

УДК 665.7: 551.521

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА НЕФТЯНЫЕ ТОПЛИВА

Джаббарова Л.Ю., Мустафаяев И.И., Меликова С.З.

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку, e-mail: clala@mail.ru

В качестве объекта исследования использовались образцы бензина АИ-92 и дизельного топлива из нефти Азербайджана. Лабораторные исследования проводились на гамма-источнике Co^{60} при мощности дозы $P=0,18$ Гр/с при различных поглощенных дозах $D=15-150$ кГр. Представлены результаты хроматографического, ИК-спектроскопического исследований. Установлены концентрации, радиационно-химические выходы полученных газов. Определены йодные числа, плотности и вязкости до и после облучения при различных поглощенных дозах образцов топлив, и оценена их радиационная стойкость. Методы, применяемые для определения радиационной стабильности, основаны на облучении продукта и последующем определении происшедших в нем изменений. Исследовалось воздействие радиации на эксплуатационные характеристики топлив в статических условиях по обычной методике до и после облучения. Радиационные окисления процессов рассматривали в области низких температур, когда цепные процессы не происходят. Целью данной работы является исследование радиационной стойкости топлив из нефти Азербайджана. Результаты таких исследований позволяют оценить радиационную стойкость топлив, выяснить влияние облучения на общий состав топлив и возможные изменения качества топлив.

Ключевые слова: топливо, радиолит, ИК-спектр, газы

INFLUENCE OF RADIATION ON OIL FUEL

Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Melikova S.Z.

Institute of Radiation Problems of ANAS, Baku, e-mail: clala@mail.ru

As the object of study used samples of gasoline AI-92 and diesel fuel from the oil of Azerbaijan. Laboratory studies were conducted on Co^{60} gamma-source at dose rate of $P=0,18$ Gy/s at different absorbed doses $D=15-153$ kGy. The results of chromatographic, IR-spectroscopic studies are given. Concentrations, radiation-chemical yields of the obtained gases are established. Defined iodine number, density and viscosity before and after irradiation at various absorbed doses of fuel samples and measured their radiation resistance. The methods applied to determination of radiation stability are based on radiation of a product and the subsequent determination of the changes which happened in it. Impact of radiation on operational characteristics of fuels in static conditions on a regular technique before radiation was researched. Radiation oxidations of processes considered in the field of low temperatures when chain processes don't happen. The purpose of this work is the research of radiation firmness of fuels from oils of Azerbaijan. Results of such researches allow to estimate radiation stability of fuels, to find out influence of irradiation on general composition of fuels and possible changes of qualities of fuels.

Keywords: fuel, radiolysis, IR-spectrum, gases

Бензины – моторные топлива – представляют собой смесь углеводородов различного строения C_4-C_{12} . Это легко воспламеняющиеся желтоватые жидкости с плотностью 700–780 кг/м³, со специфическим запахом, имеют высокую летучесть и температуре вспышки в пределах 20–40°C. Температура кипения от 30 до 200°C. При сгорании бензинов образуется вода и углекислый газ. При концентрациях паров в воздухе 70–120 г/м³ образуются взрывчатые смеси. Дизельное топливо с температурой кипения 180–360°C, плотностью 0,790–0,860 г/см³ получают из прямогонной нефти с последующей гидроочисткой и депарафинизацией. Лучшим дизельным топливом считается легкое моторное топливо с температурой кипения 230–350°C, состоящее из 60% керосиновых фракций, выкипающих до 300°C, и 40% более тяжелых – соляровых фракций, выкипающих в интервале 290–350°C. При выборе топлив для использования в условиях облучения надо знать, обладают ли топлива достаточной радиационной стойкостью, можно ли увеличить их стабиль-

ность за счет небольших изменений состава или введения присадок. Под стабильностью понимают способность топлива сохранять свое химическое строение в условиях эксплуатации при изменении температуры, ионизирующего излучения, под влиянием металлов. Огромное влияние на стабильность топлив оказывает продолжительность действия на них перечисленных факторов. Значительно увеличивают скорость образования смол в топливах солнечный свет и радиация. Очень важно сохранить термическую стабильность реактивных топлив для сверхзвуковых самолетов хотя бы при малых дозах излучения. К физическим и химическим характеристикам топлива необходимо добавлять и требование его радиационной стойкости. Методы, применяемые для определения радиационной стойкости, основаны на облучении продукта и последующем определении происшедших в нем изменений. Мы исследовали воздействие радиации на эксплуатационные характеристики топлив в статических условиях по обычной методике до и после облучения.

Радиационные окисления процессов рассматривали в области низких температур, когда цепные процессы не происходят. Ранее приводились результаты экспериментальных исследований радиационно-химического превращения синтетической нефти из нефтебитуминовой породы и масляных фракций нефти [1]. Целью данной работы является исследование радиационной стойкости топлив из нефти Азербайджана. Результаты таких исследований позволяют оценить радиационную стойкость топлив, выяснить влияние облучения на общий состав топлив и возможные изменения качеств топлив.

Материалы и методы исследования

Образцы дизельного топлива и бензина по 2,5 мл, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике Co^{60} типа МРХ g-30 при мощности дозы $P=0,18$ Гр/с при различных поглощенных дозах: в пределах 15–150 кГр в вакууме с целью прослеживания кинетики протекающих процессов. Были исследованы влияние поглощенной дозы на изменение свойств и некоторые эксплуатационные характеристики дизельного топлива и бензина. ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре VARIAN 640-IR (Фирма VARIAN) в диапазоне волновых чисел (4000–400 cm^{-1}). Образцы снимали в виде пленок толщиной $d=1$. Отнесение полос полученных спектров проводилось, как описано в [2]. Газовые продукты анализировались газохроматографическим методом. Плотность определяли пикнометрами по ГОСТ 3900–85. Йодные числа определялись на спектрометре BRUKER МРА.

Результаты исследования и их обсуждение

Ниже приведены кинетические кривые накопления газов при гамма-радиолизе дизельного топлива и бензина (рис. 1).

Были исследованы влияние поглощенной дозы излучения на изменение плотности топлив. На рис. 2 а, б показаны изменение плотности бензина и дизельного топлива при радиационном излучении.

Как видно из рис. 2, с увеличением поглощенной дозы плотность топлива увеличивается. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. Топлива высокой плотности вследствие большой дальности топливного факела, попадая на днище поршня и зеркало цилиндра, способствуют увеличению скорости изнашивания деталей, повышению нагароотложений и тепловых напряжений. Стабильность топлива определяется содержанием в них нестабильных продуктов, оцениваемых величиной йодного числа и фактических смол. Почти для всех светлых топлив нормируется йодное число, как показатель наличия в них непредельных углеводородов, обуславливающих химическую нестойкость этих продуктов. Под влиянием температуры, кислорода воздуха, действия металлов, света и др. факторов непредельные углеводороды быстро окисляются и полимеризуются. Это приводит к осмолению топлив и ухудшению их эксплуатационных свойств. Из рис. 3 видны изменения йодных чисел дизельного топлива под воздействием радиации.

В условиях наших экспериментов при облучении на гамма-источнике Co^{60} при мощности дозы $P=0,18$ Гр/с в пределах поглощенных доз от 15–150 кГр в вакууме йодные числа уменьшаются. Это обусловлено протеканием полимеризационных процессов. При определении непредельности

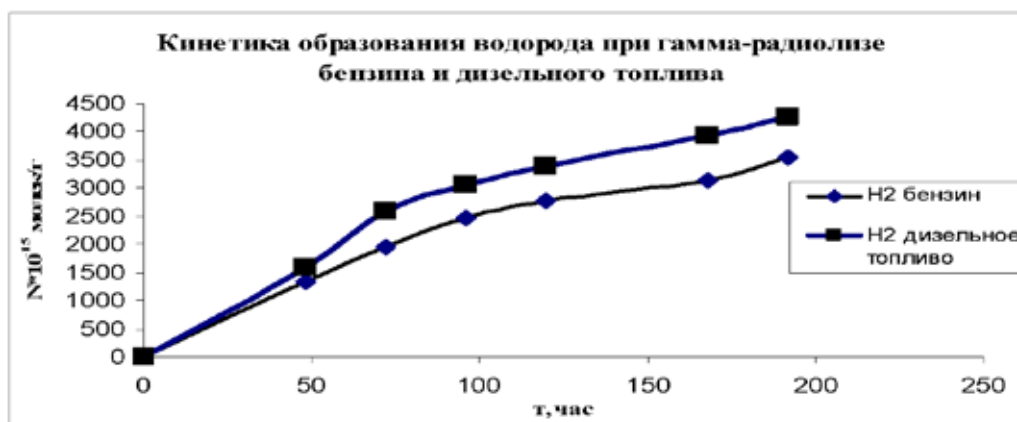
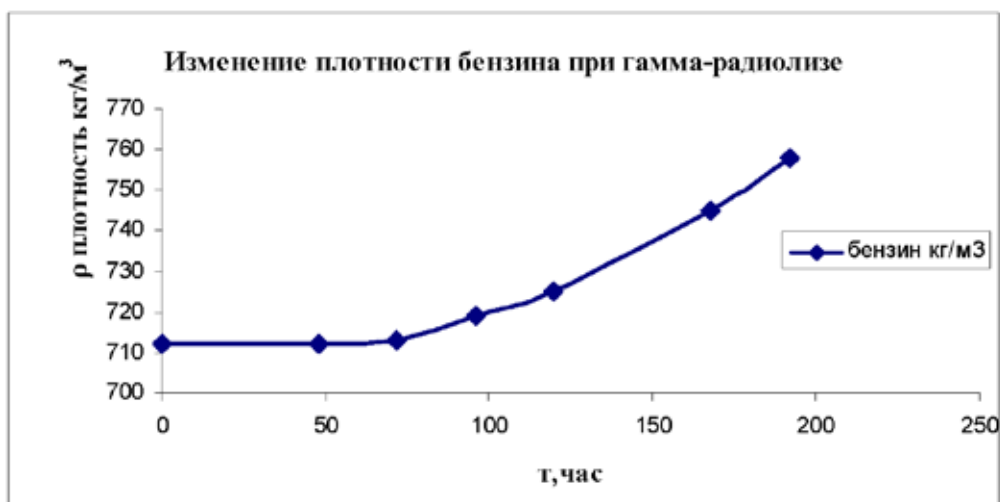


Рис. 1. Кинетика образования водорода при гамма-радиолизе бензина и дизельного топлива

химический метод применен совместно с ИК-спектроскопией. Ниже представлены результаты ИК-спектроскопических исследований образцов бензина АИ-92.

а



б

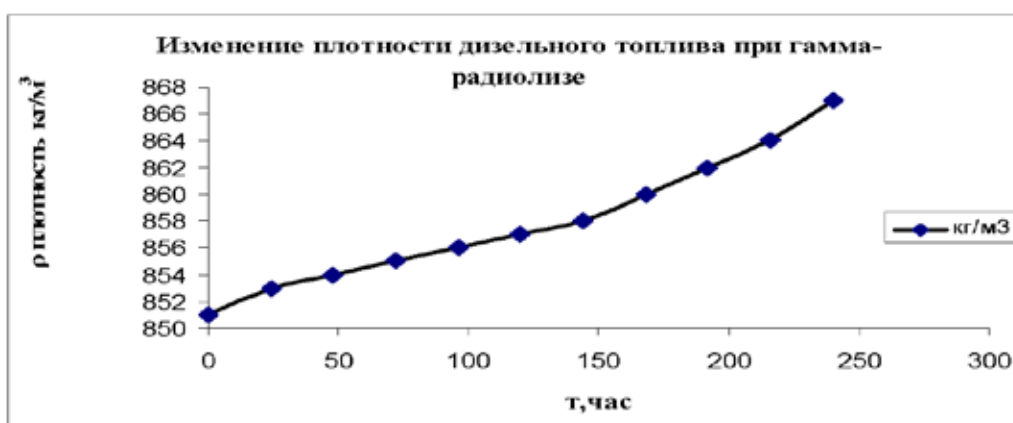


Рис. 2. Изменение плотности бензина (а) и дизельного топлива (б) при гамма-радиолизе

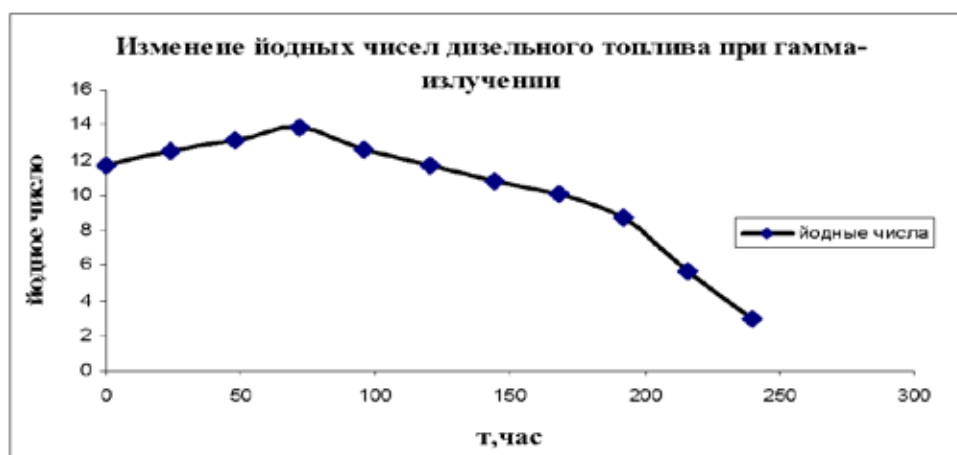
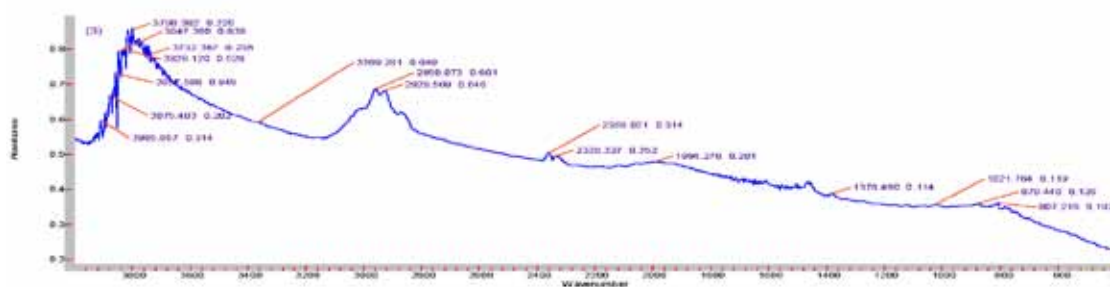


Рис. 3. Изменение йодных чисел дизельного топлива при гамма-излучении

a



б

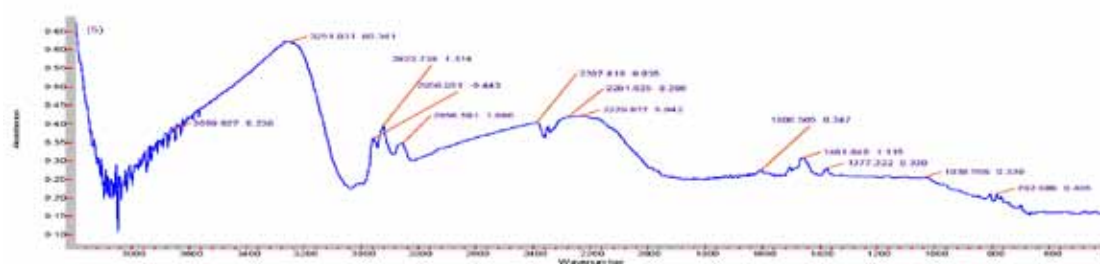


Рис. 4. ИК-спектры исходного бензина АИ-92 (без облучения) (а) и бензина АИ-92 после 240 часов облучения (150 кГр) (б):

(860–800) см^{-1} – внеплоскостные деформационные колебания С-Н группы в области 1000–650 см^{-1} ; (855–875) см^{-1} – гетероциклические соединения; 1021 см^{-1} – конденсированные гетероциклы; (1370–1380) см^{-1} – деформационные колебания $-\text{CH}_3$ гр.; (2000–2030) см^{-1} – кумулированные двойные связи диазосоединения; 2338, 2358 см^{-1} – соли аминов; (3300–2500) см^{-1} – колебания гидроксильной группы ОН и С-О связей

После 240 часов облучения заметны 770–800 см^{-1} – внеплоскостные деформационные колебания С-Н группы в области 1000–650 см^{-1} , 1038 (1020–1075) см^{-1} – ароматические и винильные $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ групп; (1410–1310) см^{-1} – третичные спирты, колебания связей групп С-О-Н, (1400–1480) см^{-1} – деформационные колебания $-\text{CH}_2-$. Появляются (1600–1440) см^{-1} – валентные колебания $=\text{CH}$ связей, 1606 см^{-1} $\text{C}=\text{C}$ бензольные кольца. (2860–2960) см^{-1} – валентные колебания CH_3 . Образуются (3300–2500) см^{-1} – валентные колебания С-Н связанная группа ОН.

В исходном дизельном топливе наблюдаются полосы деформационных колебаний групп $-\text{CH}_3$ (1376–1380 см^{-1}) и колебания связей С-Н в алканах (1470–1435 см^{-1}). Наблюдаются кумулированные двойные связи $-\text{N}_3$ (2160–2120 см^{-1}) и альдегидная группа $\text{C}=\text{O}$ (2880–2650 см^{-1}) присоединенная к гетероатомам $-\text{CH}_3$. А также наблюдаются значительные валентные колебания N-H групп (3154 см^{-1}) – тиофены, фураны и валентные метиленовые колебания $-\text{CH}_2-$ (2940–2915 см^{-1}). После облучения 240 часов (150 кГр) происходит резкое увеличе-

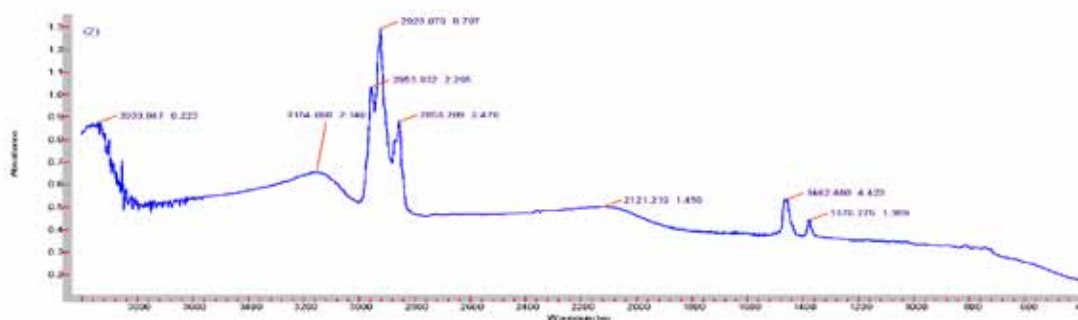
ние циклов валентных метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ (2917 см^{-1}) в 8 раз, а интенсивность валентных колебаний $-\text{CH}_3$ групп (2860–2960 см^{-1}) в 2–3 раза.

Способность компонентов топлива сохранять свой химический состав в условиях эксплуатации при изменении температуры, радиационного излучения имеет важное значение. Стойкие к воздействию излучения топлива должны обладать способностью поглощать энергию без чрезмерной ионизации. Химические превращения сопровождаются изменением физических свойств топлива. Радиационная стойкость зависит от вида радиации, величины и мощности поглощенной дозы. Необходимо защитить топлива от излучения, а также разработать новые виды топлива с адекватной радиационной стойкостью. Топлива являются органическими соединениями, поэтому излучения приводят к химической деструкции и к образованию новых химических структур. В результате действия γ -излучения в облучаемой среде образуются быстрые электроны, обладающие большой энергией, способные изменить химические свойства молекул,

разрываются химические связи, образуются радикалы, полимеры. При радиоллизе алканов, приводящий к их дегидрированию, выделяется водород, радикалы и ионы, легко рвутся вторичные, третичные и четвертичные связи С—С и вторичные связи С—Н. При облучении алкенов выход газо-

образных продуктов, в том числе водорода, снижается. Более стабильными к действию излучения являются полиядерные ароматические углеводороды, состоящие из 2–4 колец. Такие соединения показали высокую радиационную стойкость даже при интенсивном γ -излучении [3–4].

а



б

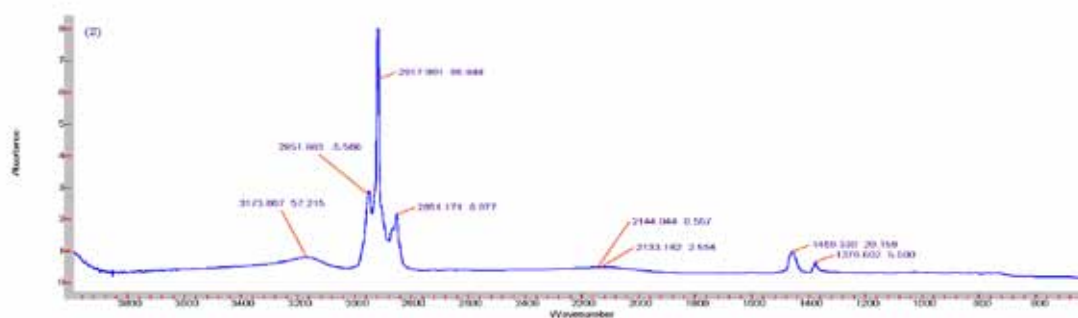


Рис. 5. ИК-спектры исходного (а) и облученного дизельного топлива (б) – 240 часов облучения

Выводы

Проведенные исследования показали, что в пределах поглощенных доз 15–150 кГр в топливах протекают химические процессы, изменение плотностей и йодных чисел. Эффект воздействия излучения на углеводороды топлива зависит от химического строения, состава топлива. При низких температурах, когда образование радикалов замедлено, в результате излучения в углеводородной среде образуется незначительное количество продуктов уплотнения. Процессы, возникшие в связи с радиолизом, могут еще долго развиваться после прекращения облучения, что приводит к изменению состава топлива. В результате этого при температуре окружающего воздуха эксплуатационные свойства нефтяных топлив ухудшаются. В дальнейшем удастся

подобрать такой состав нефтяных топлив, который и при повышенных температурах будет лучше противостоять действию радиоактивного облучения путем изменения углеводородного состава нефтепродуктов за счет незначительных изменений состава и введения присадок.

Список литературы

1. Мустафаев И.И., Джаббарова Л.Ю., Набизаде З.О., Ибадов Н.Э. и др. Исследование радиационно-химического превращения синтетической нефти из нефтетиуминозной породы // Химия Высоких Энергий. – 2013. – № 6; Т.47. – С. 449–455.
2. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир. – 1985. – С. 210.
3. Своллоу А. Радиационная химия / Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1976. – С. 278.
4. Милинчук В.К. и др. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 272 с.