

УДК 504.3 +541.15

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ДЕГРАДИРОВАННЫХ НЕФТЕЙ**¹Н.К.Гулиева, ²Р.А.Джафарова, ¹С.Ф.Алиева, ²А.П.Мамедов, ¹Р.С.Рзаев**

¹Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана,
AZ 1143, Баку, ул.Ф.Агаева,9; e-mail:nukl@box.az

² Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана,
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail:anipcp@dcacs.ab.az

Методами абсорбционной спектроскопии и люминесценции исследована деградация нефти Балаханского месторождения Абшеронского полуострова в окружающей среде. Показано, что под действием природных факторов на поверхностном слое почвы и воды в составе деградированной нефти содержание смолы и асфальтенов возрастает. Предложен радиационно-термический метод очистки воды от деградированных нефтей. Установлено, что эффективность очистки воды от деградированных нефтей на 12-15% ниже, чем от свежедобытой нефти. Показано, что деградация приводит к повышению радиационной устойчивости нефти и снижается эффективность ее радиационно-термической очистки.

Ключевые слова: нефть, окружающая среда, деградация, смола, асфальтен, радиация, очистка

При длительном нахождении нефти в окружающей среде она подвергается изменению под действием природных факторов, легкая часть нефти испаряется, средняя фракция проникает вглубь земли, а более тяжелая часть подвергается деструктивным и поликонденсационным превращениям под действием солнечного излучения, воздуха, микроорганизмов и катализаторов, в качестве которых выступают компоненты приповерхностного слоя почвы [1]. Как улетучившаяся часть нефти, так и оставшаяся на поверхности воды и почвы ухудшают экологическую обстановку окружающей среды [2-3]. Исследование этих

продуктов целесообразно, с одной стороны, для выяснения возможности очистки от них окружающей среды, с другой – получения нефтепродуктов различного назначения. Эффективность применяемой технологии зависит от выбора условий и знания свойств нефти в окружающей среде.

В настоящей работе исследована деградация нефти Балаханского месторождения Абшеронского полуострова в приповерхностном слое почвы и на поверхности воды. Рассмотрены возможности радиационно-термической очистки воды от деградированной нефти.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы выделялись из почвы и воды путем экстракции с использованием в качестве экстрагента бензола. В выделенных образцах нефтепродуктов количественно определялось содержание основных компонентов – углево-

дородов, смол и асфальтенов по ГОСТ 11858-66.

Для определения структурно-группового состава этих компонентов использовались методы абсорбционной спектроскопии (ИК- и УФ-спектроскопия). УФ-спектры снимались на спектрофотометре Specord UV

VIS, ИК-спектры - на спектрофотометре М 80, спектры люминесценции наблюдались на фотоэлектрической установке, собранной на базе монохроматора спектрофотометра ЛЮМ 201 [4]. Радиационно-термическая очистка воды от нефти проводилась на

изотопном гамма-источнике «Кобальт-60» с мощностью поглощенной дозы 0.5-0.6 Гр/с. Газовые продукты разложения нефти в водной среде определялись газохроматографическим методом на приборах «Цвет-102» и «Газохром -3101».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные опыты показали, что в почве, пропитанной нефтью (образец 1), содержится 51.5% масс. нефтепродукта, 46.5% почвы и 2.0% воды. Продукт, взятый с поверхности водоема (образец 2), состоит из этих же компонентов: 80.0% нефтепродукта, 1.5% почвы, 18.5% воды. Нефть из скважины после очистки от воды и механических примесей состояла практически из одного

компонента – более 99% нефти (образец 3).

Образцы, взятые как из окружающей среды, так и из скважины, имеют очень сложный состав и исследование их физико-химических характеристик, а также выбор технологии для их очистки сопряжены с методическими трудностями. Поэтому мы выделили три фракции нефти: масла, смолы и асфальтены (табл.1).

Табл.1.Содержание масел, смол и асфальтенов в исследуемых образцах нефти (масс. %)

Образцы	Масла	Смолы	Асфальтены
1. Почва	75.21	17.02	7.77
2. Вода	80.77	14.1	4.25
3. Скважина	96.0	3.9	0.1

Как видно из приведенных данных, нефть из скважины практически состоит только из углеводородов и смол. Однако после длительного воздействия кислорода воздуха и микроорганизмов содержание углеводородов в почве и воде существенно уменьшается, а смол и асфальтенов соответственно растёт.

Под действием УФ-света ртутной лампы все исследованные образцы сильно люминесцируют, что связано с ароматическими углеводородами, входящими в их состав. Сравнительный анализ УФ и ИК спектров образцов показывает, что в ходе деградации в окружающей среде в нефтях образуются 2-3 и более -ядерные циклические соединения за счет процессов

поликонденсации. По сравнению с углеводородами интенсивность люминесценции смол и асфальтенов значительно меньше, и цвет ее меняется от бежевого (образец 3) до темно-коричневого (образец 1) [5-6]. Сопоставление люминесценции смол и асфальтенов выявило, что, как правило, смолы имеют более светлые тона люминесценции, при этом яркость ее больше, чем у асфальтенов.

На рис.1 представлены спектры возбуждения люминесценции образцов 1 и 2. Из спектра образца 1 (кривая 1) видно, что в наиболее длинноволновой области наблюдается полоса с максимумом при 440 нм, интенсивность которой значительно уменьшается в спектре образца 2 (кривая 2).

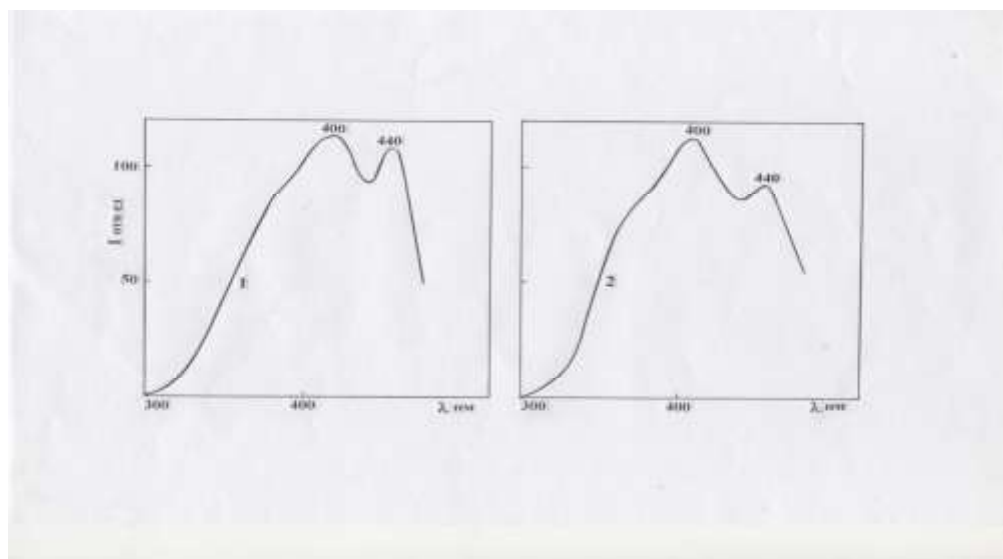


Рис.1. Спектры люминесценции нефти, извлеченной из почвы (1) и поверхности воды (2)

Эта полоса в спектре возбуждения люминесценции обусловлена периленом, обладающим люминесценцией зеленого цвета. Как для образца 1, так и для образца 2 в спектре наблюдается широкая полоса с максимумом при 400 нм, обусловленная трициклическими конденсированными ароматическими углеводородами, обладающими голубой люминесценцией. С увеличением степени конденсированности ароматических колец спектр люминесценции смещается в более длинноволновую область спектра. В ИК-спектре углеводородов также наблюдаются полосы с максимумами при 1600 и 1620 см^{-1} , в то время как в образцах 1 и 3 – только полоса при 1600 см^{-1} . Полосы при 1600 и 1620 см^{-1} обусловлены соответственно менее и более конденсированными ароматическими структурами. Таким образом, спектральные исследования показывают протекание процессов образования смол и асфальтенов в ходе деградации нефти в окружающей среде.

Ранее нами получен патент на способ очистки воды от примесей нефти (<1 мг/л) радиационно-термическим способом [7]. При

сопряженном воздействии гамма-излучения и тепла при поглощенных дозах выше 3 кГр и температуре 400 $^{\circ}\text{C}$ удается очистить около 87% исходной нефти в воде. В оптимальном режиме протекания радиационно-термического процесса радиационно-генерированные активные радикалы инициируют цепной режим разложения углеводородов в водной среде. В данном исследовании мы рассмотрели возможности применения этого метода для очистки деградированных в окружающей среде нефтей, поскольку они на практике более часто встречаются. С этой целью использовали модельные образцы смесей воды с деградированными нефтями. Начальная концентрация деградированных нефтей в воде составляла 1.0 мг/л. Процесс осуществляли в статических термостатированных условиях. Идентифицированы газовые продукты разложения нефти. Степень очистки определялась соотношением суммарной массы выделенных газов к исходной массе нефти.

На рис.2 приведены кинетические кривые изменения концентрации нефти в водной среде при температуре 400 $^{\circ}\text{C}$.

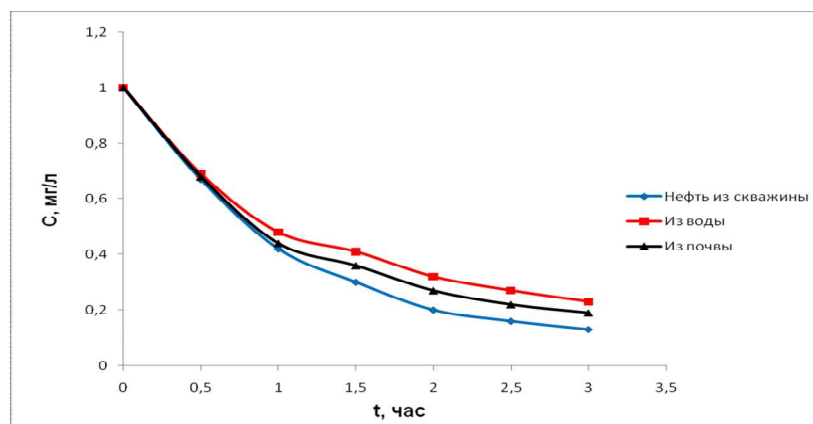


Рис.2. Кинетические кривые разложения нефти при радиационно-термической обработке при температуре 400°С

Как видно из рисунка, на начальном этапе кинетических кривых скорости разложения примесей всех трех видов нефти очень близки. После разложения почти 50% нефти наблюдается роль фракций смол и асфальтенов в процессе очистки в связи с тем, что эти фракции имеют высокую радиационную стабильность. Остаточные количества свежедобытой нефти в воде составляют 0.13 мг/л, в почве – 0.22 мг/л, а в воде – 0.28 мг/л. Несмотря на то, что в деградированной в почве нефти асфальтенов и смол больше, чем в деградированных в

водной среде образцах, глубина очистки первой больше. Это обусловлено тем, что в радиационной стойкости нефтепродуктов имеет значение не только фракционный состав, а также структура продукта. Так, в ИК-спектрах ранее нами наблюдалось сильное уменьшение алифатических $-CH_2$, $-CH_3$ -групп при деградации в водной среде, что является источником газовых продуктов.

Кинетические кривые образования газовых продуктов при очистке воды от деградированной в водной среде нефти приведены на рис 3.

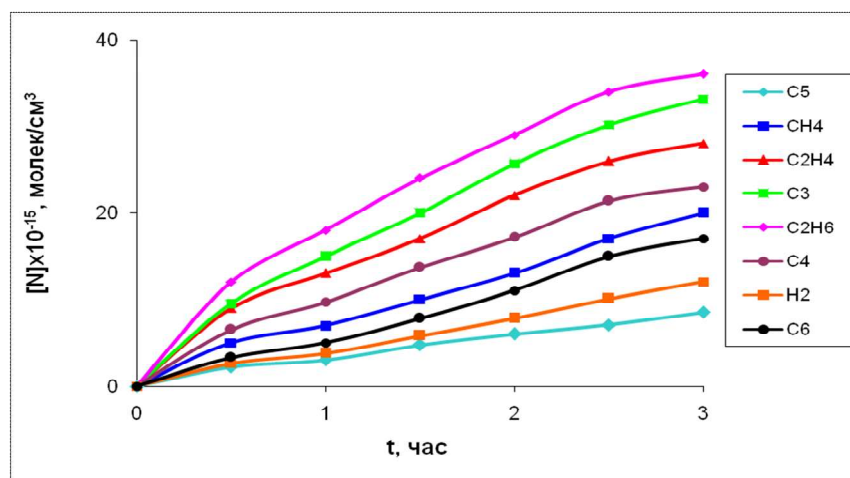


Рис.3. Кинетические кривые образования углеводородных газов при радиационно-термической очистке воды от деградированной в водной среде нефти при температуре 400°С

Из рис.3 видно, что на начальном участке кинетических кривых наблюдается линейная зависимость, затем скорости накопления газов уменьшаются из-за относительно высокой радиационной стабильности смол и асфальтенов. В отличие от свежедобытой нефти, в данном случае выходы водорода и метана гораздо меньше, чем выходы более тяжелых углеводородных газов.

При относительно низких температурах (200-300⁰С) скорость разложения исходной нефти низкая, и продукты, в

основном, остаются в жидкой фазе, поэтому с точки зрения очистки процесс не представляется интересным. Влияние температуры на соотношение выходов газовых и жидких продуктов при разложении деградированной нефти в водной среде приведено в таблице 2.

Из таблицы видно, что с увеличением температуры выделение продуктов разложения нефти в газовую фазу возрастает и это облегчает очистку воды от нефти и нефтепродуктов.

Табл. 2. Зависимость соотношения количеств газовых и жидких продуктов, полученных в результате радиационно-термического разложения деградированной нефти в водной среде, от температуры

T, ⁰ С	200	300	400
M _{газ} /M _{жид}	0.52	4.1	13.2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В окружающей среде за счет процессов испарения, фильтрации и деградации нефти под действием внешних факторов окружающей среды в ее составе содержание асфальтенов возрастает в десятки раз, а смол

- в несколько раз. При радиационно-термической очистке воды от деградированной нефти, благодаря высокой радиационной стабильности смол и асфальтенов, эффективность процесса очистки снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кошелов В.Н., Гордадзе Г.Н., Рябов В.Д., Чернова О.Б. Превращение нефтей при внутривластовом горении и длительном контакте с внешней средой. // Химия и технология топлив и масел. 2005. №26. С. 20-21.
2. Mustafayev. İ. Contribution of radiation to degradation of oil in the environment. Influence of oil-gas production to the radioecological situation in the Apsheron. Proc.of Conference. Baku, 5-7 December 2007. p. 14.
3. Mamedov A.P., Rustamov M.I., Dzhaferova R.A., Salmanova Ch.K. Photochemical Processes and Accumulation of Solar Energy in Oil
4. Ботнева Т.А., Ильина А.А., Терской Я.А. и др. Методическое руководство по люминесцентно-битуминологическим и спектральным методам исследования органического вещества пород и нефтей. М.: «Недра». 1979. 204 с.
5. Mustafayev I. Hydrogen and hydrogen containing gas formation at the radiation-thermal clean up of water from oil pollution. "The Black Sea: Strategy for Addressing its Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems". Ed. N. Veziroglu. NATO-

Science series. Springer, p.122-126. October-2012.

6. Мустафаев И.И., Гулиева Н.Г., Якубов К.М., Алиева С.Ф. Воздействие ионизирующего излучения на нефти, деградированные в окружающей среде. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2010. №10. С.59-65.

7. Mustafayev İ.İ., Quliyeva N.Q., Rzayev R.S., Aliyev S.M. Method of purification of water from oil pollution. Patent İ20080156 Azerbaijan; C02 F1/30 (2006.01); Registration №a20050175; 07.07.2005; Published 29.06.2007.

**Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант № EIF -2011-1(3)-82/12/1*

SUYUN DEQRADASIYA OLUNMUŞ NEFTLƏRİNDƏN RADIASIYA-KİMYƏVİ TƏMİZLƏNMƏSİ

N.Q.Quliyeva, R.Ə.Cəfərova, S.F.Əliyeva, Ə.P.Məmmədov, R.S.Rzayev

Lüminesensiya və absorbsiya spektroskopiyası üsulları ilə Abşeronun Balaxanı mədənlərindən götürülmüş bitumlu neftin torpaqda və su mühitində deqradasiyası tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, təbii faktorların təsiri altında torpaq və suyun üst qatlarında deqradasiya olunmuş neftin tərkibində qətranların və asfaltenlərin miqdarı artır. Suyun deqradasiya olunmuş neftdən radiasiya-termiki üsulla təmizlənməsi metodu təklif olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, suyun deqradasiya olunmuş neftlərdən təmizlənməsinin effektivliyi xam neftlə müqayisədə 12-15 % aşağıdır. Göstərilmişdir ki, neftin deqradasiyası onun radiasiyaya davamlılığını artırır, radiasiya-termiki təmizlənmənin effektivliyi isə azalır.

Açar sözlər: *neft, ətraf mühit, deqradasiya, qətran, asfalten, radiasiya, təmizləmə*

RADIATION –CHEMICAL TREATMENT OF WATER FROM DEGRADED OILS

N.K.Guliyeva, R.A.Jafarova, S.F.Aliyeva, A.P.Mamedov, R.S.Rzayev

Processes of environmental degradation of Balakhany oil on Absheron peninsula have been examined through the use of absorption spectroscopy and luminescence methods. It found that under the influence of natural factors the content of tar and asphaltene increases on the surface layer of soil and water in the degraded oil. The radiation-thermal method of water treatment from degraded oils is offered. It revealed that efficiency of water treatment from degraded oils is down 12-15 % from newly extracted oil.

Keywords: *oil, environment, degradation, tar, asphaltene, radiation, treatment.*

Поступила в редакцию 02.10.2013.