

ДЕГРАДАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ СЫРОЙ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ЗАГРЯЗНЕННОЙ МОРСКОЙ ВОДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-СВЕТА

Т. С. Идрисов, М. А. Курбанов, У. А. Кулиева*

Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, г. Баку,
Азербайджанская республика, *e-mail: tariel.idrisov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2018 г.

Аннотация – В данной работе исследованы фотохимические процессы деградации различных компонентов морской воды (Каспийское море), загрязненной нефтью и нефтепродуктами, при ее облучении полным спектром ртутной лампы ПРК-4. Изучена кинетика изменения концентраций нефтяных, ароматических и алифатических соединений в образцах под действием УФ-света. Установлено, что общее содержание нефтяных углеводородов и *n*-алканов уменьшается с увеличением продолжительности облучения. Напротив, концентрации ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) увеличиваются с ростом времени облучения. Полученные УФ-спектры образцов согласуются с установленной закономерностью.

Ключевые слова: морская вода, загрязнение нефтью и нефтепродуктами, УФ-радиация, деградация, фотохимические превращения.

DEGRADATION OF INGREDIENTS OF CRUDE OIL AND OIL PRODUCTS IN POLLUTED SEA WATER UNDER THE ACTION OF UV-LIGHT

T. S. Idrisov, M. A. Gurbanov, and U. A. Gulieva*

Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of
Azerbaijan, *e-mail: tariel.idrisov@mail.ru

Received September 21, 2018

Abstract – Photochemical degradation process for ingredients of sea water (the Caspian Sea) polluted with oil and oil products was investigated under irradiation with the full spectrum of the PRK-4 mercury lamp. The kinetics of changes in total petroleum hydrocarbon level and concentrations of aromatic (BTEX) and aliphatic (*n*-alkanes) compounds in samples exposed to the action of UV light was studied. It was found that both the total petroleum hydrocarbon level and the level of *n*-alkanes decreased with an increase in irradiation exposure time. On the contrary, the levels of BTEX aromatic compounds (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) increased with extending exposure periods. The observed UV spectra of the samples were consistent with the established relationships.

Keywords: sea water, pollution with oil and oil products, UV-radiation, degradation, photochemical transformations.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение морской воды нефтью и нефтяными продуктами происходит в процессах бурения, добычи и перевозки нефти морским транспортом. Кроме того, загрязнение морской воды компонентами нефти происходит за счет попадания в нее отходов различных промышленных объектов [1].

Определенная часть сырой нефти, выливающейся на верхний слой морской воды, первоначально остается в виде нефтяного слоя, а затем под действием диффузии проникает в воду в течение определенного времени в виде суспензии и подвергается различным химическим преобразованиям. Фотохимические превращения компонентов нефти под действием солнечного излучения (включая область видимых ультрафиолетовых лучей) являются одним из процессов деградации нефти [2-6]. Известно, что моноциклические и полициклические ароматические углеводороды имеют способность поглощать УФ-лучи в спектральной области $\lambda_{\text{макс}} > 250$ нм. Как следствие этих фотохимических процессов, возможны также химические превращения других компонентов нефти в реакциях активных частиц фотолиза вышеуказанных компонентов.

Целью данной работы является исследование фотохимических превращений загрязненной нефтью морской воды под действием УФ-излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для анализа были подготовлены экстракцией из загрязненной морской воды по стандартной методике ISO 93377-2. Согласно методике, образец объемом 1 л подкисляется до $\text{pH} < 2$ добавлением HCl или H_2SO_4 и подвергается экстракции дихлорметаном (25 мл) 3 раза. Полученные экстракты собираются и из этого раствора берут 2 мл для анализа на содержание БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол). Оставшееся количество экстракта используется для разделения полярных и неполярных фаз с помощью колонки, заполненной силикагелем, для анализа на общее количество углеводородов и *n*-алканов.

Моноароматические углеводороды анализировали на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 PLUS на капиллярной колонке Rxi-5 MS длиной 30 м x 0,25 мм. Температура инжектора 230°C, детектора 300°C. Температурный режим программировался следующим образом: температура 40°C поддерживалась 8 мин, затем проводился нагрев со скоростью 10°C/мин до 120°C. В качестве газа носителя использовали гелий. Скорость газа носителя 6,2 мл/мин, в колонке – 1,6 мл/мин. В качестве регулирующего газа использовали азот (25 мл/мин). Калибровка проводилась по стандартному раствору в дихлорметане.

Обнаружение продуктов фотохимических превращений и идентификацию компонентов нефти проводили хроматографическими методами в соответствии с ISO 11423-2. Результаты показаны в таблицах.

Облучение проводили под действием ртутной лампы ПРК-4 среднего давления. Образцы облучались в кварцевых ампулах объемом 50 мл в

статических условиях при комнатной температуре. Поток излучения определен с помощью ацетоновой дозиметрии по образованию монооксида углерода (квантовый выход $\phi_{CO} = 1$) [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В составе исходного образца морской воды были идентифицированы следующие органические компоненты: поверхностно-активные вещества (ПАВ), фенолы, нефтяные углеводороды. Их содержание, а также значения химического потребления кислорода (ХПК) и кислотности представлены в таблице 1.

Таблица 1. Углеводородный состав и свойства исходного образца морской воды

Органическое вещество	Количество
ПАВ	23,796 мг/л
Фенолы	2,868 мг/л
Нефтяные углеводороды	25,689 мг/л
ХПК	3,54 мг/л
pH	8,40

Состав неорганических ионов, а также показатели качества морской воды, определенные по стандартным методикам, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Состав неорганических компонентов и показатели качества загрязненной морской воды

Показатели	Количество	Показатели	Количество
Fe	0,011 мг/л	Соленость	10,9 ‰
Al	0,01 мг/л	Запах	5
Ni	0,001 мг/л	мутность	-
Cu	0,002 мг/л	Карбонатный ион	15 мг/л
Zn	0,002 мг/л	Гидрокарбонатный ион	213,5 мг/л
As	0,001 мг/л	Ион хлора	5147,5 мг/л
Cd	0,0001 мг/л	Общая жесткость	72,0 мг/л
Pb	0,0001 мг/л	Ион кальция	300 мг/л
Аммоний	<0,02 мг/л	Ион магния	693,12 мг/л
Нитрат	1,184 мг/л	Сульфатный ион	2785,74 мг/л
Нитрит	0,016 мг/л	K ⁺ + Na ⁺ ионы	3105,0 мг/л
Электропроводность	18,50x10 ³ μS	Минеральность	12259,86 мг/л

Полученные результаты анализа показывают загрязнение воды не только сырой нефтью, но и веществами, использующимися при разведке, бурении и добыче нефти (ПАВ, органические растворы, соли и др.).

Для выяснения физико-химических превращений в облученных образцах морской воды отслеживали изменение следующих показателей – общее содержание нефтяных углеводородов (ОСНУ), содержание n-алканов и

содержание ароматических соединений - показатель БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол).

На рис. 1 приведены зависимость концентраций компонентов БТЭК в объеме воды при разной длительности облучения образцов загрязненной морской воды.

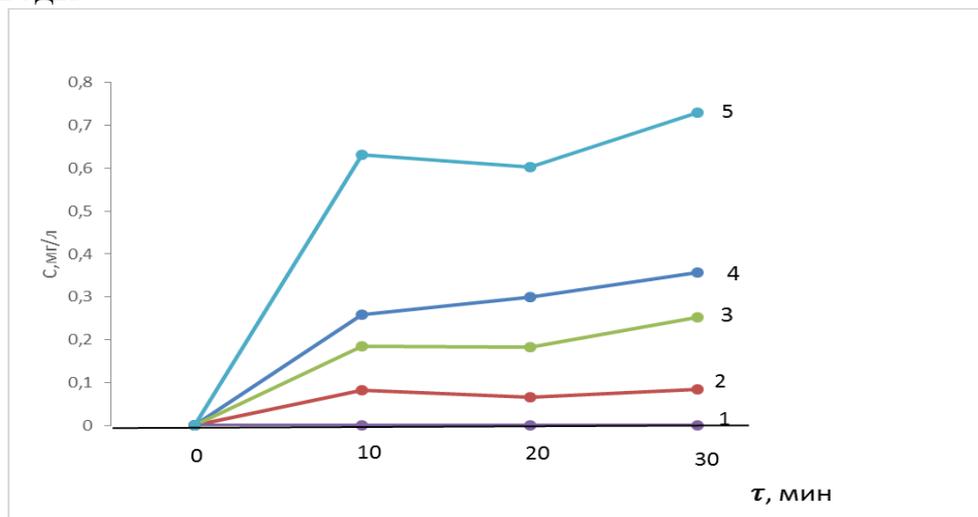


Рис. 1. Зависимость концентрации компонентов БТЭК в объеме воды от времени облучения морской воды: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – м/п-ксилол, 5 – о-ксилол.

В таблице 3 приведена зависимость суммарного количества нефтяных углеводородов, ароматических соединений и н-алканов от времени облучения полным спектром ртутной лампы в интервале 10–30 минут.

Таблица 3. Зависимость суммарного количества различных компонентов загрязненной морской воды от времени облучения

t (мин)	0	10	20	30
ОСНУ (мг/л)	25,689	25,460	15,568	9,989
н-алканы (мг/л)	0,040	0,026	0,021	0,016
БТЭК (мг/л)	0	1,148	1,156	1,425

Примечание: ОСНУ – общее содержание нефтяных углеводородов; БТЭК – бензол, толуол, этилбензол, ксилол

Как видно из таб. 3, суммарные концентрации ОСНУ и н-алканов уменьшаются со временем облучения. В отличие от них концентрации ароматических соединений БТЭК растут с ростом времени облучения, т.е. с увеличением продолжительности облучения наблюдается антибатность в изменении концентраций нефтяных углеводородов и ароматических соединений.

В состав идентифицированных н-алканов входят фракции углеводородов от $C_{10}H_{22}$ до $C_{28}H_{58}$. Облучение образцов приводит к росту концентрации фракций $C_{10}H_{22}$, $C_{26}H_{54}$ и $C_{28}H_{58}$. Концентрация остальных алканов практически не изменяется со временем облучения. Концентрации бензола и этилбензола

растут с повышением время облучения. Концентрации толуола и о-ксилола также слегка увеличиваются.

За изменением концентраций компонентов нефтяных углеводородов и продуктов их фотохимического разложения следили также с помощью метода УФ-спектроскопии. На рисунке 2 представлена зависимость оптической плотности продуктов деградации в области 200–250 нм при различной продолжительности облучения (10–20 мин).

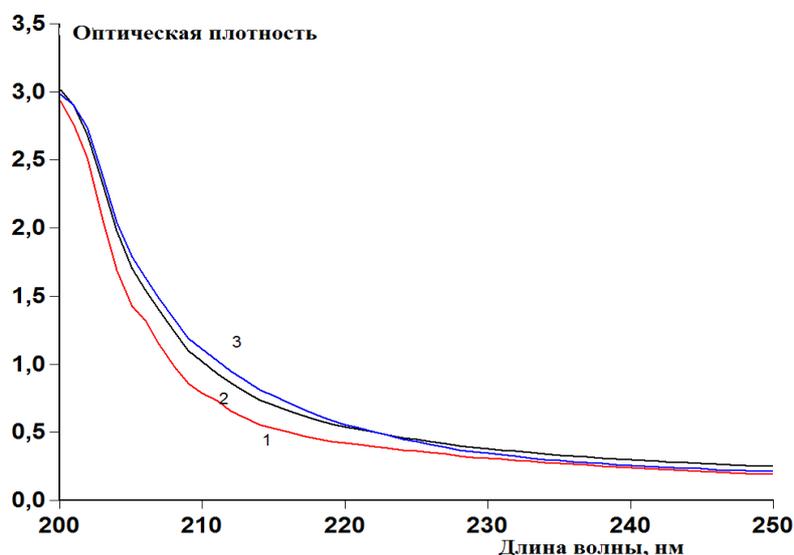


Рис. 2. Поглощение УФ-света образца загрязненной морской воды в области 200–250 нм при различной продолжительности облучения: 1 – исходный, 2 – 10 мин, 3 – 20 мин.

Как видно из рис. 2, с ростом времени облучения поглощение в видимой области УФ-спектра растет. Сравнение этой зависимости с данными таб. 3 подтверждает полученные данные и также свидетельствует об увеличении содержания ароматических соединений (показатель БТЭК) с увеличением времени облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что воздействие УФ-излучения на загрязненную морскую воду приводит к разложению углеводородных компонентов, имеющих поглощение в УФ-области спектра. Полученные активные частицы, реагируя с другими молекулами загрязняющих веществ, приводят к деградации исходных компонентов (нефтяных углеводородов, ароматических и алифатических соединений). Суммарные концентрации нефтяных углеводородов и n-алканов уменьшаются со временем облучения. В отличие от них концентрации ароматических соединений БТЭК растут с ростом времени облучения, т.е. с увеличением продолжительности облучения наблюдается антибатность в изменении концентраций нефтяных углеводородов и ароматических соединений. Полученные данные могут быть полезными при разработке способов очистки загрязненной морской воды.

Список литературы:

1. *Левелл Д.* Обзор возможных видов воздействия на природную окружающую среду. Семинар: Охрана окружающей среды при разведке и эксплуатации морских нефтяных месторождений. Баку, 1993.
2. *Утебаев У. и др.* // Нефтепереработка. 1990. № 11. С. 21.
3. *Руденко М.Ф., Сурков М.И., Савенкова И.В.* // Вестник АГТУ. 2008. № 6 (47). С. 148.
4. *Наджафова М.А., Мамедов А.П.* Асфальтены и смолы пиролизного происхождения – фотосенсибилизаторы разложения органических соединений // Материалы 6-й Международ. конф. 5–6 сентября 2006 г. Томск: Изд-во СО РАН, 2006. С. 465.
5. *Салманова Ч.К.* Автореферат дис. ... докт.хим.наук. Баку: Ин-т нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, 2011.
6. *Fathalla E.M.* Degradation of Crude Oil in the Environment: Toxicity Arising Through Photochemical Oxidation in the Aqueous Phase. Alexandria, Ägypten, 2007.
7. *Сергеев Г.Б., Романов В.В.* Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1980. 375 с.

References:

1. *Levell D.* Overview of potential impacts on the natural environment. Seminar: Environmental Protection in the Exploration and Exploitation of Offshore Oil Fields. Baku, 1993.
2. *Utebayev U. et al.* // Neftepererarabotka [Oil refining]. 1990. No. 11. P. 21 [in Russian].
3. *Rudenko M.F., Surkov M.I., Savenkova I.V.* // Vestnik AGTU [Bulletin of ASTU]. 2008. No. 6 (47). P. 148 [in Russian].
4. *Najafova M.A., Mamedov A.P.* Proceedings of the 6th Intern. Conf. September 5–6, 2006 Tomsk: Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2006. P. 465 [in Russian].
5. *Salmanova Ch.K.* Thesis synopsis. Dr. habil. (Chemistry). Baku: Yu. G. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes of NAS of Azerbaijan, 2011 [in Russian].
6. *Fathalla E.M.* Degradation of Crude Oil in the Environment: Toxicity Arising Through Photochemical Oxidation in the Aqueous Phase. Alexandria, Ägypten, 2007.
7. *Sergeev G.B., Romanov V.V.* Experimental methods of chemical kinetics. M.: Vysshaya Shkola, 1980. 375 p. [in Russian].