

УДК 551.311.8:553.98(479.24)

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА БИТУМИНОЗНЫЕ НЕФТИ**И.И.Мустафаев, Н.Г.Гулиева, С.Ф.Алиева-Чичек, Р.С.Рзаев***Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, ул.Ф.Агаева, 9; e-mail:nukl@box.az*

Исследованы радиационно-химические превращения битуминозных нефтей месторождения Балаханы, а также воздействие ионизирующего излучения на их радиационную стойкость. С использованием методов хроматографии, масс- и ИК-спектроскопии выяснен механизм радиационно-химического процесса под воздействием γ -излучения. Показано, что до 50⁰С битуминозные нефти проявляют высокую радиационную стойкость, что указывает на перспективность использования их в качестве исходного сырья для получения гидроизоляционного материала, применяемого в условиях воздействия радиации.

Ключевые слова: битуминозные нефти, γ -излучение, радиационная стойкость

В связи с ограниченностью запасов традиционных нефтей, высокими темпами потребления нефти и ростом цен на мировом рынке, ведутся опытно-промышленные исследования по использованию битуминозных нефтей. Битуминозные нефти (БН) пригодны для получения дорожных битумов, смазочных масел или их компонентов, энергетического топлива. В то же время их переработка является энергоемким многостадийным процессом, требующим примене-

ния экстремальных условий для максимального извлечения ценных компонентов из БН [1].

Применение битуминозных нефтей в качестве исходного сырья для производства строительных материалов требует изучения их радиационной стойкости [2-3].

В данной работе приводятся результаты исследования радиационно-химических превращений битуминозных нефтей, а также воздействие ионизирующего излучения на их радиационную стойкость.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследуемые битуминозные нефти были взяты из Бинагадинских месторождений глубиной свыше 100 м.

В качестве источника ионизирующего излучения использован изотопный источник γ -излучения ⁶⁰Со «MRX- γ 30». Мощность источника излучения составляет 0.49 Гр/сек, при поглощенных дозах 34.5-216 кГр.

Для определения структурно-группового состава компонентов использовали метод ИК-спектроскопии с применением спектрофотометра М-80. Газовые продукты анализировали газохроматографическим методом. Жидкие продукты были идентифицированы на хроматомасс-спектрометрическом аппарате GMS Trace DSQ (Thermo Electron, Finnigan USA, 2005).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В определении радиационной стойкости битуминозной нефти чрезвычайно важно исследование кинетики образования газов при радиоллизе нефти [4].

Образцы исследуемой нефти облуча-

лись в вакуумных и воздушных условиях при различных временных интервалах. Были определены скорости образования и радиационно-химические выходы образовавшихся в результате γ -радиолиза битуминозной нефти газов: H₂, CO, CO₂,

CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , $\Sigma\text{C}_1\text{-C}_7$. На рис.1 приведены кинетические кривые образования водорода в вакууме и воздухе. В

табл. 1 приводятся средние значения радиационно-химических выходов газов при γ -радиолизе битуминозной нефти.

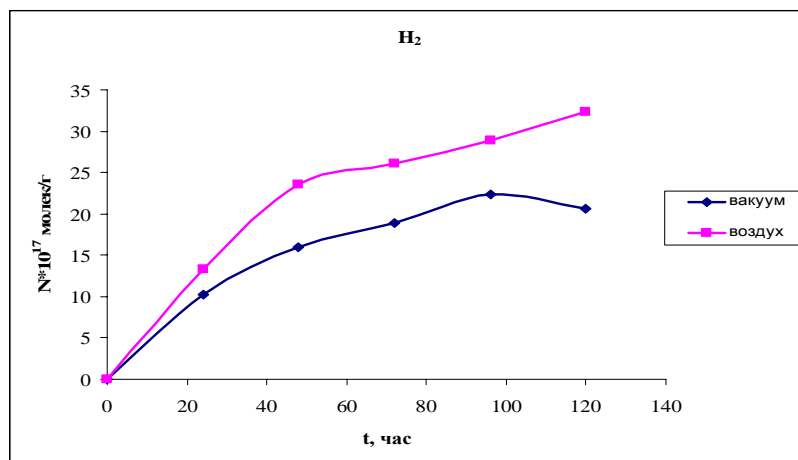


Рис. 1. Кинетические кривые образования водорода при радиолизе битуминозной нефти.

Табл. 1. Средние значения радиационно-химических выходов газов при γ -радиолизе битуминозной нефти

	G, молек/100 эВ										
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	ΣC_3	ΣC_4	ΣC_5	ΣC_6	ΣC_7
вакуум	0.256	0.057	0.234	0.0122	0.0052	0.00204	0.00432	0.0122	0.0252	0.066	0.0035
воздух	0.29	0.04225	0.25	0.01	0.00388	0.00252	0.00332	0.0116	0.0254	0.0104	0.009

Видно, что наличие кислорода в системе существенно не влияет на радиационно-химические выходы газов, что говорит о том, что при комнатной температуре радиационно-химический распад протекает без вступления в реакцию кислорода. Это означает, что в данных условиях скорость процессов перегруппировки и расщепления в поликонденсированных системах выше, чем скорость взаимодействия активных радиолитических частиц с кислородом.

Изучено воздействие γ -облучения на структурно-групповой состав БН. Методом ИК-спектроскопического анализа определен структурно-групповой состав образцов битуминозной нефти [5]. Из сравнительного анализа ИК-спектров исходных и облученных в различных условиях γ -облучения образцов БН следует, что в битуминозной нефти (исходный образец) имеются интенсивные полосы поглощения при 740 см^{-1} , ответственные за

маятниковые колебания группы CH_2 , а также полосы деформационных при 1380 см^{-1} и валентных колебаний при $2860, 2960\text{ см}^{-1}$, характерных для метильных групп CH_3 . Полосы поглощения деформационных при 1460 см^{-1} и валентных колебаний при $2840, 2920\text{ см}^{-1}$ соответствуют метиленовым группам CH_2 . В спектре имеются внеплоскостные ($960, 995\text{ см}^{-1}$) и плоскостные (905 см^{-1}) деформационные, а также валентные (1640 см^{-1}) колебания, характерные соответственно для группы $=\text{CH}_2$ и $\text{C}=\text{C}$ -связи непредельных (алкеновых) углеводородов. В спектре имеются полосы поглощения с максимумами при $920, 980\text{ см}^{-1}$, ответственные за деформационные колебания $\text{C}=\text{C}$ -связи ненасыщенных углеводородов. Также наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 805 и 880 см^{-1} , соответствующие неплоским деформационным колебаниям замещенного бензольного (ароматического) кольца, полосы поглощения с максимумом

при 1605 см^{-1} ответственны за валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ связи бензольного (ароматического) кольца. Полоса поглощения при 1720 см^{-1} соответствует карбонильной группе $\text{C}=\text{O}$. Кроме того, наблюдаются полосы поглощения в области $1020\text{--}1160\text{ см}^{-1}$ с максимумами при 1025 , 1070 , 1120 , 1160 см^{-1} , соответствующих кислородсодержащим группам ($\text{C}-\text{O}-$, $\text{C}-\text{O}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$).

Из сравнения ИК-спектров исходных и облученных на воздухе поглощенными дозами 129.6 и 216 кГр образцов БН следует, что интенсивность полос поглощения, ответственных за парафиновые, непредельные, кислородсодержащие

соединения, значительно уменьшается в следующей последовательности:

Исходные образцы > облученные на воздухе дозой 129.6 кГр > облученные на воздухе дозой 216 кГр .

Аналогичные результаты получены и для образцов, облученных в вакууме.

Исходные образцы > облученные в вакууме дозой 129.6 кГр > облученные в вакууме дозой 216 кГр .

Результаты спектроскопических анализов образцов битуминозной нефти, облученных на воздухе и в вакууме, представлены в таблицах 2 и 3.

Табл. 2. ИК спектроскопический анализ образцов, облученных на воздухе

Наименование	$D_{1380}(\text{CH}_3)$	$D_{1460}(\text{CH}_2)$	$D_{1610}(\text{C}=\text{C}$ бенз.кольца)	$D_{1610}(\text{C}=\text{C}$ непред.у/в)	$D_{1720}(\text{C}=\text{O})$
Исходный	0.74	0.97	0.14	0.13	0.21
Воздух, 129.6 кГр	0.23	0.39	0.06	0.06	0.05
Воздух, 216 кГр	0.20	0.34	0.05	0.05	0.04

Табл. 3. ИК спектроскопический анализ образцов, облученных в вакууме

Наименование	$D_{1380}(\text{CH}_3)$	$D_{1460}(\text{CH}_2)$	$D_{1610}(\text{C}=\text{C}$ бенз.кольца)	$D_{1610}(\text{C}=\text{C}$ непред.у/в)	$D_{1720}(\text{C}=\text{O})$
Исходный	0.74	0.97	0.14	0.13	0.21
Вакуум, 129.6 кГр	0.44	0.84	0.09	0.08	0.09
Вакуум, 216 кГр	0.32	0.60	0.07	0.05	0.06

В ИК спектрах облученных γ -лучами образцов БН определены оптические плот-

ности некоторых групп. Зависимости содержания этих групп от времени облучения показаны на рис. 2-3.

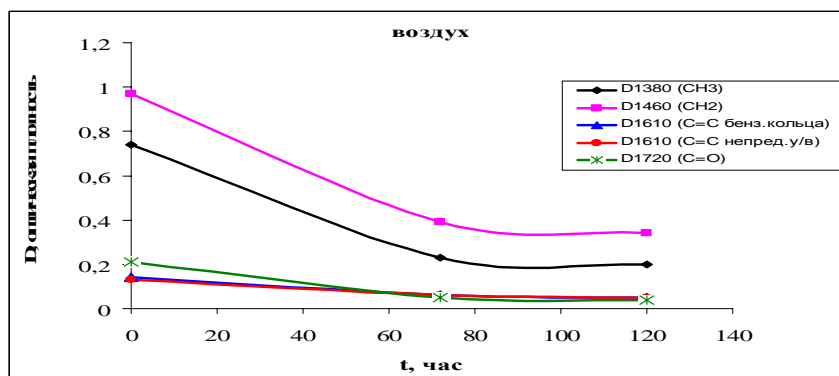


Рис. 2. Кинетические кривые изменения оптической плотности различных групп в ИК-спектрах БН при облучении на воздухе.

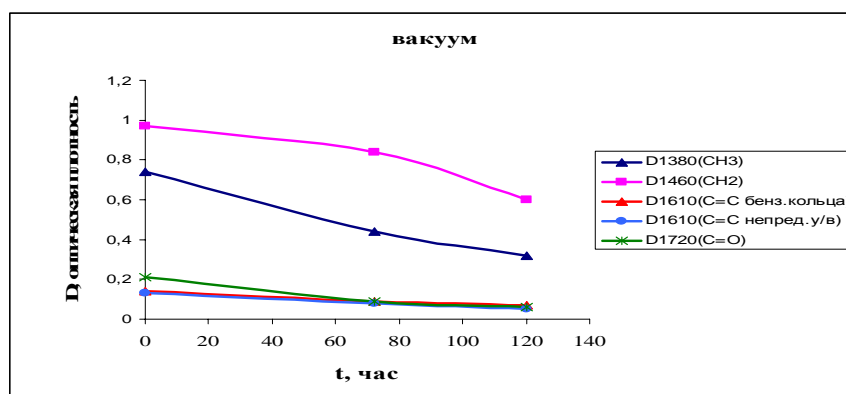


Рис. 3. Кинетические кривые изменения оптической плотности различных групп в ИК-спектрах БН при облучении в вакууме.

Таким образом, можно предположить, что в результате облучения образцов как на воздухе, так и в вакууме происходит снижение оптической плотности как в алифатических группах $-\text{CH}_2-$, CH_3- , так и в двойных связях $\text{C}=\text{C}$. Это показывает на то, что образование водорода и водород-

содержащих газов происходит в результате распада $-\text{CH}_2-$, CH_3- групп, а снижение плотности двойных связей связано с их радиолитическим разрывом. В зависимости от поглощенной дозы высокая концентрация разорванных двойных связей может привести к поликонденсационным процессам. В этих условиях битуминозная нефть

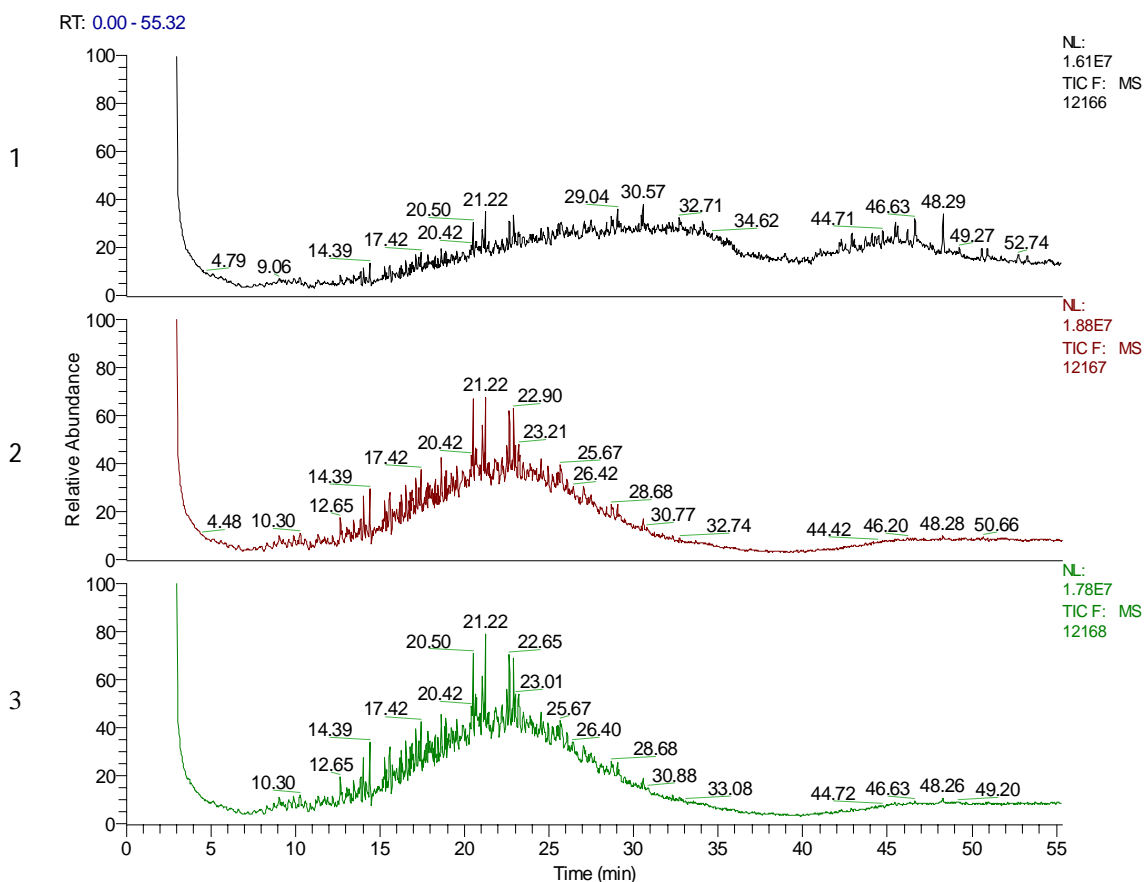


Рис. 4. Масс-спектры исходных (1) и облученных в вакууме (2) и на воздухе (3) образцов БН, $D=172.8$ кГр.

приобретает высокую радиационную стойкость, и ее можно использовать как исходный материал в производстве стройматериалов с заданными свойствами для применения в экстремальных условиях. На рис.4 приводятся масс-спектры исход-

ных и облученных образцов битуминозной нефти.

По масс-спектрам определены компоненты в исходных и облученных образцах битуминозной нефти. Идентифицированные компоненты нефти приведены в таблице 4.

Табл. 4. Идентифицированные компоненты битуминозной нефти

Время выхода компонентов, <i>минута</i>	Компоненты	Формула
12.65	Naphthalene, decahydro-	C ₁₀ H ₁₈
13.46	Adamantane	C ₁₀ H ₁₆
14.03	trans-Decalin, 2-methyl-	C ₁₁ H ₂₀
14.39	trans-4a-Methyl-decahydronaphthalene	C ₁₁ H ₂₀
15.61	Decalin, anti-1-methyl-, cis-	C ₁₁ H ₂₀
17.13	Cyclohexane, 1,2-diethyl-3-methyl-	C ₁₁ H ₂₂
17.42	Cyclopentane, 1-butyl-2-pentyl-	C ₁₄ H ₂₈
18.63	5,6,7,8,9,10-Hexahydrobenzocyclooctene	C ₁₂ H ₁₆
20.5	Decahydro-4,4,8,9,10-pentamethylnaphthalene	C ₁₅ H ₂₈
21.22	1H-Indene, octahydro-2,2,4,4,7,7-hexamethyl-, trans-	C ₁₅ H ₂₈
21.45	2-Oxabicyclo[4.4.0]dec-3-en-10-ol, 5-methylene-1,3,7,7-tetramethyl-, acetate	C ₁₆ H ₂₄ O ₃
22.65	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄
22.9	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl	C ₁₃ H ₁₄
23.01	Azulene, 4,6,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₄
23.47	9-Methoxycalamenene	C ₁₆ H ₂₄ O
24.51	Fluoroacetic acid, dodecyl ester	C ₁₄ H ₂₇ FO ₂
24.95	Azulene, 7-ethyl-1,4-dimethyl-	C ₁₄ H ₁₆
25.73	(2,3-Diphenyl-aziridin-1-yl)-(1-methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-2-ylidene)-amine	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O
26.42	1,1'-Biphenyl, 2-ethyl	C ₁₄ H ₁₄
29.04	Anthracene, 2-methyl-	C ₁₅ H ₁₂
30.57	Phenanthrene, 2,7-dimethyl-	C ₁₆ H ₁₄
42.9	Cholestane	C ₂₇ H ₄₈
43.7	15-Isobutyl-(13 α H)-isocopalane	C ₂₄ H ₄₄
44.71	Stigmastane	C ₂₉ H ₅₂
	28-Nor-17 α (H)-hopane	C ₂₉ H ₅₀
48.29	5-(7a-Isopropenyl-4,5-dimethyl-octahydroinden-4-yl)-3-methyl-pent-2-enal	C ₂₀ H ₃₂ O
50.56	Lup-20(29)-en-28-ol	C ₃₀ H ₅₀ O

Как видно из масс-спектров, как на воздухе, так и в вакууме облучение приводит к повышению содержания относительно низкомолекулярных углеводородов C₁₀-C₁₃, в то же время содержание высокомолекулярных компонентов битуми-

нозной нефти при облучении уменьшается. Это объясняется особенностями радиационного воздействия на полициклические ароматические соединения с функциональными группами. При относительно низких дозах (172.8 кГр) облучения

деструктивные процессы в полициклических структурах приводят к образованию низкомолекулярных соединений, что и наблюдается в спектрах. Распад высокомолекулярных компонентов БН приводит к снижению их концентрации, что также видно на масс-спектрах. Такая зависимость состава БН от поглощенной

дозы связана с особенностями структуры компонентов БН [6].

Высокая радиационная стойкость битуминозной нефти позволяет использовать их как исходное сырье для получения гидроизоляционных материалов, применяемых в условиях воздействия радиации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наджафова М.А. и др. Парамагнитные свойства некоторых нефтей Абшерона и их изменения под действием гамма-облучения. // *Abşeron yarımadasının radioekoloji durumuna neft-qaz istehsalının təsiri. Konfrans materialları. Bakı, 5-7 dekabr. 2007. S. 51.*
2. Кошелев В.Н. и др. Превращения нефтей при внутрислоевом горении и длительном контакте с внешней средой. // *Химия и технология топлив и масел. 2005. №2. С. 20-22.*
3. Нгуен Чьеу Ньен, Гусейнов Ч.С. Роль солнечной радиации в испании легких фракций углеводородов в наземных и подводных резервуарах. // *Нефтяное хозяйство. 2000. №4. С. 28-32.*
4. Джаббарова Л.Ю., Набизаде З.О., Ибадов Н.А., Мустафаев И.И. Радиационно-химические превращения синтетической нефти из битуминозной породы. // *Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2011. №11. С. 62-66.*
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Научная литература. 1963. 224 с.
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.*

BİTUMLU NEFTLƏRƏ İONLAŞDIRICI ŞÜALARIN TƏSİRİ

İ.İ.Mustafayev, N.Q.Quliyeva, S.F.Əliyeva-Çiçək, R.S.Rzayev

Balaxanı mədənlərindən götürülmüş bitumlu neftin qamma-şüaların təsiri altında radiasiya-kimyəvi çevrilmələri tədqiq olunmuşdur. Mass-spektrometriya, İK-spektroskopiya, xromatoqrafiya metodları tətbiq etməklə bitumlu neftlərdə qamma şüalanmanın təsiri altında baş verən radiasiya-kimyəvi proseslərin mexanizmi aydınlaşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, bitumlu neftlər 50⁰C-dək temperaturalarda radiasiyanın və havanın təsirinə yüksək davamlılığa malikdir. Bu işə radiasiyaya davamlı hidroizolyasiya materiallarının alınmasında bitumlu neftin xammal kimi istifadəsinin perspektivli olduğunu göstərir.

Açar sözlər: bitumlu neftlər, γ -şüalanma, radiasiyaya davamlılıq.

*INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ON BITUMINOUS OILS**I.I. Mustafayev, N.G. Guliyeva, S.F. Aliyeva-Chichek, R.S. Rzayev*

Radiation-chemical transformations of bituminous oils from Balakhani oil deposit, as well as influence of ionizing radiation on their radiation stability have been studied. Using chromatography methods, mass and IR spectroscopy, the mechanism of radiation-chemical process under the effect of γ -radiation has been revealed. It showed that bituminous oils has a high radiation stability at the temperature under 50⁰C which is indicative of its perspectiveness as initial raw material to obtain hydro isolation material, which can be used in terms of radiation effect.

Keywords: *bituminous oils, γ -radiation, radiation stability*

Поступила в редакцию 07.09.2012.