

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
НЕФТЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ****Гулиева Н.К., Мустафаев И.И., Набизаде З.О., Чичек Ф.А.***Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку,**e-mail: radiasiya@irp.science.az, interproj-irp@yandex.ru*

На объектах транспорта и добычи нефти проблема с нефтяными отложениями (НО) в полной мере до сих пор не решена и требует усовершенствования методов предотвращения и удаления нефтяных отложений. В случае аварий нефтепроводов при сжигании или захоронении НО на полигонах, производимых нефтеперерабатывающими заводами, окружающая среда: животный мир, растительность, вода, воздух – подвергаются вредному воздействию множества содержащихся в сырой нефти компонентов. Для снижения негативного воздействия отходов на окружающую среду и увеличения глубины переработки нефти необходимо решение проблем с НО – изучение их состава и свойств, разработка способов их утилизации. Подробная информация о составе и свойствах нефтяных отложений необходима для возможности управления отходами, разработки различных способов и технологий предупреждения образования НО и их удаления с поверхности нефтепроводов. Исследовано воздействие гамма-радиации на состав нефтяных отложений, образовавшихся на поверхности нефтепровода при транспортировке нефти, наличие в их составе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и их радиационно-химические превращения, определены радиационно-химические выходы газов. Приводятся дозные зависимости изменения концентраций отдельных групп ПАУ при радиоллизе НО. Установлены значительные изменения концентраций при радиоллизе наиболее токсичных ПАУ с увеличенным содержанием бензольных колец в их составе. Результаты данных позволяют использовать их в управлении отходами перекачиваемой нефти.

**Ключевые слова:** нефтепровод, нефтяные отложения, радиоллиз, радиационно-химический выход, полициклические ароматические углеводороды

**RADIATION-CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF OIL DEPOSITS****Gulieva N.K., Mustafaev I.I., Nabizade Z.O., Chichek F.A.***Institute of Radiation Problems Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku,**e-mail: radiasiya@irp.science.az, interproj-irp@yandex.ru*

At oil transport and production facilities, the problem with oil deposits (OD) has not yet been fully resolved, and requires improvements in methods for preventing and removing oil deposits. In case of accidents of oil pipelines, when burning or burying OD at landfills produced by some refineries, the environment-fauna, vegetation, water, air are exposed to harmful effects of many of its components contained in crude oil. To reduce the negative impact of waste on the environment and increase the depth of oil processing, it is necessary to solve problems with OD, study their composition and properties, and develop methods for their utilization. Detailed information on the composition and properties of oil deposits is necessary for the possibility of waste management, the development of various methods and technologies for preventing the formation of OD and their removal from the surface of oil pipelines. The impact of gamma radiation on the composition of oil deposits formed on the surface of the oil pipeline during oil transportation, the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their radiation-chemical transformations, and the radiation-chemical gas yields were determined. Dose dependencies of changes in concentrations of individual PAH groups during OD radiolysis are given. Significant changes in the concentrations during radiolysis of the most toxic PAHs with an increased content of benzene rings in their composition have been established. The results of the data allow them to be used in the management of pumped oil waste.

**Keywords:** oil pipeline, oil deposits, radiolysis, radiation-chemical yield, polycyclic aromatic hydrocarbons

При добыче и транспортировке нефти на внутренней поверхности нефтепровода осаждаются выделившиеся из нефти отложения, состав и свойства которых зависят от исходной нефти, а также от технических характеристик трубопровода и процесса транспортировки. Это происходит в связи с колебаниями температуры окружающей среды и другими факторами. Для предприятий нефтедобычи и нефтепереработки нефтяные отложения представляют серьезную проблему как с технической, так и с экологической точек зрения [1]. Накопление нефтяных отложений на внутренней поверхности нефтепровода при транспортировке нефти вызывает снижение пропускной спо-

собности нефтепроводов и увеличение давления в процессе эксплуатации, что может привести к прорыву нефтепровода. Нефтяные отложения, отложившиеся в нефтепроводе при перекачке нефти, состоят в основном из церезинов и парафинов, в составе которых наличие смол и асфальтенов составляет до 50% мас., нерастворимых масел до 40% мас., а также присутствуют механические примеси или неорганические вещества. Основательное изучение состава, свойств и строения нефтяных отложений необходимо в целях разработки новых технологий, противодействующих образованию и содействующих удалению НО. В составе НО имеются и ценные компоненты, которые

также необходимо учесть и рассмотреть возможности применения НО в качестве добавок к строительным материалам, смазочным композициям [2]. Для очистки нефтяного оборудования от нефтяных отложений применяются различные методы, в частности из физических методов применяются ультразвуковые технологии, а в общем рассматривается использование радиационно-химической технологии очистки нефтяного оборудования от нефтяных отложений [3, 4].

Для изучения воздействия радиационного фона окружающей среды в местах разлива нефтяных отходов на состав НО и в целях рассмотрения применения радиационно-химической технологии удаления НО исследован состав и физико-химические свойства нефтяных отложений, образовавшихся в трубопроводе при транспортировке нефти. Изучены радиационно-химические превращения находящегося в составе НО полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), воздействие излучения на структурно-групповой состав образцов нефтяного отложения, установлены радиационно-химические выходы газовых продуктов радиолиза НО.

#### Материалы и методы исследования

В качестве источника ионизирующего излучения использован изотопный источ-

ник гамма-излучения  $Co^{60}$  – “МРХ-γ-30”. Исследования проводились в интервалах поглощенных доз гамма-излучения  $D = 3,4–326,4$  кГр при мощности дозы  $P = 0,19$  гР/с. Газовые продукты анализированы на хроматографе марки “Agilent GC 7890A”, жидкие продукты анализированы на “GCFID” (GS-450, Varian-2010USA), полициклические ароматические углеводороды 16ЕРА анализированы на масс-спектрометре (GMS Trace DSQ-Thermo Electron, Finngan США, 2005).

#### Результаты исследования и их обсуждение

Наиболее токсичными нефтяными углеводородами, вызывающими серьезное загрязнение окружающей среды, являются ПАУ и продукты их распада [5]. Хромато-масс-спектрометрическим методом определены концентрации специальной группы ПАУ в нефтяных отложениях, так называемой 16 ЕРА, результаты приведены в табл. 1, там же указаны индексы токсичности отдельных ПАУ [5, 6].

Эта группа ПАУ в экологии имеет приоритетное значение (16 загрязнителей полициклических ароматических углеводородов, предложенные Агентством по защите окружающей среды в США – US Environmental Protection Agency – ЕРА).

Таблица 1

Концентрации и токсичность содержащихся в нефтяном отложении ПАУ группы 16 ЕРА

	Индекс токсичности	С, мг/кг	%
Нафталин	0,001	44,485	51,527
Аценафтилен	0,001	1,573	2,489
Аценафтен	0,001	1,074	1,499
Флуорен	0,001	7,743	10,391
Фенантрен	0,001	18,697	23,171
Антрацен	0,01	1,777	2,329
Флуорантен	0,001	0,339	0,342
Пирен	0,001	1,083	1,355
Бензо(а)антрацен	0,1	0,600	0,824
Хризен	0,01	2,204	3,806
Бензо(в)флуорантен	0,1	0,326	0,475
Бензо(к)флуорантен	0,1	0,076	0,105
Бензо(а)пирен	1,0	0,546	0,689
Индено(1,2,3-с, d)пирен	0,1	0,064	0,075
Бензо(g,h,i) перилен	0,01	0,588	0,626
Дибензо(а, h)антрацен	5	0,25	0,287
Сумма ЕРА 16		81,42	100

Как видно из таблицы, общее содержание группы 16 ЕРА полициклических ароматических углеводородов, содержащихся в НО, составляет 81,42 мг/кг, из них 90% составляют ПАУ с меньшим количеством бензольных колец и малой токсичностью. Учитывая экологические аспекты приведенных показателей токсичности ПАУ, а именно повышенные в 1000 и 5000 раз токсичности отдельных представителей ПАУ, представляет интерес изучение изменений их концентраций под воздействием излучения на нефтяное отложение [5].

Изучены радиационно-химические превращения следующих полициклических ароматических углеводородов – 2–6-кольцевых ПАУ, группы 16 ЕРА, группы NPD (нафталин, фенантрен, дибензотиофен). На рис. 1–4 приведены дозные зависимости изменения концентраций этих групп полициклических ароматических углеводородов при радиолитизе НО. Из приведенных рисунков видно, что значительные изменения концентраций наблюдаются для ПАУ с увеличенным содержанием бензольных колец в их составе (рис. 1). В изучаемых интервалах воздействия излучения уменьшение концентрации бензоантрацена составляет 15%, бензапирена – 25%, дибензоантрацена – 75%. Незначительные изменения концентраций ПАУ, наблюдаемые на рис. 2–4, связаны с происходящими процессами деструкции и поликонденсации при радиолитизе НО.

Относительно низкая радиационная стойкость опасных в экологическом отношении полициклических ароматических соединений связана как с их сравнительно низким потенциалом ионизации, так и с более активными реакциями ПАУ с радиолитическими частицами по сравнению с другими соединениями [7].

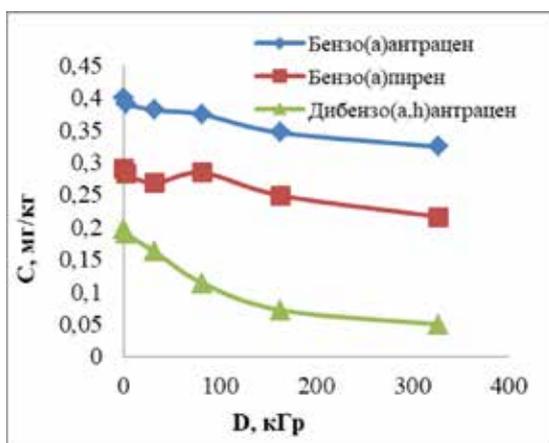


Рис. 1. Зависимость концентраций индивидуальных ПАУ от дозы облучения

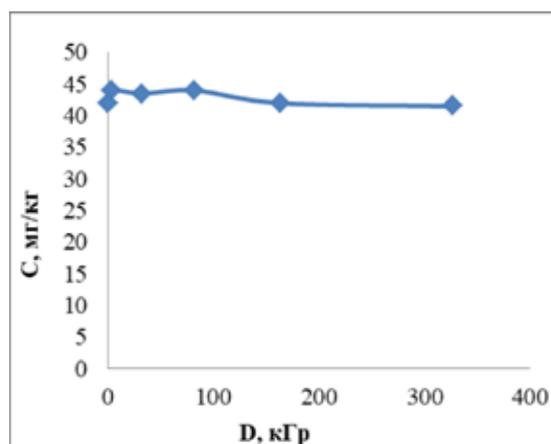


Рис. 2. Зависимость концентраций группы 16 ЕРА от дозы облучения

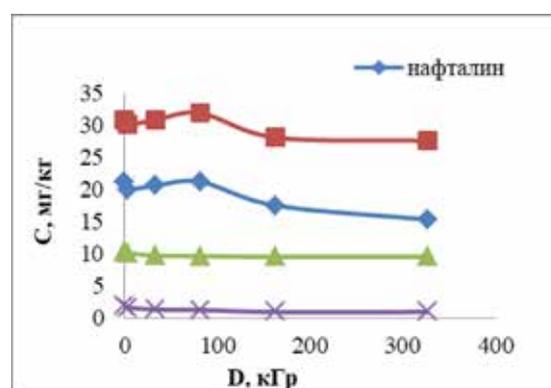


Рис. 3. Зависимость концентраций группы NPD от дозы облучения

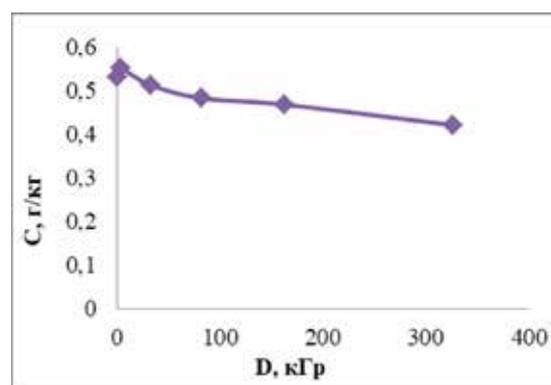
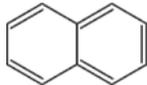
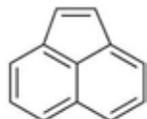
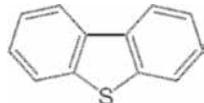
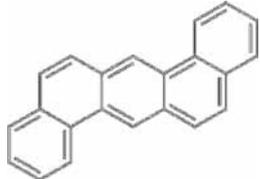
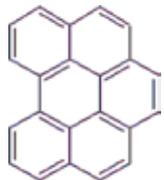


Рис. 4. Зависимость концентраций 2–6-кольцевых ПАУ от дозы облучения

В табл. 2 приводятся значения потенциалов ионизации бензола и некоторых полиароматических соединений, содержащихся в НО, с различным количеством бензольных колец в их составе.

Таблица 2

Концентрации и потенциалы ионизации содержащихся в НО полиароматических соединений

№	ПАУ	мг/кг	Потенциал ионизации, эВ	Формула
1	Бензол	78,6	9,24	
2	Нафталин	70,7	8,12	
3	Аценафтилен	30,5	8,02	
4	Дибензотиофен	2,4	7,90	
5	Дибензоантрацен	0,4	7,89	
6	Бензо (g,h,i)перилен	1,0	7,24	

В связи со специфичностью структурных особенностей молекул полициклических ароматических углеводородов меняются их потенциалы ионизации. По мере возрастания числа бензольных ядер в молекуле конденсированных аренов происходит повышение энергии высшей заполненной молекулярной орбитали, и в результате наблюдается уменьшение потенциала ионизации, поэтому они являются более сильными донорами электронов, чем молекула бензола.

Учитывая экологические аспекты приведенных показателей токсичности ПАУ, а именно повышенную в 1000 и 5000 раз токсичность отдельных представителей ПАУ, представляет интерес изучение изменений их концентраций под воздействием излучения на нефтяное отложение. Экологические воздействия ПАУ намного превышают влияние других групп углеводородов в связи с возможностью их накопления в нефтезагрязненных почвах и донных отложениях водоемов, а также токсичностью

воздействия их на живые организмы [6]. Токсичность отдельных ПАУ в тысячи раз может отличаться друг от друга, к примеру ПАУ с большим содержанием в составе бензольных колец имеют гораздо большую токсичность. Например, соотношение токсичностей в ПАУ антрацен : бензоантрацен: дибензоантрацен составляет 1:10:50, что показывает на высокое экологическое воздействие бензогрупп.

Для рассмотрения вопросов использования радиации в процессах очистки нефтепроводов от отложений и для определения радиационной стойкости НО были изучены некоторые закономерности радиационно-химических превращений образцов нефтяных отложений. Одним из показателей радиационной стойкости органических материалов принято считать величину радиационно-химического выхода продуктов, образующихся при их радиолизе [8]. Кинетика накопления газов при радиационно-химических превращениях НО приведена на рис. 5 и 6.

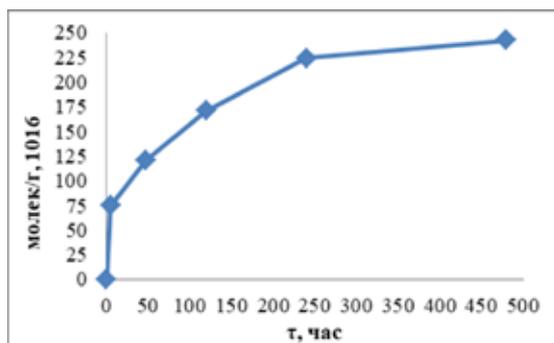


Рис. 5. Кинетика образования водорода при радиоллизе НО

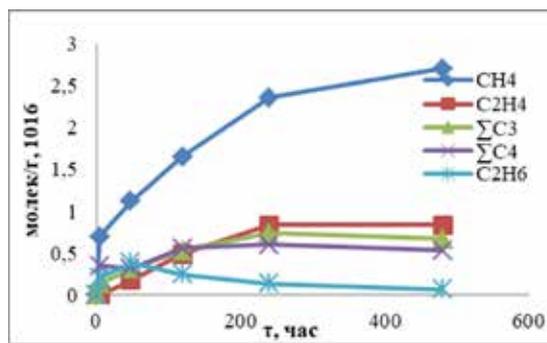


Рис. 6. Кинетика образования газов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> при радиоллизе НО

Таблица 3

Температурная зависимость радиационно-химических выходов газов при радиоллизе НО (мол/100 эВ)

TC	G(H <sub>2</sub> )	G(CH <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	G(C <sub>3</sub> )	G(C <sub>4</sub> )	G(C <sub>5</sub> )	G(C <sub>6</sub> )
20	0,8	0,032	0,009	0,003	0,003	0,016	0,001	0,001
100	1,10	0,040	0,012	0,005	0,008	0,022	0,001	0,003
200	2,790	0,07	0,018	0,007	0,010	0,031	0,002	0,007
300	30,297	0,364	0,032	0,222	0,028	0,074	0,007	0,014
400	783,051	29,838	9,075	4,506	6,317	7,348	0,011	2,193

Таблица 4

Значения энергии активации в различных температурных интервалах (ккал/моль)

T <sup>0</sup>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ΣC <sub>4</sub>	ΣC <sub>5</sub>	ΣC <sub>6</sub>	ΣC <sub>7</sub>
E(20–200 °C)	2,15	2,68	3,45	3,15	3,06	1,75	5,65	7,88	7,13
E(200–400 °C)	41,63	44,88	100,87	33,25	96,93	41,55	88,53	89,78	70,47

По линейным участкам кинетических кривых определены радиационно-химические выходы газов, в табл. 3 приводится температурная зависимость радиационно-химических выходов газов при радиоллизе НО. Из графика температурной зависимости скоростей в Аррениусовых координатах вычислены значения энергии активации радиационно-термических процессов образования газов при радиоллизе НО (табл. 4).

Значения энергии активации при повышенных температурах значительно превышают соответствующие значения при низких температурах. Это связано с тем, что значения энергии активации реакций отрыва значительно превышают энергию активации диффузионных процессов, лимитирующих радиационно-хи-

мические процессы до температуры 200 °С. Органическая часть отложений транспортировки нефти имеет высокую радиационную стабильность до температуры 200 °С. При повышенных температурах происходит повышение радиационно-термических процессов деструкции с образованием водорода и углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>.

#### Заключение

Образование нефтяных отложений в нефтепроводе при транспортировке нефти создает потенциальную угрозу загрязнения окружающей среды. Необходимо исследование состава нефтяных отложений, определение их радиационной стойкости. Накопившиеся в нефтепроводе отложения имеют в своем составе токсичные полициклические углеводороды, вызывающие

серьезное загрязнение. Если известен состав отходов или то, что в них представляет опасность, использование их становится рациональным. Изучение радиационного воздействия на расщепление канцерогенных полициклических углеводородов в составе НО представляет интерес для возможностей очистки от них отходов транспортировки нефти. Процессы расщепления или поликонденсации бензосоединений приводят к уменьшению токсичности НО и облегчают возможности экологического управления нефтяными отложениями. Результаты исследований позволят оценить экологические аспекты возможности применения радиационно-химической технологии в очистке нефтепроводов от отложений.

#### Список литературы

1. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Нефтегазовое дело. 2011. № 1. С. 268–284.
2. Гильмутдинов Н.Р., Дмитриев М.Е., Мастобаев Б.Н. Новые направления использования асфальтосмолопарафиновых отложений в процессе трубопроводного транспорта нефти // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2015. № 2. С. 9–12.
3. Павлов М.В., Мастобаев Б.Н., Хофштаттер Х. Применение ультразвука для удаления асфальтосмолистых парафиновых отложений в резервуарах для хранения нефти // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2017. № 6. С. 58–62.
4. Gulieva N.K., Mustafaev I.I., Nabizade Z.O., Sabzaliyev S.A. Study of radiation-chemical transformations and composition of deposit in oil pipeline. Journal of Radiation Research. 2016. Vol. 3. № 2. P. 48–53.
5. Гулиева Н.К., Мустафаев И.И., Сабзалиев А.А., Гарибов Р.Г. Состав и свойства отложений, образовавшихся на внутренней поверхности нефтепровода // Журнал прикладной спектроскопии. 2018. Т. 85. № 1. С. 140–145.
6. Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды // Методы и объекты химического анализа. 2013. Т. 8. № 2. С. 52–62.
7. Доломатов М.Ю., Ярмухаметова Г.У., Шуляковская Д.О. Оценка первых потенциалов ионизации и средства к электрону молекул полициклических органических полупроводников по цветовым характеристикам в колориметрических системах XYZ и RGB // Прикладная физика. 2011. № 1. С. 20–31.
8. Штейнберг Е.М., Зенитова Л.А. Снижение экологической опасности радиационного облучения с использованием полимерных композиционных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 8. С. 67–71.