

НАДТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ БИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ

И.И.Мустафаев, Л.Ю.Джаббарова

Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана

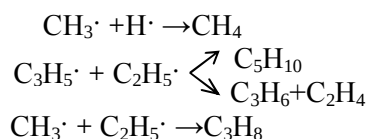
Предложена модель радиационно-термических процессов в битуминозной породе. Определены комбинации мощности дозы и температуры, при которых наблюдаются наивысшие значений надтепловых эффектов. Приведены взаимные зависимости оптимальных значений мощности дозы и температуры. На основании полуэмпирической формулы рассчитаны оптимальные области температуры и мощности дозы для наблюдения высоких надтепловых эффектов.

В работах [1-4] мы приводили экспериментальные результаты исследования закономерностей радиационно-термического превращения битуминозной породы. Было показано, что при температуре 400⁰С образование газов стимулируется как радиационным, так и термическим воздействиями. Степень влияния этих факторов на скорость протекания радиационно-термического процесса является существенно отличной. Так, в работах [5-7] на примере тяжелых фракций нефти и углей нами было показано, что скорость радиационного процесса разложения этих веществ пропорциональна мощности, а также экспоненциально зависит от температуры. На величину надтепловых эффектов (разница скоростей радиационно-термического и термического образования продуктов) существенно влияет мощность дозы и температура процесса. На примере модельного углеводорода пентадекана [5] нами определены оптимальные области температуры и мощности дозы, при которых наблюдаются наивысшие значения надтепловых эффектов. В данной работе модель применяется для определения оптимальных интервалов мощности дозы и температуры для радиационно-термического процесса разложения битуминозных пород (БП). Предполагаемый механизм радиационно-термического превращения битуминозной породы включает следующие этапы:

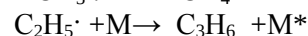
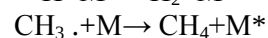
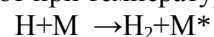
Этап 1. Радиационная генерация активных частиц



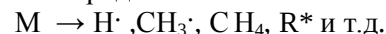
Этап 2. Рекомбинация активных частиц, которая преимущественно протекает при комнатной температуре:



Этап 3. Реакции отрыва активных радикалов, которые протекают при температуре $T > 200^{\circ}\text{C}$



Этап 4. Термический распад органической массы битуминозной породы



С изменением температуры и мощности дозы эти этапы физико-химических процессов компенсируются друг с другом, и преимущественно протекание этих реакций определяется комбинацией мощности дозы и температуры. Таким образом, в общем виде суммарный процесс будет определяться следующими реакциями:

- | | |
|---|---|
| $\text{M} \rightarrow \text{R}$ | (0) термическая стадия генерации радикалов |
| $\text{БП} \rightarrow \text{R}\cdot, \text{e}$ | (1) радиационная стадия генерации радикалов |
| $\text{R} + \text{R} \rightarrow \text{RH}$ | (2) рекомбинация радикалов |
| $\text{R} + \text{M} \rightarrow \text{Продукт} + \text{R}^*$ | (3) отрыв |
| $\text{R} + \text{M} \rightarrow \text{R-M}$ | (4) присоединение |

Реакции рекомбинации (2) протекают без энергии активации, в случае рекомбинации ионов можно наблюдать даже ее отрицательное значение. Для достижения высокой скорости разложения органической части БП необходимо создать условия для преимущественного протекания реакции отрыва (3), которая для углеводородов имеет энергию активации $\varepsilon_3 = 30-60$ кДж/моль. Условия протекания цепных реакций зависят от комбинации (Т, I), т.к. при радиационно-термическом процессе нижний предел температуры определяется выражением:

$$T > \frac{\varepsilon_3}{R \ln \frac{K_{03} M}{\sqrt{G I 10^{-2} K_2}}}$$

Верхний предел температуры определяется в зависимости от условий преобладания реакций радиационной генерации активных частиц над термической:

$$T \leq \frac{\varepsilon_0}{R \ln \frac{A[M]}{GI 10^{-2}}}$$

Это выражение связывает нижний предел температуры с мощностью дозы, т.е. чем больше мощность дозы, тем выше нижний предел температуры.

Можно также определить зависимость мощности дозы, оценивающей цепное разложение БП от температуры, т.е. преобладание реакций отрыва:

$$I < \frac{K_3^2 [M]^2}{G 10^{-2} K_2}$$

Нижний предел будет определяться выражением:

$$I \geq \frac{Ae^{-\varepsilon_0/RT}}{G 10^{-2}}$$

Таким образом, зависимость оптимального интервала температуры от мощности дозы, а также зависимость мощности дозы от температуры можно представить в следующем виде

$$\frac{(K_{03} e^{-\varepsilon_3/RT} [M])^2}{G K_2 10^{-2}} \geq \Delta I \geq \frac{Ae^{-\varepsilon_0/RT}}{G 10^{-2}}$$

$$\frac{\varepsilon_0}{R \ln \frac{A[M]}{GI 10^{-2}}} \geq \Delta T \geq \frac{\varepsilon_3}{R \ln \frac{K_{03}[M]}{\sqrt{GI 10^{-2} K_2}}}$$

Для кинетических констант были использованы литературные данные, относящиеся к газовым реакциям, поскольку процессы в основном протекают в газовой фазе.

Из наших экспериментальных данных для расчета использованы величина выхода радикалов $G_n=3-5$ молек/100 эВ и энергия активации реакции отрыва $\varepsilon_3=95$ кДж/моль. Графические изображения этих зависимостей приведены на рисунках 1 и 2.

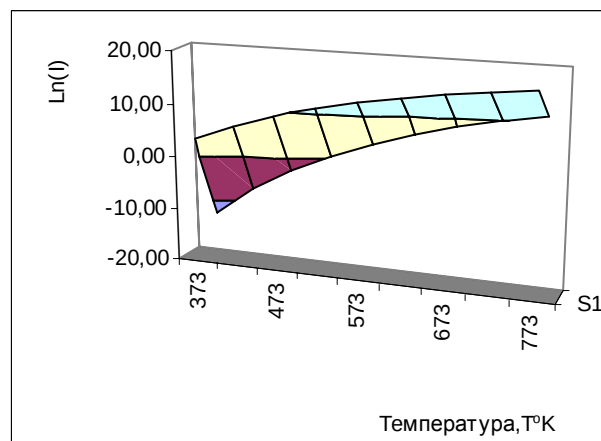


Рис.1. Зависимость оптимального интервала мощности от температуры.

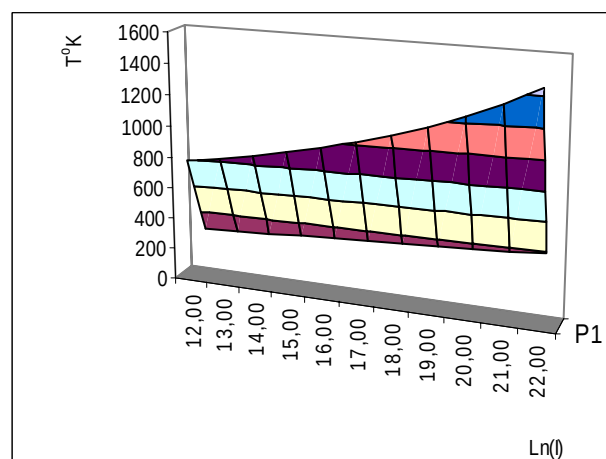


Рис.2. Зависимость оптимального интервала температуры от мощности.

Наиболее высокие значения надтепловых эффектов должны наблюдаться в комбинациях мощности дозы и температуры, находящихся внутри заштрихованных областей. Ширина оптимального интервала мощности дозы и температуры с повышением температуры сужается и в области 1300°C приравнивается нулю. При 1000°C увеличение мощности не влияет на протекание реакции. Предложенная кинетическая схема удовлетворительно объясняет полученные экспериментальные результаты и позволяет прогнозировать направления химических превращений в более экстремальных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mustafaeu I.I. Jabbarova L.Y. The refining Azerbaijan oil-bituminous rocks by radiation-thermal methods. Second Eurasian Conference on Nuclear Science and its Application. Ab-

- stracts. September 16-19. 2002. Almaty Kazakhstan. P.399.
2. Mustafaev I.I., Jabbarova L.Y. NATO. Science Programmer Radiation safety problems in the Caspian Region 2003. 11-14 september. Baku. Azerbaijan. P.79.
 3. Mustafaev I.I., Jabbarova L.Y., N.Gulieva, K. Yagubov. Radiation-thermal refining of organic parts of oil-bituminous rocks. Radiation Safety Problems in the Caspian Region. 2004. Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. P.141.
 4. Mustafaev I.I., Jabbarova L.Y., K. Yagubov, N.Gulieva. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Budapest, Akademiai Kiado. Vol. 262. №2. 2004. P.509.
 5. Мустафаев И.И., Гулиева Н.К. // Химия Высоких Энергий. 1999. Т.33. № 5. С.354.
 6. Махмудов О.М. «Особенности физико-химических процессов, инициированных излучением в углях». Дисс. ...канд. хим. наук. Баку. 1994.
 7. Гулиева Н.К. «Радиационно-термическая переработка тяжелых фракций нефти и их смесей с бурым углем» Дисс. ...канд. хим. наук. Баку. 1990.

BİTÜMLÜ SÜXURLARIN ÇEVİRİLMƏSİNDƏ RADİASİYA EFFEKTLƏRİ

İ.İ.Mustafayev , L.Y.Cabbarova

Bitumlu süxurlarda radiasiya-termiki proseslərin modeli təklif olunmuşdur. Ən yüksək radiasiya effektini təmin edən doza gücü-temperatur kombinasiyası təyin edilmişdir. Temperaturun və doza gücünün optimal qiymətlərinin qarşılıqlı əlaqəsi verilmişdir. Yarımpiririk düsturun tətbiqi ilə ən yüksək radiasiya effektini müşahidə etmək üçün temperatur və doza gücünün optimal intervalları hesablanmışdır.

EFFECT OF RADIATION IN THERMAL TRANSFORMATION OF BITUMINIOUS ROCKS

I. I.Mustafaev, L.Y.Jabbarova

A module of radiation-thermal processes in bituminous rocks has been presented. Optimal combination of dose rate and temperature as well as their interrelation has been defined. On the basis of semiempiric formula the optimal intervals of dose rate and temperature calculated.