УДК 553.982 + 553.988

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТИ В ГИДРОСФЕРЕ

PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES IN THE TRANSFORMATION OF OIL IN THE HYDROSPHERE

Симонян Геворг Саркисович
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры неорганической и аналитической химии,
Ереванский государственный университет
sim-gev@mail.ru

Аннотация. Исследование геохимии нефтезагрязненных водных геосистем показало, что в результате физических, химических и биологических процессов деградация нефти носит многоэтапный характер и характеризуется последовательным изменением эколого- геохимических характеристик. Установлено, что трансформация и деградация нефти протекает через реакции гидрирования, дегидрирования, гидроксилирования, оксосинтеза, карбоксилирования, декарбоксилирования, эстерификации, гидролиза и конденсации.

Ключевые слова: нефть, гидросфера, загрязнение, деградация.

Simonyan Gevorg Sarkisovich
Ph.D.,Associate Professor,
Associate Professor of the Department of inorganic and analytical Chemistry,
Yerevan State University
sim-gev@mail.ru

Annotation. A study of the geochemistry of oil-contaminated water geosystems has shown that as a result of physical, chemical and biological processes, oil degradation is of a multi-stage nature and is characterized by a consistent change in ecological and geochemical characteristics. It has been established that the transformation and degradation of oil flows through the reactions of hydrogenation, dehydrogenation, hydroxylation, oxo synthesis, carboxylation, decarboxylation, esterification, hydrolysis and condensation.

Keywords: oil, hydrosphere, pollution, degradation.

Нефть распространяется далеко за пределы промысла, путем перевозки в цистернах и танкерах и перекачкой по трубопроводам. Основная причина загрязнения морей и океанов нефтью – это транспортирование нефти, главным образом, за счет слива за борт танкерами и судами нефтесодержащих (балластных и промывочных) вод.

В настоящее время по морю ежегодно транспортируется более 1 млрд тонн нефти. До 0,5 % перевозимой танкерами нефти выбрасывается в результате практики сброса промывочных и балластных вод в открытое море.Так как объем перевозок танкерами ежегодно возрастает, также возрастает загрязнение при перевозках нефти в морях, океанах, составляя 40 % всего сброса нефти. Серьезное беспокойство вызывает загрязнение океанов нефтью в результате крушения танкеров и выбросов нефти на буровых скважинах, расположенных в открытом море. Однако загрязнения, вызванные ими, составляют лишь 5 % от общего количества загрязнений нефтяными углеводородами акватории мирового океана. Загрязнения океанов и морей нефтью вызваны также выносом реками, попадание из атмосферы, природные источники, промышленные отходы и городские отходы, отходы прибрежных нефтеочистительных заводов и добыча нефти в открытом море [1, 2].

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды. В составе нефти обнаружено свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих: углерод, водород, кислород, серу и азот.

Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь низко- и высокомолекулярных соединений, относящихся к различным гомологическим рядам. Низкомолекулярные соединения представляют собой, в основном, парафиновые, нафтено-парафиновые и ароматические углеводороды. Высокомолекулярная часть нефти состоит из высокомолекулярных парафиновых углеводородов, моно- и конденсированных нафтено-парафиновых, моно- и бициклических ароматических углеводородов ряда бензола и нафталина, смол и асфальтенов. Таким образом, нефть – это сложная многокомпонентная смесь, которая в зависимости от внешних условий проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы [3–5].

При попадании нефти в воду сразу же образуется поверхностная пленка, которая подвергается множеству физических, химических, биохимических и механических процессов; это прежде всего испарение, эмульгирование, растворение, окисление, биодеградация и седиментация. Через десять минут после разлива одной тонны нефти она распространяется на акватории в радиусе 50 м и толщиной слоя 110 мм, с последующим образованием более тонкой пленки толщиной слоя менее одного мм и покрытием акватории площадью до 12 км^2. Образование равномерных пленок определяется содержанием смол и асфальтенов, которые слабо трансформируются под воздействием внешних факторов [1]. Морские течения и ат-

мосферная циркуляция обуславливают перемешивание и перемещение нефтепродуктов по всей акватории моря, что также приводит к загрязнению его шельфа и берегов. Распространение разлитой на водной поверхности нефти происходит под действием сил тяжести и контролируется ее вязкостью и силами поверхностного натяжения. Нефть, как и поверхностная вода, движется со скоростью, составляющей несколько процентов от скорости ветра. По приблизительным оценкам, скорость перемещения нефтяных пленок составляет 60 % от скорости течения и 2–4 % от скорости ветра.

Таким образом, с первых секунд контакта нефти и нефтепродуктов с водной средой протекают сложные превращения, продолжительность которых зависит как от свойств и состава самой нефти, так и от конкретной ситуации. При попадании нефти в воду одним из первых процессов самоочищения водоема является испарение, оно касается в основном летучих фракций нефти. Скорость испарения зависит от состава, площади испарения, типа «емкости», в которой они находятся, скорости движения воздуха, давления насыщенных паров нефти или нефтепродукта. Атмосфера способствует испарению летучих фракций нефти, последние подвергаются атмосферному окислению и переносу и могут вернуться на землю или в океан. Местом контакта атмосферы с морскими водами является поверхностный микрослой, в котором и происходит концентрирование углеводородов, что объясняется, прежде всего, несколько меньшей их плотностью по сравнению с плотностью воды и незначительной водорастворимостью. Многие источники такого поступления достаточно регулярны, но с поверхностного слоя путем испарения легких фракций и улета с брызгами осуществляется и постоянный отток нефтяных углеводородов.

Наиболее интенсивно процесс испарения идет в первые часы, и уже через 0,5 часа после попадания нефти на водную поверхность летучих соединений остается гораздо меньше. В целом только одно испарение может удалить до половины углеводородов сырой нефти, до 10 % тяжелой и до 75 % легкой топливной нефти.

До 15 % углеводородов нефти переходит в растворенное состояние, и этот переход в раствор растянут во времени и в большей степени зависит от гидродинамических и физико-химических условий в поверхностных водах. Максимально устойчивые в воде концентрации растворенных углеводородов составляют 0,3–0,4 мг/м^3. Растворимость в воде связана прежде всего с химическим составом, она уменьшается со снижением содержания в нефтепродуктах ароматических углеводородов и с повышением концентраций парафиновых, то есть растворимость увеличивается в ряду: ароматические углеводороды > циклопарафины > парафины.

Так, при растекании сырой нефти по воде она быстро теряет свои летучие компоненты, а оставшиеся более вязкие фракции начинают тормозить процесс растекания. Пленочная нефть в водной среде дрейфует преимущественно по направлению ветра со скоростью, часто превышающей скорость движения воды и составляющей 3–4 % от скорости ветра.

По причине испарения нефтяных углеводородов и частично с растворением их в воде плотность и вязкость нефтяной пленки постепенно увеличиваются, поверхностное натяжение уменьшается – растекание прекращается. Волны и течения выпивают развитие турбулентных движений, и нефтяная пленка распадается на отдельные капли. Нефть быстро сорбирует воду и формирует эмульсию типа «вода в нефти», это зависит от физико-химических свойств нефтепродукта и ветра, волнения, вертикальной турбулентности, температуры воды, наличия взвесей и твердых частиц. Устойчивость водно-нефтяных эмульсий существенно зависит от поверхностно – активных веществ, которые концентрируются в межфазном слое эмульсии. В процесе формирования эмульсии принимают участие компоненты нефти с высокой поверхностной активностью, нафтеновые и жирные кислоты, смолы, вещества с низкими поверхностно-активными свойствами, асфальтенами [1]. Помимо эмульсии «вода в нефти» получается и эмульсия типа «нефть и воде», особенно при участии диспергирующих химических соединений. В этом случае происходит образование мельчайших капель нефти, что резко увеличивает поверхность раздела сред и способствует ускорению процессов разрушения нефтяных углеводородов. На образование этих агрегатов уходит 5–10 % разлитой нефти. Размер агрегатов колеблется от 1 мм до 1 см, время существования таких нефтяных агрегатов составляет от 1 месяца до 1 года. Такие агрегаты под действием сил тяжести оседают на дно. В их состав входят в основном парафиновые и ароматические углеводороды, а эти очень стойкие образования существуют годами. Присутствие в воде и на суше частиц различного состава приводит к тому, что часть нефти (10–30 %) сорбируется на них и постепенно уплотняются до весьма твердых комочков и шаров или осаждается на дно водоема; эти процессы наиболее активно происходят в прибрежной полосе и на мелководье из-за интенсивного перемешивания. Смоляные комки и агрегаты формируются также при перевозке нефти в танкерах и при балластировке и очистке танков они попадают в море.

Тяжелые фракции нефти могут сохраняться в толще грунта или в донных осадках в течение многих месяцев и даже лет.

Будучи высокоорганизованной субстанцией, состоящей из множества соединений, нефть деградирует очень медленно. Однако, нефть и нефтепродукты, попавшие в водную среду, подвергаются многочисленным процессам, направленным на ее разрушение. Так, первичная реакция дегидрирования алканов приводит к образованию алкенов, окисление которых через окиси, спирты и кетосоединения, приводит к кислотам. Кислоты через реакцию декарбоксирования образовывают алканы

или, взаимодействуя со спиртами, образуют сложные эфиры. При последующем окислении кислот образуются полифункциональные соединения, склонные к реакциям конденсации, в том числе и с сингенетичной органикой. Моноциклические углеводороды, будучи окисленными до кетонов, способны к разрыву кольца с образованием соответствующих насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот. Процессу гидролиза подвергаются соединения, являющиеся слабыми кислотами или основаниями, эфиры, амиды различных карбоновых и фосфорсодержащих кислот.

Таким образом, в результате физических, химических и биологических процессов деградация нефти носит многоэтапный характер и характеризуется последовательным изменением эколого- геохимических характеристик. Можно сказать, что трансформация нефти протекает через реакции гидрирования, дегидрирования, гидроксилирования, оксосинтеза, карбоксилирования, декарбоксилирования, эстерификации, гидролиза, конденсации, совокупность которых приводит к деградации углеродного субстрата [6, 7].

Литература:

1. Немировская И.А. Нефтяные углеводороды в океане // Природа. – 2008. – № 3. – С. 17–27.
2. Давидов С.Л., Тарасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. – М. : РУДН, 2004. – 163 с.
3. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. – Уфа : УГНТУ, 2002. – 109 с.
4. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти и газа. – Л. : Недра, 1973. – 216 с.
5. Simonian G. Chemical processes of abiotic oil formation // GISAP: Physics, Mathematics and Chemistry. – 2015. – № 7. – P. 10–13.
6. Simonian G. The michael reaction in the model double-phase system «oil-water» // GISAP: Physics, Mathematics and Chemistry. – 2014. – № 4. – P. 37–39.
7. Simonian G.S., Pirumyan G.P. Reactions of unsaturated surfactants with methylethanolamine in the model oil-water system // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – V. 84. – № 13. – P. 2552–2554.

References:

1. Nemirovskaya I.A. Petroleum hydrocarbons in the ocean // Nature. 2008. – № 3. – P. 17–27.
2. Davidov S.L., Tarasov V.I. Oil and oil products in the environment. M. : RUDN, 2004. – 163 p.
3. Syrkin A.M., Movsumzade E.M. Fundamentals of chemistry of oil and gas. – Ufa : UGNTU, 2002. – 109 p.
4. Kudryavtsev N.A. The genesis of oil and gas. – L. : Nedra, 1973. – 216 p.
5. Simonian G. Chemical processes of abiotic oil formation // GISAP: Physics, Mathematics and Chemistry. – 2015. – № 7. – P. 10–13.
6. Simonian G. The michael reaction in the model double-phase system «oil-water» // GISAP: Physics, Mathematics and Chemistry. – 2014. – № 4. – P. 37–39.
7. Simonian G.S., Pirumyan G.P. Reactions of unsaturated surfactants with methylethanolamine in the model oil-water system // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – V. 84. – № 13. – P. 2552–2554.