14,65
23	Бутилбензол	14,70
<i>Нафтенны</i>		
24	Метилциклопентан	12,75
25	Метилциклогексан	11,65
<i>ПАУ</i>		
26	Нафталин	5,95
27	Метилнафталин	16,60

Показано, что значения адсорбции компонентов смеси А на поверхности модифицированного адсорбента увеличились по сравнению с Тенакс, Карбограф, комбинированном Тенакс:Карбограф и ГТС.

Следует отметить, что преобладает величина адсорбции *m*-, *n*-ксилолов до 29,35 мкг/г вследствие проявления одним хроматографическим пиком на масс-спектре, тридекана – до 16,65 мкг/г, метилциклопентана – до 12,75 мкг/г. Показано, что модифицированный фуллереном углеродный адсорбент позволил извлекать более эффективно тяжелые углеводороды, такие как октадекан (до 6,60 мкг/г) и нонадекан (до 6,30 мкг/г) по сравнению с другими адсорбентами.

По нашему мнению, фуллерен является своего рода катализатором процесса активации поверхности ГТС, что увеличивает ее адсорбционные свойства путем перераспределения электронной плотности на ней.

Для определения характера адсорбции углеводородов на поверхности модифицированного адсорбента изучали зависимость величины адсорбции от времени экспозиции на примере гексана, нонадекана, бензола и метилциклогексана, входящие в состав смеси А и представляющие различные классы углеводородов (Рисунок 4).



а – бензол; б – нонадекан; в – гексан; г – метилциклогексан

Рисунок 4 – Изотермы адсорбции на поверхности модифицированной фуллереном  $C_{60}$  графитированной сажи во времени

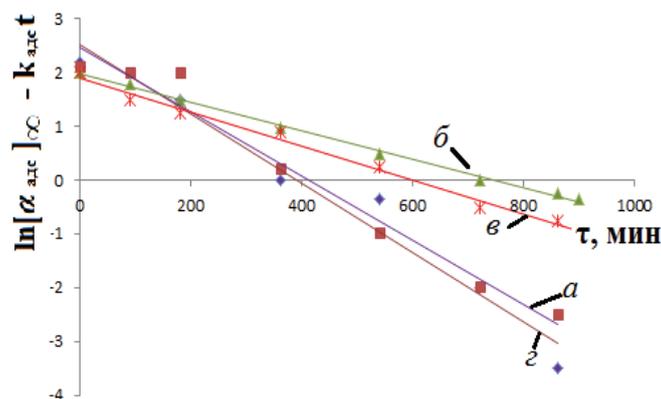
Вид изотерм соответствует изотермам I типа, т.е. изотермам Ленгмюра. Следовательно, характер соответствует физической адсорбции. Начальные участки изотерм прямолинейны, а при увеличении концентрации наблюдается выход на насыщение. По кинетическим кривым видно, что скорость (тангенс угла) уменьшается, а адсорбция увеличивается и в конце выходит на предел (насыщение), наблюдается образование насыщенного монослоя.

Для подтверждения соответствия адсорбции на поверхности модифицированного адсорбента положениям Ленгмюра рассчитали эффективные константы адсорбционного равновесия для различных адсорбатов (гексан, нонадекан, бензол, метилциклогексан) по математической модели, основанной на схеме:

$$a \xrightarrow{k_{адс}} a_{адс}; \quad -\frac{d[a]}{dt} = k_{адс} [a] \quad (1)$$

$$\ln([a_{адс}]_{\infty} - [a_{адс}]_t) = \ln[a_{адс}]_{\infty} - k_{адс}t \quad (2)$$

Линейная зависимость изотермы адсорбции нонадекана, бензола и метилциклогексана приведена на Рисунке 5.



*a* – бензол; *б* – нонадекан; *в* – гексан; *г* – метилциклогексан

Рисунок 5 – Линейный вид изотермы адсорбции

Коэффициенты корреляции составили 0,98–0,99 (Таблица 4) и свидетельствуют о том, что математическая модель адекватно описывает экспериментальные данные временной зависимости адсорбции углеводородов на поверхности, модифицированной фуллереном  $C_{60}$ , графитированной сажи.

Таблица 4 – Эффективные константы адсорбционного равновесия

Адсорбат	$k_{адс}, \text{мин}^{-1}$	$\ln a_{\infty}$	$R^2$
Гексан	1,40	2,11	0,98
Нонадекан	2,00	2,22	0,99
Бензол	3,82	2,42	0,99
Метилциклогексан	4,34	2,52	0,98

Таким образом, эффективная константа адсорбционного равновесия уменьшается в ряду метилциклогексан → бензол → нонадекан → гексан.

Возможно, фуллерен увеличивает адсорбционную емкость и улучшает кинетику процесса адсорбции при модифицировании поверхности углеродного адсорбента. Модифицирование поверхности углеродного адсорбента способствует появлению на поверхности различных силовых центров адсорбции. Известно, что молекула фуллерена характеризуется значительным перераспределением электронной плотности, поэтому введение фуллерена может привести к перераспределению заряда на поверхности адсорбента и усилить взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, что приведет к увеличению адсорбционной способности материалов.



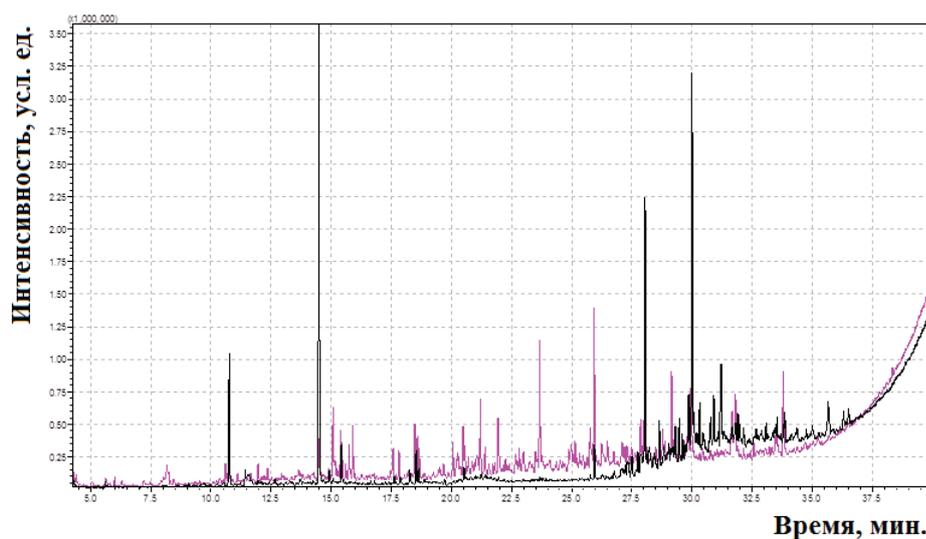
Таким образом, модифицированный адсорбент позволил извлечь из газовой смеси нефти в камере более 90 углеводородных компонентов, в том числе 27 углеводородов от  $C_5$  до  $C_{19}$ , соответствующих составу «реперных» углеводородов нефти, характеризующих нефтегазоносность пласта.

**В четвертой главе** представлены результаты применения модуль-сорберов в анализе углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  нефти для определения нефтегазоносности недр и экологического мониторинга. Диапазон определяемых углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  соответствует соединениям («реперные»), характеризующие нефтегазоносность.

Испытания опытного образца модуль-сорбера с модифицированным адсорбентом в его составе, а также промышленных аналогов модуль-сорберов осуществляли в условиях реальной геохимической съемки на кустах нефтяных скважин (сухих и продуктивных) лицензионного участка. Модуль-сорберы с модифицированным и комбинированным адсорбентом в количестве 20 штук каждого устанавливали на участке по равномерной сетке точек забоя с шагом 500 м между точками на глубину 700 мм, остальные 30 таких же модуль-сорберов располагали по 15 штук вокруг кустов сухой и продуктивной нефтяных скважин в радиусе 30 м от куста с шагом 10 м между модуль-сорберами. Экспозиция составила от 14 до 21 дня. Наряду с опытными модуль-сорберами использовали промышленные аналоги – 10 шт. «Markes Int.» (адсорбент Тенакс) и – 20 шт. «Radiello» (адсорбент Карбограф). В каждую группу анализируемых полевых модуль-сорберов входили контрольные модуль-сорберы: а) модуль-сорберы, вывозившиеся на лицензионный участок, но не установленные (trip); б) модуль-сорберы, изготовленные в той же партии, но не покидавшие лабораторию (laboratory); в) модуль-сорберы, контролирующие технические условия состояния анализирующего оборудования (method, instrument).

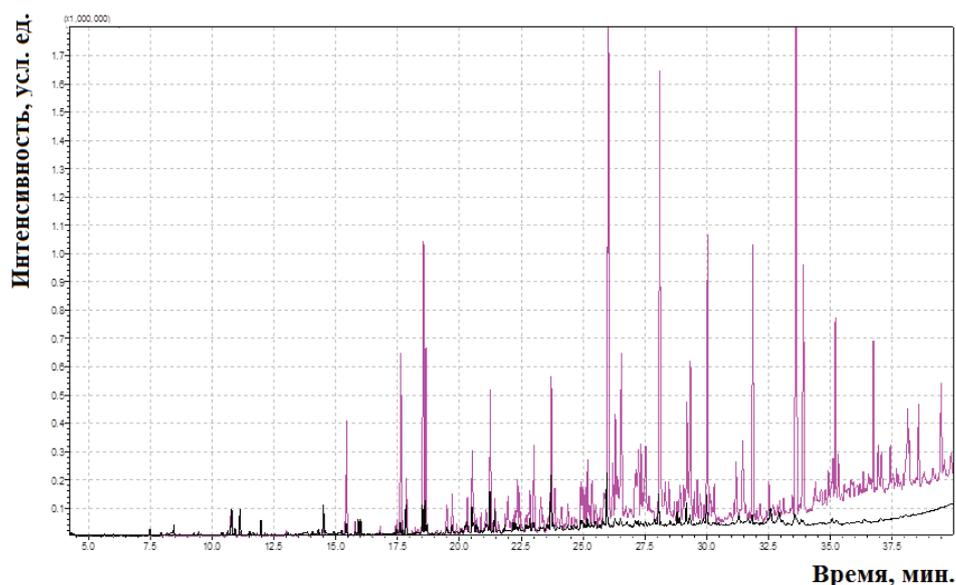
В расчет включали 50 модуль-сорберов по присвоенным им индексам: «Markes Int.» – 2, 4, 8, 9, 10, 19, 28, 29, 32, 34; «Radiello» – 1, 13–15, 17, 20–25, 37–43, 45; опытный комбинированный – 30, 31, 33, 35–36, 44, 46, 47, 48, 49; опытный модифицированный – 3, 5–7, 11–12, 16, 18, 26, 27, 50. Результаты хромато-масс-спектрометрии апробации модуль-сорберов на лицензионном участке вблизи куста продуктивной нефтяной скважины с учетом, что каждый модуль-сорбер – опытный и промышленный для сравнения размещали в одну точку (шпур) (Рисунки 8-9).

Результаты пассивной адсорбции показали, что адсорбенты в составе опытных модифицированного и комбинированного, а также промышленных аналогов модуль-сорберов позволили адсорбировать и десорбировать порядка 100 индивидуальных углеводородов, в том числе весь диапазон «реперных» углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$ , тем самым подтверждая нефтеносность участка. Наибольшие интенсивности хроматографических пиков идентифицированных средних углеводородов в диапазоне  $C_6$ – $C_9$  наблюдаются при использовании опытного комбинированного по сравнению с «Markes Int.» (Рисунок 8) и тяжелых углеводородов  $C_{10}$ – $C_{19}$  – опытного модифицированного по сравнению с «Radiello» (Рисунок 9).



● – «Markes Int.»; ● – Опытный комбинированный

Рисунок 8 – Масс-хроматограммы углеводородов нефти почвенно-грунтового воздуха (куст продуктивной нефтяной скважины) с использованием опытного комбинированного и «Markes Int.» модуль-сорберов



● – Опытный модифицированный; ● – «Radiello»

Рисунок 9 – Масс-хроматограммы углеводородов нефти почвенно-грунтового воздуха (куст продуктивной нефтяной скважины) с использованием опытного модифицированного и «Radiello» модуль-сорберов

Сравнительная характеристика площадей пиков, полученных при использовании опытных и промышленных модуль-сорберов, представлена в Таблице 5. Закономерность интенсивности хроматографических пиков идентифицированных реперных углеводородов  $C_5$ – $C_{19}$  при использовании опытных и промышленных модуль-сорберов подтверждается результатами площадей пиков, которые по многим адсорбатам близки для всех исследуемых образцов, в том числе апробированных в одной точке забоя.

Таблица 5 – Сравнительная характеристика площадей пиков опытных и промышленных модуль-сорберов

№ п/п	Адсорбат	Площадь пика, %			
		Промышленные		Опытные	
		«Markes Int.»	«Radiello»	Комбини- рованный	Модифици- рованный
<i>алканы</i>					
1	Пентан	1,09	0,27	0,34	0,62
2	Гексан	5,61	0,51	0,63	0,69
3	Гептан	0,90	0,62	0,49	0,75
4	Октан	0,88	0,52	0,11	1,61
5	Нонан	1,12	1,94	2,51	2,26
6	Ундекан	0,64	2,16	2,61	2,84
7	Додекан	1,61	3,34	2,68	3,91
8	Тридекан	1,16	3,61	2,94	4,12
9	Тетрадекан	2,01	3,14	3,09	4,38
10	Пентадекан	2,16	2,30	3,16	4,51
11	Гептадекан	1,58	0,21	3,35	5,73
12	Октадекан	1,79	0,16	1,96	5,94
13	Нонадекан	0,98	0,11	2,18	3,29
<i>Изоалканы</i>					
14	Изопентан	0,74	0,19	0,25	0,29
<i>Алкены</i>					
15	Пентен-1	1,12	0,25	1,02	1,22
16	Гексен-1	1,31	0,36	1,09	1,31
<i>Арены</i>					
17	Бензол	3,12	2,31	2,62	3,13
18	Толуол	2,99	2,14	2,16	3,25
19	<i>m-, n</i> -Ксилол	6,34	2,13	4,12	6,38
20	<i>o</i> -Ксилол	3,13	1,24	2,49	3,12
21	Этилбензол	2,19	1,16	2,65	4,23
22	Пропилбензол	2,02	1,34	3,11	4,38
23	Бутилбензол	2,14	1,51	3,18	4,44
<i>Нафтенy</i>					
24	Метилциклопентан	2,23	1,38	3,27	2,14
25	Метилциклогексан	2,34	1,41	3,61	2,05
<i>ПАУ</i>					
26	Нафталин	2,14	2,37	4,63	4,19
27	Метилнафталин	2,19	2,40	4,12	4,24

Большой массив экспериментальных данных ХМС получен с полевых испытаний (50 модуль-сорберов, на каждом из них сконцентрировано около 100 индивидуальных углеводородов, причем многие из них идентифицированы в следовых количествах).

В этой связи, анализ хроматографических данных проводили в два этапа: первый – разведка данных по методу главных компонент, второй – построение регрессионной модели для распознавания нефтеносных объектов по методу проекции на латентные (скрытые) структуры. Решение регрессионной задачи позволяет установить зависимости между хроматографическими данными и регрессионными откликами матрицы D, которые в дальнейшем используются для оценки нефтеносности территориальных объектов. При этом на этапе идентификации новых или тестовых образцов рассчитывают значения регрессионных откликов и определяют по ним принадлежность образцов к соответствующим классам. Чем ближе значения регрессионных откликов тестируемых образцов к единице, тем с большей вероятностью они принадлежат к нефтеносным объектам. Диапазоны откликов обучающих выборок двух классов нефтегазоносных ( $0,9 \pm 0,3$ ) и сухих ( $0,2 \pm 0,1$ ), соответственно, не пересекаются между собой и не затрагивают значение 0,5. Поэтому критерием классификации на «OIL» и «DRY» принят отклик 0,5: если отклик D больше этого значения, то геологический объект нефтегазоносный, а если D меньше 0,5 – сухой; указаны номера – массы осколков (Рисунок 10). А-кластер включает модуль-сорберы «Markes int.» и опытный модифицированный (точки справа от центра). Данный кластер характеризуется наличием «реперных» соединений с большими площадями хроматографических пиков. Точка 19 «Markes int.» выпадает из области кластера и характеризуется большими площадями хроматографических пиков по всем углеводородным соединениям. Точки 6,11,12 – с применением опытного модифицированного (продуктивная скважина) характеризуются высокими значениями площадей хроматографических пиков «реперных» соединений. Б-кластер включает модуль-сорберы «Radiello» и опытный комбинированный. Данный кластер характеризуется незначительным наличием реперных соединений и относятся к кусту нефтяной скважины «сухого» типа (Рисунок 11). В кластере Б выделяются несколько модуль-сорберов «Radiello», здесь наблюдаются наименьшие площади пиков по всем углеводородным соединениям.

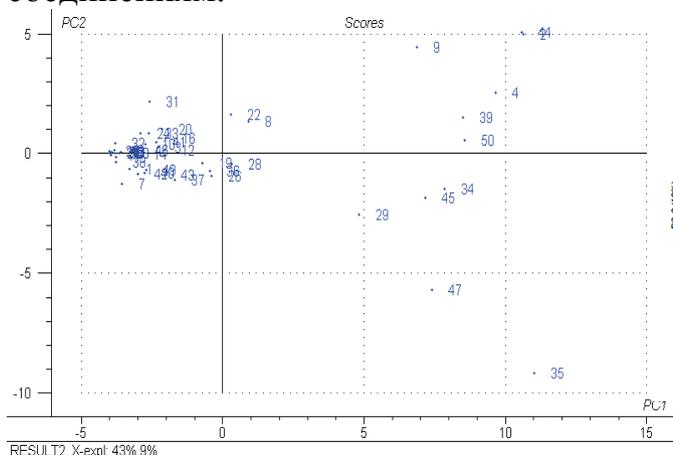


Рисунок 10 – График счетов МГК-моделирования после удаления выбросов

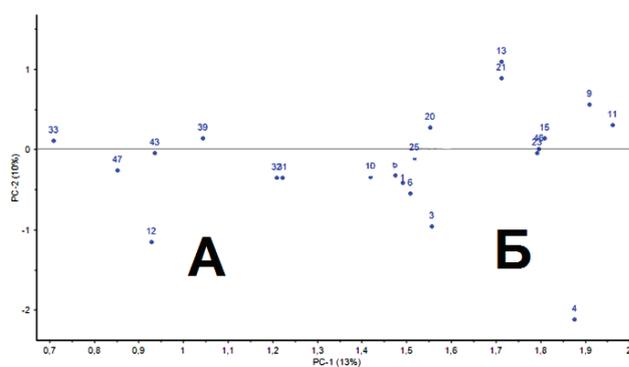
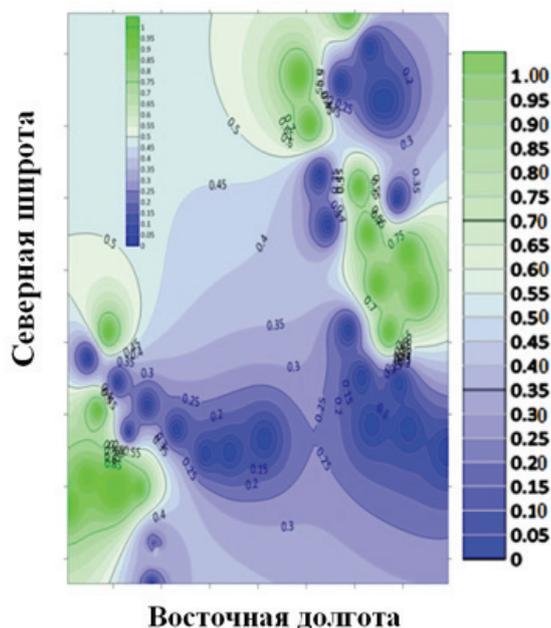


Рисунок 11 – Результаты МГК-моделирования хроматограмм

Сформированные в результате дискриминатного анализа правила разбиения с высокой степенью достоверности (95%) позволили отнести сорберы, размещенные на данном участке, к группам «OIL» и «DRY» (Рисунок 12).



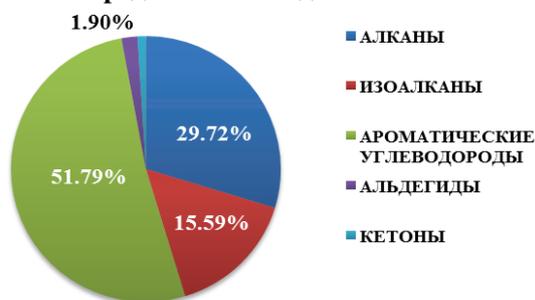
*Фактор 0/1; 0,5–1,0 – привязка к группе «OIL»; 0–0,5 – привязка к группе «DRY»*

Рисунок 12 – Изображение модели поверхности распределения вероятности нефтегазоносности пласта

Сформированные в результате дискриминатного анализа правила разбиения с высокой степенью достоверности (95%) позволили отнести сорберы, размещенные на данном участке, к группам «OIL» и «DRY». Высокие значения вероятности (зеленая область) указывают на месторождения в пределах исследуемой территории, имеющие качественную характеристику наличия нефтегазоносности (значения выше 0,5 по шкале).

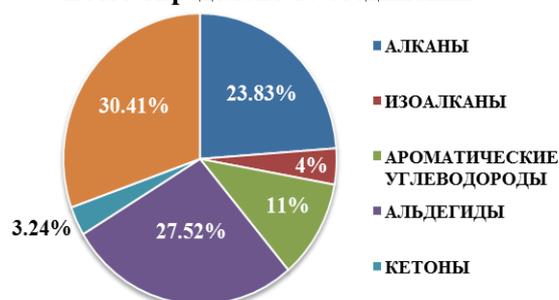
Также проводили апробацию опытного модуль-сорбера с комбинированным и модифицированным адсорбентами на площадках промышленной и лесной зоны (Рисунок 13).

Всего определено 48 соединений



*а*

Всего определено 57 соединений



*б*

Рисунок 13 – Результаты апробации опытного модуль-сорбера с комбинированным адсорбентом на площадках промышленной (а) и лесной зоны (б)

По результатам проведения полевых испытаний опытного комбинированного адсорбента показана возможность его использования в целях экологического мониторинга: на площадке промышленной зоны определено 48 углеводородных соединений (100%), из них (%): алканы – 30, арены – 52, альдегиды – 1, кетоны – менее 1, описывающие состав продуктов предприятия данной зоны; на площадке лесной зоны определено 57 соединений, из них (%): алканы – 24, изоалканы – 11, арены – 13, спирты – 15, альдегиды – 28, кетоны – 17, карбоновые кислоты – 30, соответствующие продуктам разложения хвойных пород древесины.

Таким образом, опытные модуль-сорберы можно рекомендовать для решения экологических задач по идентификации углеводородов из газов, особенно при определении сложного многокомпонентного состава нефти и нефтяных фракций на первоначальном этапе анализа с последующей количественной оценкой конкретного компонента по ГОСТ или ТУ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Усовершенствован метод пассивной адсорбции в анализе углеводородов нефти с применением новых адсорбентов и с обработкой данных хромато-масс-спектрометрии методом проекции на латентные структуры.
2. Впервые предложен способ модифицирования фуллереном  $C_{60}$  графитированной термической сажи (ГС) с получением адсорбента в составе модуль-сорберов для анализа углеводородов ( $C_5$ – $C_{19}$ ) нефти; выявлены оптимальные условия: соотношение ГТС :  $C_{60} = 1 : 0,001$  % мас.,  $T = 25$  °С,  $\tau = 60$  мин.
3. Определены в лабораторных статических условиях физико-химические характеристики адсорбции модельных углеводородов, характерных для нефтеносности на различных адсорбентах. Для комбинированного и модифицированного адсорбента – величины адсорбции составили: 5,0–9,1 мкг/г (модельная смесь  $C_9H_{20}$ ,  $C_{19}H_{40}$ ); сорбционные емкости – 0,60–0,75 ( $C_{19}H_{40}$ ), соответственно. На основании анализа изотерм адсорбции индивидуальных углеводородов и модельных смесей, показано, что компоненты смеси углеводородов адсорбируются комбинированным и модифицированным адсорбентами менее интенсивно, чем каждое соединение в отдельности (примерно в 3,5 раза).
4. Предложена конструкция картриджа, состоящего из металлической сетки, внутри которой расположен опытный комбинированный или модифицированный адсорбент, находящийся в мембране для концентрирования УВ нефти, позволяющая проводить анализ нефти при любых погодных условиях.
5. По результатам полевых испытаний с использованием модуль-сорберов установлено соответствие углеводородных соединений, характерных для нефтеносности газо-воздушной смеси почвогрунта исследуемого участка составу нефти продуктивной скважины и модельной смеси ( $C_5$ – $C_{19}$ ).

6. Впервые по данным ХМС углеводородов нефти опытного модифицированного адсорбента описана зависимость отклик-интенсивность хроматографического пика посредством ПЛС-анализа со среднеквадратической ошибкой не более 20%. Посредством ПЛС-анализа удалось отнести величины площадей пиков  $1-2 \cdot 10^6$  и  $2,1-20 \cdot 10^6$  к факторам 0,50 – «DRY» и 1,00 – «OIL» для построения карты нефтегазоносности пласта. Погрешность ПЛС-моделирования – RMSE не более 0,20.
7. Показана возможность применения экспериментальных модуль-сорберов при определении углеводородов нефти в природных объектах для решения экологических задач.

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 научных трудах:

*4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, из них 1 статья в журнале, включенном в базу данных Scopus:*

1. Бадикова, А.Д. Сорбция углеводородных сорбатов, типичных для нефтяных месторождений, на поверхности полимерного адсорбента Tenax / А.В. Рулло, Р.И. Аблеев, Н.А. Бейгул, Е.А. Парамонов, И.Е. Алехина // Вестник Башкирского университета.– 2018.– Т. 23, №4.– С.1074-1078.
2. Рулло, А.В. Углеродный адсорбент в составе модуль-сорбера для исследования пассивной адсорбции углеводородов из модели нефти Баклановского месторождения / А.Д. Бадикова, Р.И. Аблеев, Р.Х. Масагутов, Н.А. Бейгул, О.П. Журкин, Д.И. Бежан // Башкирский химический журнал.– 2019.– Т. 26, №4.– С. 32-38.
3. Бадикова, А.Д. Спектральные методы анализа для изучения состава нефтешламов / Р.У. Мухамадеев, Р.Н. Ширяева, А.Г. Мустафин, А.В. Рулло, И.Г. Ибрагимов // Socar Proceedings.– 2019.– №4.– С. 32-38.
4. Бадикова, А.Д. Анализ почвенно-грунтового воздуха лесной и промышленной зоны методом пассивной адсорбции углеводородов на комбинированном адсорбенте с использованием модуль-сорберов / А.В. Рулло, Р.И. Аблеев, Р.Х. Масагутов, И.Е. Алехина // Вестник Башкирского университета.– 2019.– Т.24, №4.– С. 852-857.

**1 монография:**

5. Бейгул Н.А. Особенности адсорбции полициклических ароматических углеводородов из растворов / Р.М. Хатмуллина, А.Д. Бадикова, А.В. Рулло. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018.– 218 с.

**получен патент РФ:**

6. Патент РФ №2691711. Картридж для пассивной адсорбции углеводородов / Аблеев Р.И., Бадикова А.Д., Рулло А.В. и др. // 2019.– Бюл. №17.

**7 работ в материалах международных и всероссийских конференций:**

7. Рулло, А.В. Пассивная адсорбция углеводородов в условиях реальной геохимической съемки на комбинированном адсорбенте в составе модуль-сорберов / А.Д. Бадикова, Р.И. Аблеев, Р.Х. Масагутов // Материалы Междунар. науч. конф. «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии».– Сумгаит: Изд-во Азербайджан, 2019.– С.254-256.

8. Рулло, А.В. Анализ многомерных данных хромато-масс-спектрометрии методом главных компонент / А.Д. Бадикова, Р.И. Аблеев // Материалы XIII Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2020».– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2020.– С.61-63.
9. Рулло, А.В. Хромато-масс-спектрометрическое определение состава нефти Усинского месторождения с применением углеродного адсорбента в картридже модуль-сорберов / А.Д. Бадикова // Материалы XVIII Всерос. конф.-конкурса студентов и аспирантов (Российского отборочного этапа Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых) «Актуальные проблемы недропользования».– Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского горного университета, 2020.– С.231-231.
10. Рулло, А.В. Метод пассивной адсорбции углеводородов в анализе почвогрунта промышленной зоны на углеродном адсорбенте в картридже модуль-сорбера / А.Д. Бадикова, И.Е. Алехина // Материалы II Междунар. научно-практ. конф. «Наука и технологии в нефтегазовом деле».– Армавир: Изд-во Кубанского государственного технологического университета, 2020.– С.244-245.
11. Rullo, A.V. Geochemical exploration of oil and gas in the subsurface on a modified carbon adsorbent using projection approaches to the analysis of a data array of chromatography-mass spectrometry / A.D. Badikova, D.A. Danilova, R.Kh. Masagutov // Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика».– Пермь: Изд-во «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», 2021.– С. 220-223.
12. Рулло, А.В. Идентификация углеводородов нефти методом хромато-масс-спектрометрии с применением экспериментального углеродного адсорбента / А.Д. Бадикова, Д.А. Данилова // Материалы XIV Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2021».– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.– С. 352-353.
13. Данилова, Д.А. Модифицированный адсорбент для геохимической оценки нефтегазоносности недр / А.В. Рулло, А.Д. Бадикова // Материалы XIV Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2021».– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.– С. 369-370.

*Автор выражает глубокую благодарность  
д.г.-м.н., профессору Р.Х. Масагутову, д.физ.-мат.н., Р.Н. Бахтизину,  
д.х.н., профессору А.Г. Мустафину, к.х.н., доценту Р.И. Аблееву, к.х.н.,  
доценту Н.А. Бейгул, с.н.с. Е.А. Парамонову за внимание и участие в обсуждении работы.  
Автор признателен д.т.н., профессору А.Д. Бадиковой  
за организацию, поддержку и участие в работе.*