

УДК: 504.3+541.15

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВ ПРИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ НЕФТИ, ДЕГРАДИРОВАННОЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ****С.Р. Гаджиева<sup>1</sup>, Н.К. Гулиева<sup>2</sup>, А.А. Самедова<sup>1</sup>, И.И. Мустафаяев<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Бакинский Государственный Университет

AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: 23aytan.samad@gmail.com

<sup>2</sup>Институт радиационных проблем Национальной АН АзербайджанаAZ 1143, Баку, ул. Ф.Агаева, 9; e-mail: [imustafayev@mail.ru](mailto:imustafayev@mail.ru)

Поступила в редакцию 11.03.2018

*Изучены закономерности образования  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $\Sigma C_3$  и  $\Sigma C_4$  при воздействии гамма-излучения на масляные и смолистые фракции нефти, деградированной в водной среде. Для сравнения изучены также закономерности газообразования из свежедобытой нефти. Показано, что радиационно-химические выходы всех газов из сырой нефти выше, чем из деградированной в водной среде нефти. Выход газов из масляной фракции выше, чем из смолы как для свежей, так и для деградированной нефти. В отличие от свежедобытой нефти при радиоллизе деградированной нефти в продуктах наблюдается монооксид углерода. Обсуждается механизм образования газов. Газовые продукты радиационно-химического превращения деградированных нефтей образуются в процессах рекомбинации и отрыва радиационно-генерированных радикалов.*

**Ключевые слова:** нефть, экология, деградация, радиоллиз, масляная фракция, смолистая фракция, радиационно-химический выход

**ВВЕДЕНИЕ**

Масштабы распространения и эволюция поведения нефтяного загрязнения в водном бассейне зависят от состава нефти, скорости течения воды, силы ветра, температуры, солнечной и ионизирующей радиации и т.п. Большинство нефтяных загрязнений океана образуется в результате транспортных перевозок, катастроф, природных источников, из промышленных и городских отходов, отходов прибрежных нефтеочистительных заводов [1].

Нефть и продукты ее деградации, особенно полициклические ароматические углеводороды, создают серьезные экологические проблемы в окружающей среде, негативно воздействуют на здоровье человека и экосистему в целом.

За последние 35-40 лет проводятся серьезные исследования по очистке водных ресурсов от нефтяных загрязнений. Однако вопросы деградации нефти в водной среде изучены недостаточно. Вместе с тем,

степень деградации нефти значительно влияет на эффективность процессов очистки от нефтяных загрязнений. Эта задача представляет интерес также для сбора нефтепродуктов из окружающей среды [2].

В данной работе приведены результаты исследования закономерностей образования газов при радиационно-химическом разложении деградированной и свежедобытой нефти. Эти исследования представляют интерес по двум причинам. Во-первых, для оценки роли радиации в деградации нефти в окружающей среде. Известно, что находящиеся в составе пластовых вод радионуклиды природного происхождения при добыче нефти выбрасываются в окружающую среду. Воздействие излучения от этих радионуклидов на нефть за длительный срок приводит к образованию газов и изменению строения и состава нефти. Во-вторых, в определенных условиях можно с

высокой эффективностью превращать значительную часть деградированной нефти в газообразное топливо и использовать в качестве химического сырья и энергоносителей.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы деградированной нефти взяты из озера в Сураханских нефтепромыслах с площадки с координатами GPS - 1.N-40<sup>1</sup>21 537, E050 00585; 2.N-40<sup>1</sup> 21 631, E 050 00680; 3.N-40<sup>1</sup> 21 976, E 050 00135, а свежедобытая нефть - из близлежащей термохимической установки разделения нефти из пластовых вод. Физико-химические характеристики сырой нефти взяты из исследований Института нефтехимических процессов НАНА, а параметры деградированных нефтей определены нами.

Поскольку нефть представляет собой очень сложную смесь, состоящую из алифатических и нафтеновых углеводородов, ароматических соединений, асфальто-смолистых веществ, изменения которых под действием радиации могут быть различными, для понимания механизма протекающих процессов, мы разделили образцы на 3 фракции – масляную, смолистую и асфальтовую.

В сырой нефти Сураханского месторождения асфальтены практически отсутствуют, а в деградированных нефтях их количество не превышает 0.4%. Поэтому их радиолит не был изучен отдельно. Содержание масляной фракции в сырой нефти составляло 92.5%, содержание смол - 7.5%, эти величины для деградированной нефти составляют, соответственно 82.8 % и 16.8%.

Таким образом, радиолиту подвергались 4 типа нефтяных образцов.

После достаточного смешивания образцы по 2 г размещены в стеклянные ампулы объемом 30 мл. После сушки и очистки от влаги и окклюдированных газов термовакуумным способом ампулы запаивались. Остаточное давление составляло 0.1 мм рт.ст. Облучение проводилось на источнике гамма-излучения Co-60. Мощность поглощенной дозы определялась методом ферросульфатной дозиметрии и составляла  $I=0.27$  Гр/с. Исследование проводилось в пределах поглощенной дозы  $D=0-110$ кГр.

Основные показатели эффективности радиационно-химических процессов газообразования: выход в единицах (N, молек/г), скорость образования (W, молек/гс), радиационно-химические выходы (G, молек/100 эВ). В тоже время рассмотрены изменения состава жидких фракций и их молекулярный групповой состав.

Для определения структурно-группового состава этих компонентов использовали методы абсорбционной спектроскопии (ИК - спектры) - на спектрофотометре "VARIAN 640-IR" в диапазоне длин волн 4000-600 см<sup>-1</sup>. Идентификация полос полученных спектров проводили в соответствии с [3].

Газовые продукты анализированы с использованием приборов "Agilent GC 7890A", «Газохром-3101», чувствительность по отдельным газам определена методом абсолютной калибровки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1,2 в качестве примера показаны кинетические кривые образования водорода и этана при радиационно-химических превращениях масляной и смолистой фракций свежей и деградированной нефти. Подобные кривые имеются для газов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, а СО образуется

только в случаях деградированной нефти. Характерными особенностями кинетических кривых является то, что при образовании водорода из масляной фракции во всем изученном интервале поглощенной дозы концентрация водорода растет линейно с увеличением дозы как для

свежей, так и деградированной нефти. В случае радиолитической смолы свежей и деградированной нефти на кинетических кривых наблюдается насыщение при дозах выше 25 кГр. Причем, чем выше молекулярная масса газа, тем раньше наступает стадия насыщения на

кинетических кривых. Наступление стадии насыщения по всей видимости связано с ограниченностью ресурсов для образования легких углеводородных радикалов, таких как  $H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , которые являются предшественниками молекулярных газовых продуктов.

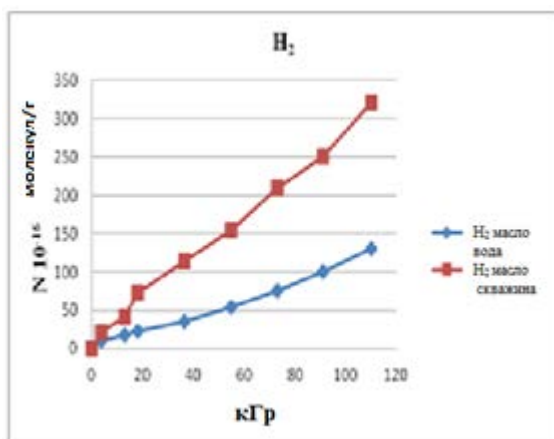


Рис. 1а. Кинетические кривые образования водорода при радиолитической масляной фракции свежей и деградированной нефти

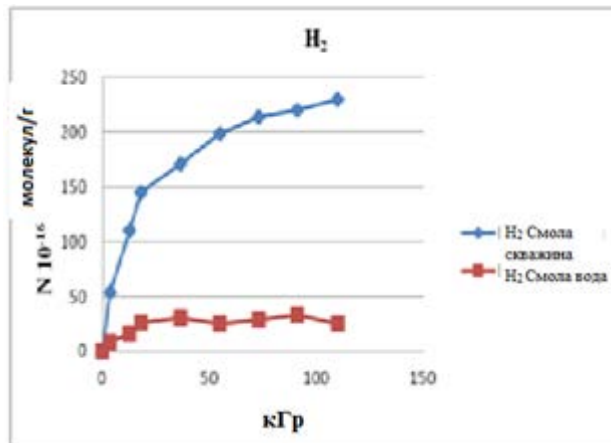


Рис. 1б. Кинетические кривые образования водорода при радиолитической смолистой фракции свежей и деградированной нефти

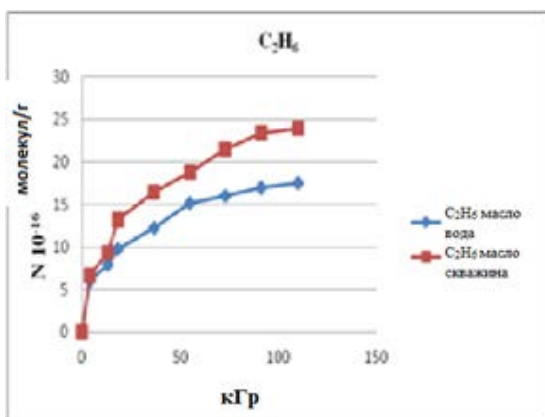


Рис. 2а. Кинетические кривые образования этана при радиолитической масляной фракции свежей и деградированной нефти

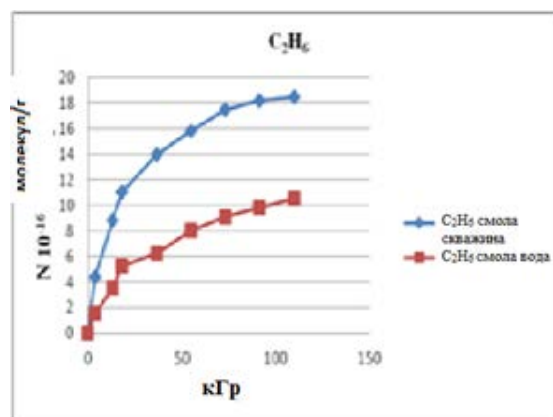


Рис. 2б. Кинетические кривые образования этана при радиолитической смолистой фракции свежей и деградированной нефти

По кинетическим кривым рис. 1 и 2 определены скорости образования и соответственно радиационно-химические

выходы газов, средние значения которых приведены на таблице 1.

Табл. 1. Средние значения радиационно-химических выходов газов ( $G$ , молек/100 эВ)

Фракции	$H_2$	$CO$	$CH_4$	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$\Sigma C_3$	$\Sigma C_4$	$\Sigma C_5$
Масляная фракция свежей нефти	0.57		0.06	0.08	0.10	0.05	0.02	0.016

Масляная фракция деградированной нефти	0.240	0.056	0.018	0.050	0.080	0.022	0.014	0.011
Смола свежей нефти	0.48		0.036	0.05	0.045	0.01	0.01	0.011
Смола деградированной нефти	0.14	0.043	0.012	0.015	0.26	0.01	0.008	0.0095

Из таблицы видно, что радиационно-химические выходы всех газов из сырой нефти выше, чем из деградированной в водной среде нефти. Выход газов из масляной фракции выше, чем из смолы как для свежей, так и для деградированной нефти.

Значения радиационно-химических выходов газов меняются в следующей последовательности :  $H_2 > CH_4 > C_2H_4 > C_2H_6 > \Sigma C_3 > \Sigma C_4 > \Sigma C_5$ . По мере утяжеления газов радиационно-химические выходы уменьшаются, что связано со сложной перегруппировкой углеводородных радикалов для образования тяжелых газов. Следует отметить, что, в отличие от сырой нефти, из деградированных нефтей образуется монооксид углерода, что связано с наличием кислородсодержащих

функциональных групп в составе деградированных нефтей.

Сравнение ИК-спектров исходных и облученных образцов нефтей показывает, что по мере повышения поглощенной дозы в составе нефтей оптические плотности, соответствующие группам  $-CH_2-$ ,  $-CH_3$ ,  $-OCH_2$ , уменьшаются в 2 раза (Рис.3). Это свидетельствует о том, что радиационно-стимулированный распад нефти происходит в функциональных группах. Действительно, анализ структурно-группового состава нефти показывает (рис.3), что распад ароматических и циклических частей нефти маловероятен, поглощенная энергия радиации быстро передается на функциональные группы  $-CH_2-$ ,  $-CH_3$ ,  $-OCH_2$ , которые являются источниками радикалов  $H^*$ ,  $*CH_3$  и  $*C_2H_5$  и т.п.

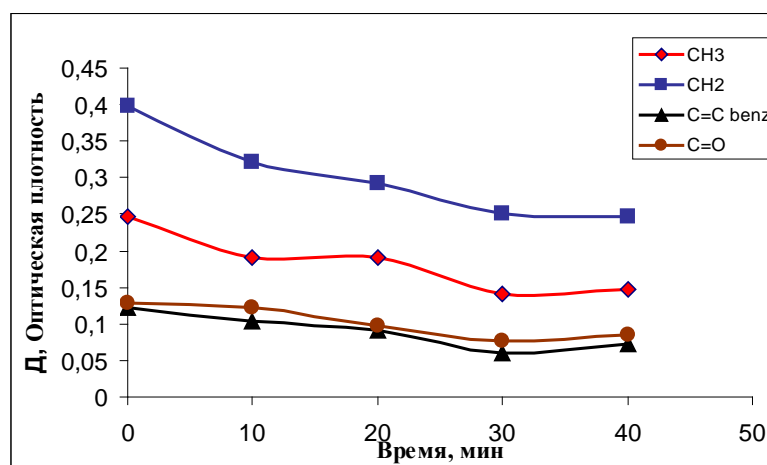


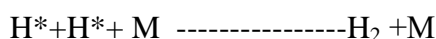
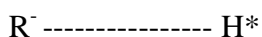
Рис. 3. Кинетические кривые изменения оптической плотности различных функциональных групп при радиационно-химическом воздействии на масляные фракции деградированной нефти

На кинетических кривых образования газов  $C_2-C_5$  при дозах выше 40 кГр наблюдается тенденция насыщения. Состояние насыщения может быть связано с двумя причинами: протекание обратных радиационно-химических реакций расходования газовых продуктов и ограниченности ресурсов этих газов в исходном компоненте. Исследования показывают, что в реакционной зоне при дозах 40-60 кГр концентрация этих газов не превышает  $10^{15}-10^{15}$  молек/мл, поэтому протекание обратных радиационно-химических реакций маловероятно.

Вероятно, что состояние насыщения на кинетических кривых образования относительно тяжелых газов связано с ограниченностью ресурсов  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  и других радикалов. Поэтому с увеличением молекулярной массы газов их радиационно-химические выходы уменьшаются. По этой

причине выходы газов в сырой нефти выше, чем в деградированной, или же выходы газов в масляной фракции больше, чем в смолистой. Естественно, здесь нельзя пренебречь ролью радиационно-стимулированной поликонденсации в повышении радиационной стойкости сырой и деградированной нефти. В ходе облучения выделения функциональных групп и образование сетчатой структуры в органической массе приводят к повышению радиационной стойкости, и скорость образования газов уменьшается.

Следует отметить, что существует классический механизм образования газов при радиационно-химическом разложении нефтяных углеводородов [4-5]. Согласно этому механизму, радиационная генерация атомов Н и их дальнейшая реакция рекомбинации приводит к образованию молекулярного водорода.



Наблюдение радиационно-химического выхода  $G(H_2) < 0.5G(H)$  при комнатной температуре может быть связано с затруднением процесса диффузии атомов Н в конденсированной среде при комнатной температуре, а также захватом

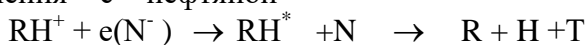
атомов Н акцепторами в сложной структуре нефти.

В условиях наших экспериментов образование более тяжелых газов также связано с реакциями радиационно-генерированных радикалов Н,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  и др.

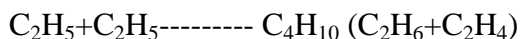
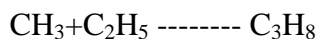
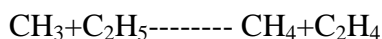
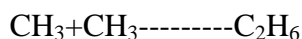
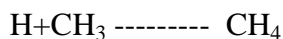


Заряженные частицы, возникающие при первичном акте взаимодействия ионизирующего излучения с нефтяной

матрицей, также быстро превращаются в радикальные продукты:

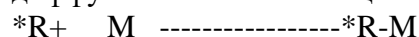


Эти радикальные продукты превращаются в газы по реакциям:

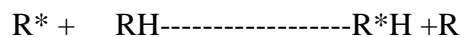


Для протекания этих реакций не требуется энергия активации, барьерами

для таких реакций являются процессы диффузии и их захват акцепторами:



Следует отметить, что если в большинстве случаев радиационно-генерированные частицы имеют тепловую энергию, гораздо большей термодинамической, то нельзя пренебречь реакцией отрыва с образованием газов типа



Таким образом, газовые продукты радиационно-химического превращения деградированных нефтей образуются в процессах рекомбинации и отрыва радиационно-генерированных радикалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н., Рябов В.Д., Чернова О.Б. Превращение нефтей при внутрислоевом горении и длительном контакте с внешней средой. //Химия и технология топлив и масел. 2005, №2, с. 20-21.
2. Садыхова П.Р., Аминбеков А.Ф. Углеводороды в поверхностных донных отложениях Каспийского моря вблизи Апшеронского полуострова. // Молодой ученый. 2014, №19, с. 138-145.
3. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва. 2012, 54 стр.
4. Полак Л.С. Радиолит углеводородов (Некоторые физико-химические проблемы). Под ред. А.В. Топчиева, Л.С. Полака. М. Изд-во Академии Наук СССР, 1962, 208 с.
5. Мустафаев И.И., Гулиева Н.К. Радиационно-термические превращения пентадекана. // Химия высоких энергий. 1999, т. 33, №5, с. 354-359.

## REFERENCES

1. Koshelev V.N., Gordadze G.N., Rjabov V.D., Chernova O.B. Oil transformation in terms of intra-stratal combustion and long-term contact with external medium. *Himija i tehnologija topliv i masel - Industrial Chemistry and Chemical Engineering*. 2005, no. 2, pp. 20-21. (In Russian).
2. Sadyhova P.R., Aminbekov A.F. Hydrocarbons in surface bottom sediments of the Caspian Sea near the Apsheron peninsula. *Molodoj uchenyj*. 2014, no.19, pp. 138-145. (In Russian).
3. Tarasevich B.N. IR-spectra of main classes of organic compound. Reference materials. MSU, Moscow, 2012, 54 p.
4. Polak L.S. Hydrocarbon radiolysis of organic compounds (Some physical-chemical questions). Ed. by A. V. Topchiyev, L.S. Polak. Moscow, 1962, 208 p.
5. Mustafaev I.I., Gulieva N.K. Radiation-thermic pentadecane transformations. *Khimiya vysokikh energii - High Energy Chemistry*. 1999, vol. 33, no. 5, pp. 354-359. (In Russian).

## ***KINETICS OF GAS GENERATION DURING RADIATION-CHEMICAL TRANSFORMATION OF OIL DEGRADED IN AQUEOUS MEDIUM***

*S.R. Hajiyeva<sup>1</sup>, N.K. Guliyeva<sup>2</sup>, A.A. Samadova<sup>1</sup>, I.I. Mustafayev<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Baku State University*

*Zakhid Khalilov str., 23 AZ 1148 Baku, e-mail: 23 aytan.samad@gmail.com*

<sup>2</sup>*Institute of Radiation Problems of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,*

*9, F. Agayev str., AZ 1143, Baku; e-mail: [imustafayev@mail.ru](mailto:imustafayev@mail.ru)*



Regularities of  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $\Sigma C_3$  and  $\Sigma C_4$  formation under the effect of gamma radiation on oil and resinous fractions of oil degraded in the aqueous medium were studied. For comparison, regularities of gas formation from freshly extracted oil had also been examined. It revealed that radiation-chemical yields of all gases out of crude oil are higher than from degraded aqueous medium oil. Gas yields out of lube fraction are up from resin, both for fresh and degraded oil. In contrast to freshly extracted oil, carbon monoxide is observed in the radiolysis of degraded oil products. Mechanism of gas generation is discussed. Gas products of radiation-chemical transformation of degraded oils are formed during recombination processes and separation of radiation-generated radicals.

**Keywords:** oil, ecology, degradation, radiolysis, oil fraction, lube fraction, radiation-chemical yield

### **SU MÜHİTİNDƏ DEQRADASIYAYA UĞRAMIŞ NEFTİN RADİASIYA-KİMYƏVİ ÇEVRİLMƏSİ ZAMANI QAZLARIN YARANMASI KİNETİKASI**

**S.R. Hacıyeva<sup>1</sup>, N.Q. Quliyeva<sup>2</sup>, A.A. Səmədova<sup>1</sup>, İ.İ. Mustafayev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Bakı Dövlət Universiteti,

AZ 1148 Bakı, Z. Xəlilov küç. 23, aytan.samad@gmail.com

<sup>2</sup>AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu,

AZ 1143, Bakı, F.Ağayev küç. 9; e-mail: imustafayev@mail.ru

Su mühitində deqradasiyaya uğrayan neftin yağ və qətran fraksiyasının qamma-şüalanması zamanı  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $\Sigma C_3$  və  $\Sigma C_4$  yaranması qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Eyni zamanda müqayisə üçün xam neftdən qazıyaranma qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. Xam neftdən müqayisədə deqradasiya uğramışın radiolizi zamanı məhsullarda karbon monooksid müşahidə olunur. Radikal reaksiyalara görə qazların yaranması mexanizmi müzakirə olunur.

**Açar sözlər:** neft, ekologiya, deqradasiya, radioliz, yağ fraksiyası, qətran fraksiyası, radiasiya-kimyəvi çıxım.