

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В НЕФТИ ИЗ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ ПРИ ВЫСОКОДОЗНОМ ГАММА-ОБЛУЧЕНИИ

Л. Ю. Джаббарова*, И. И. Мустафаев, Н. А. Ибадов

УДК 552.778.3,665.521.8

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-315-322>

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан; e-mail: Clala@mail.ru

(Поступила 7 февраля 2022)

Проведены хроматографическое, хроматомасс-спектрометрическое и ИК-спектрометрическое исследования образцов нефти из природных битумов и оценена их радиационная стойкость в интервалах поглощенной дозы $D = 45\text{--}230$ кГр при мощности дозы $P = 0.52$ Гр/с (гамма-излучение). Установлено, что высокая концентрация смолы и асфальтенов в битумных породах повышает их радиационную стойкость.

Ключевые слова: природный битум, альтернативный источник энергии, радиолиз, хромато-масс-спектрометрия.

Chromatographic, chromatographic-mass-spectroscopic and IR-spectroscopic studies of oil samples from natural bitumen were carried out and their radiation resistance was estimated in the range of absorbed dose $D = 45\text{--}230$ kGy at a dose rate $P = 0.52$ Gy/s (gamma radiation). It was established that the high concentration of tar and asphaltenes in bituminous rocks increases their radiation resistance.

Keywords: natural bitumen, alternative energy source, radiolysis, chromato-mass spectroscopy.

Введение. Нефтебитумы широко применяются в качестве гидроизоляционных материалов при захоронении радиоактивных отходов, для строительства дорог и антикоррозионных работ. В связи с этим изучение радиационной стойкости материалов представляет научный и практический интерес. Источниками битумов являются не только продукты нефтепереработки, но и богатые запасы природных битумных пород (БП) — природного материала, образовавшегося из нефти в верхних слоях земной коры в результате медленного испарения из нее легких фракций, природной деасфальтизации нефти. БП по составу разделяются на высокосернистые и высококислородные. Первые представлены классами мальт, асфальтов и асфальтидов, вторые — керитами (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Характеристика нефтей и природных битумов

Сырье	ρ , кг/м ³	μ , мПа·с	Содержание масел, мас.%
Обычные нефти	750—890	1—50	75
Тяжелые нефти	890—960	50—1000	55—75
Классы природных битумов:			
мальты	960—1000	1000—100000	40—55
асфальты	1000—1050	≥ 100000	25—40
асфальтиды	1050—1150	пластичные	15—25
кериты	1150—2000	неплавкие	10—15

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF CHEMICAL CHANGED IN OIL FROM NATURAL BITUMEN AT HIGH-DOSAGE GAMMA RADIATION

L. Y. Jabbarova*, I. I. Mustafaev, N. A. Ibadov (Institute of Radiation Problems of Azerbaijan of the National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: Clala@mail.ru)

* Автор, с которым следует вести переписку.

По оценке ООН мировые геологические ресурсы БП составляют ~360 млрд т углеводородной части и являются альтернативным источником углеводородного сырья [1]. Канада, США и другие страны ведут опытно-промышленные исследования по получению нефти из БП. Вся мировая нефтяная добыча из БП составляет ~84 мб/д (млн баррелей/день) [2]. Запасы БП в Азербайджане — 200 млн т в 11 месторождениях [3]. Разработаны различные методы извлечения нефтепродуктов из БП [4—12]. В Канаде имеются заводы по добыче нефти из БП, один из которых дает более 140 тыс баррелей нефти в день [13—15]. Новое направление в переработке высоковязких нефтей и БП — использование радиационно-химических технологий.

Цель данной работы — исследование радиационной стойкости нефти из БП для оценки возможности получения из нефти БП нефтепродуктов различного назначения радиационно-химическим способом, а также использование этих материалов для изоляции радиоактивных источников от окружающей среды.

Методика. Нефть для исследований получена из БП Азербайджана. Эксперименты проводились на гамма-источнике Co^{60} МРХ-γ-30 мощностью 0.5 Гр/с при поглощенных дозах 45—230 кГр. Путем перегонки на аппарате Retort Heating Jacket при температуре 510 °С (950 F) из 375 г БП получено 50 мл нефти. Содержание в породе (%): нефти 22, воды 6, песка 72. Образцы нефти облучались в течение 24, 48, 72, 96, 120 ч в воздушной среде и вакууме. Изучено воздействие гамма-излучения на структурно-групповой состав. ИК-спектры образцов зарегистрированы на спектрофотометре М-80 в диапазоне 700—4000 cm^{-1} , отнесение полос проведено согласно [16, 17]. Газовые продукты проанализированы газохроматографическим методом. Для хроматографического анализа образцы нефти высушены безводным сульфатом натрия (Na_2SO_4) и разбавлены дихлорметаном (CH_2Cl_2). На хроматомакс-спектрометрическом аппарате GCMS Trace DSQ (Thermo Electron, Finnigan USA, 2005) сняты хроматограммы в диапазоне 35—400 m/z (m/z — отношение массы иона к заряду) и по спектрам идентифицированы компоненты образцов (№ 12169 — исходная нефть, № 12170 и 12171 — облученные в течение 96 ч в воздушной среде и в вакууме).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены хроматограммы нефти из БП, по которым определены компоненты в исходных и облученных образцах нефти. Идентифицированные компоненты исходной битумной нефти приведены в табл. 2. До облучения преобладают сравнительно легкие

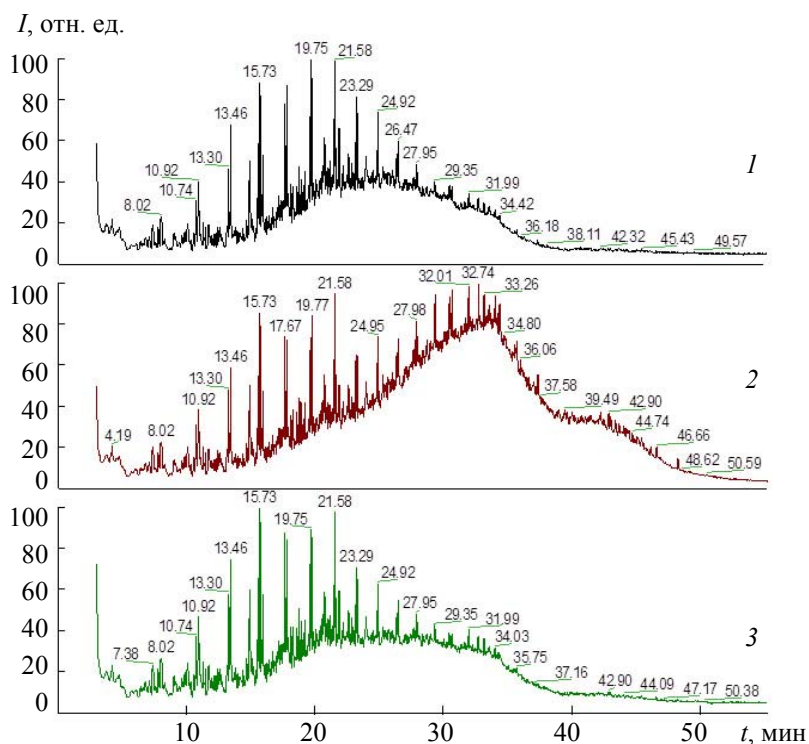


Рис. 1. Хроматограммы исходной (1) и облученной нефти из БП в воздушной среде (2) и в вакууме (3)

углеводороды — ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, гексадекан. После облучения увеличиваются пики более тяжелых углеводородов — эйкозана, аллопрегнана, октадекана. Это связано с протеканием сложных радиационно-стимулированных процессов поликонденсации и перегруппировки в молекулярной структуре битумной нефти.

Т а б л и ц а 2. Идентифицированные компоненты исходной битумной нефти

Время выхода компонента, мин	Компонент	Формула
4.17	Толуол	C ₇ H ₈
7.37	p-Ксилол	C ₈ H ₁₀
7.79	cis-2-Нонен	C ₉ H ₁₈
8.02	Нонан	C ₉ H ₂₀
9	2,6-Диметилоктан	C ₁₀ H ₂₂
9.65	4-Этил-1-октин-3-ол	C ₁₀ H ₁₈ O
10.09	1-Этил-3-метилбензол	C ₉ H ₁₂
10.56	(1-Метилэтил)бензол	C ₉ H ₁₂
10.74	1-Децен	C ₁₀ H ₂₀
10.92	Декан	C ₁₀ H ₂₂
11.31	2-Метил-1-октанол	C ₉ H ₂₀ O
11.75	1-Этил-4-метилбензол	C ₉ H ₁₂
13.3	1-Ундеканол	C ₁₁ H ₂₄ O
13.46	Ундекан	C ₁₁ H ₂₄
14.67	6-Метилундекан	C ₁₂ H ₂₆
14.93	1,2,4,5-Тетраметилбензол	C ₁₀ H ₁₄
15.58	Нонилциклопропан	C ₁₂ H ₂₄
15.73	Додекан	C ₁₂ H ₂₆
15.97	2,6-Диметилундекан	C ₁₃ H ₂₈
17.67	1-Тридецен	C ₁₃ H ₂₆
17.8	Тридекан	C ₁₃ H ₂₈
18.81	1-Пентадеканол	C ₁₅ H ₃₂ O
18.92	[1R-(1 α ,2 β ,5 α)]-5-метил-2-(1-метилэтил)циклогексанол	C ₁₀ H ₂₀ O
19.64	1-Тетрадецен	C ₁₄ H ₂₈
19.75	Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀
20.73	2,7-Диметилнафталин	C ₁₂ H ₁₂
20.81	2,6,10-Триметилтетрадекан	C ₁₇ H ₃₆
21.45	3,7,11-Триметил,(E,E)-2,6-додекадиен-1-ол	C ₁₅ H ₂₈ O
21.58	Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂
21.92	2,3,3а,4,7,7а-Гексагидро-2,2,4,4,7,7-гексаметил-1H-инден	C ₁₅ H ₂₆
22.64	1,6,7-Триметилнафталин	C ₁₃ H ₁₄
23.19	1-Гексадеканол	C ₁₆ H ₃₄ O
23.29	Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄
24.84	1-Гептадеканол	C ₁₇ H ₃₆ O
24.92	Гептадекан	C ₁₇ H ₃₆
26.4	8-Гептадецен	C ₁₇ H ₃₄
26.47	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈
27.95	Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀
29.37	Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂
30.49	3-Метилоктадекан	C ₁₉ H ₄₀
30.72	Генейкозан	C ₂₁ H ₄₄
32.74	Аллопрегнан	C ₂₁ H ₃₆
33.26	3-Этил-5-(2-этилбутил)октадекан	C ₂₆ H ₅₄

Изучено воздействие гамма-излучения на структурно-групповой состав образцов битумной нефти. В ИК-спектре исходной нефти из БП наблюдаются полосы поглощения при 740 см⁻¹, ответственные за маятниковые колебания группы -CH₂, а также полосы деформационных колебаний

при 1380 см^{-1} и валентных при $2860, 2960\text{ см}^{-1}$, характерных для метильных групп CH_3 . Колебания, характерные для групп $=\text{CH}_2$ - и $\text{C}=\text{C}$ -связей непредельных углеводородов, соответствуют неплоским деформационным колебаниям замещенного бензольного 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 $1025, 1070, 1120, 1160\text{ см}^{-1}$, соответствующие кислородсодержащим группам ($\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$). Из-за длительного нахождения в окружающей среде имеется большое содержание кислородсодержащих соединений в битуминозных песках. Наличие этих реакционноспособных групп определяет более высокую силу сцепления вяжущих компонентов с породой (адгезионные свойства) по сравнению с искусственными композициями на основе продуктов нефтепереработки, однако при облучении они легко расщепляются. Содержание кислородсодержащих групп при облучении уменьшается вследствие их перехода в тяжелые фракции.

На рис. 2 приведены ИК-спектры нефти из БП. Сравнивая ИК-спектры образцов, облученных в воздушной среде в течение 48, 72 и 120 ч, и исходного продукта, можно сделать вывод, что интенсивности полос поглощения, ответственных за парафиновые, непредельные, ароматические углеводороды и кислородсодержащие соединения, значительно уменьшаются в следующей последовательности: исходная нефть, облученная в воздушной среде в течение 48 ч, облученная 72 ч, облученная в течение 120 ч. Для изучения радиационной стойкости природных битумов образцы нефти облучались дозами 45—230 кГр при мощности гамма-источника ^{60}Co $P = 0.52\text{ Гр/с}$.

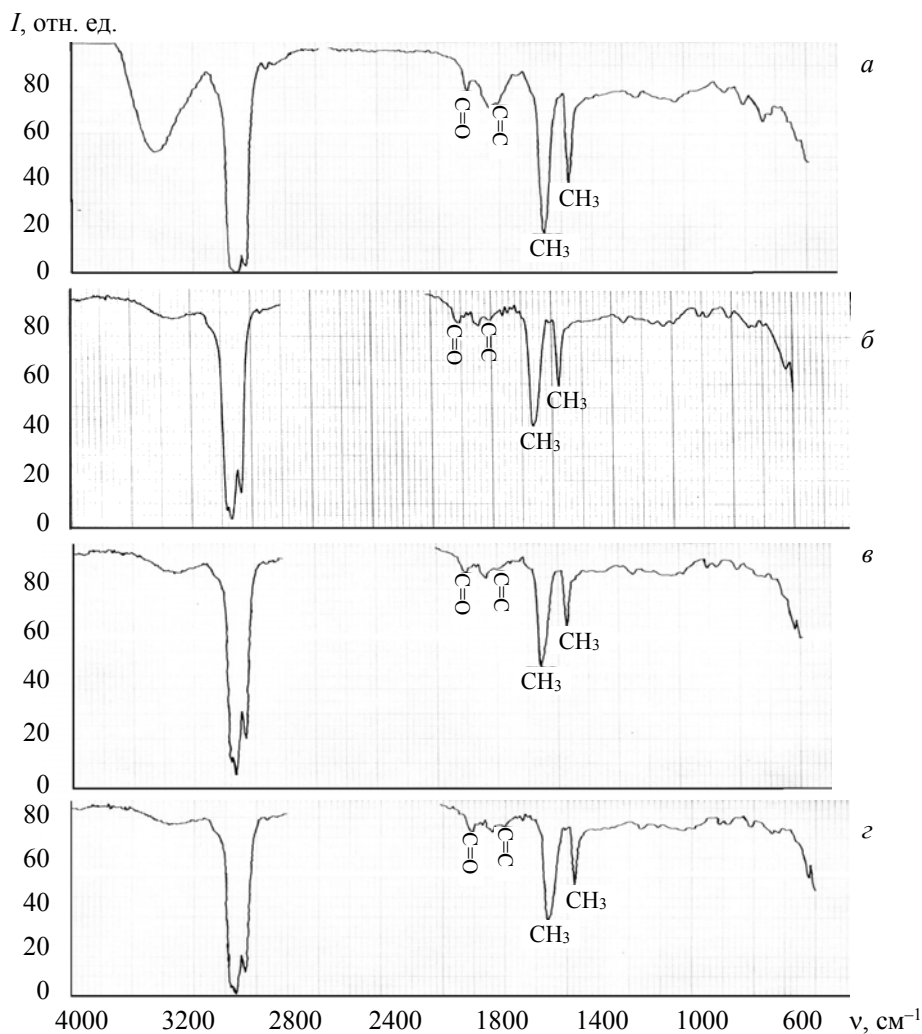


Рис. 2. ИК-спектры нефти из БП: исходная битумная нефть (а), нефть, облученная в воздушной среде в течение 48 (б), 72 (в) и 120 ч (г)

На рис. 3 приведены кинетические кривые образования газов при гамма-радиолизе нефти из БП в вакууме и воздушной среде. Средние значения радиационно-химических выходов газов приведены в табл. 3. Как видно из рис. 3, для всех газов кислород действует как ускоряющий фактор в процессе радиационно-химического разложения нефти, что связано с протеканием окислительно-деструктивных реакций с участием радиолитических радикалов. Для изучения состава битумную нефть разделили перегонкой на три фракции: до 110, 125, 145 °С. Образцы фракций облучали на гамма-источнике ^{60}Co МРХ-γ-30 при мощности источника 0.52 Гр/с и поглощенной дозе 86.4 кГр. Радиационно-химические выходы газов приведены в табл. 4.

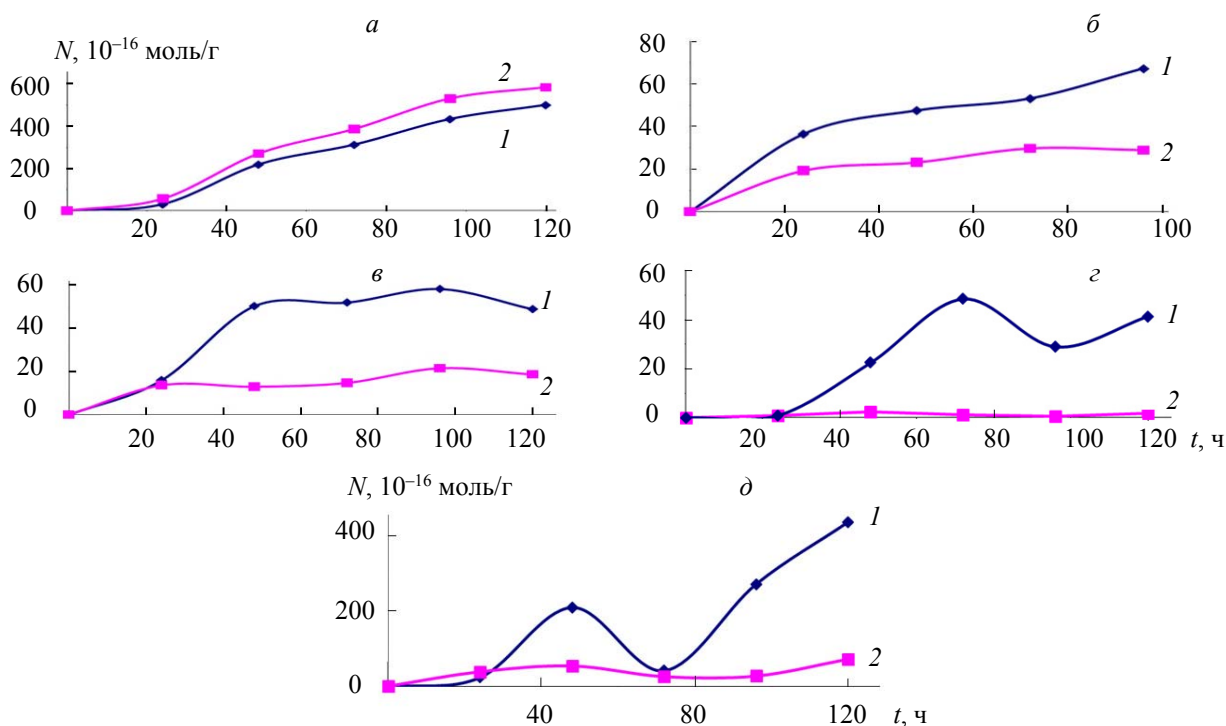


Рис. 3. Кинетические кривые накопления газов H_2 (а), CH_4 (б), C_2H_6 (в), C_4H_{10} (г) и C_5H_{12} (д) при гамма-радиолизе нефти из природных битумов; $P = 0.52$ Гр/с

Т а б л и ц а 3. Средние значения радиационно-химических выходов (мол/100 эВ) газов битумной нефти в различных средах

Среда	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
Воздух	0.31	0.85	0.66	0.06	0.05	0.024	0.13	0.33	0.32	0.16	0.04
Вакуум	0.37	0.26	0.67	0.03	0.02	0.005	0.014	0.022	0.176	0.13	0.06

Т а б л и ц а 4. Радиационно-химические выходы газов (мол/100 эВ) различных фракций битумной нефти

Фракции из БП, °С	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
$T < 110$	0.70	1.96	0.38	0.91	0.22	0.02	0.04	0.01	0.05	0.28	0.23
$110 < T < 125$	0.42	3.72	0.89	0.60	0.41	0.03	0.07	0.04	0.28	0.38	0.14
$3.125 < T < 145$	0.67	3.51	2.18	0.24	0.53	0.08	0.09	0.02	0.09	0.13	0.05

Примечание. Поглощенная доза 86.4 кГр, $P = 0.52$ Гр/с.

Состав битумной нефти фракций 110, 125, 145 °С и идентифицируемые компоненты при термическом разложении БП представлены на рис. 4 и 5. ИК-спектры образцов фракций 125 и 145 °С практически одинаковы, однако полосы поглощения, ответственные за ненасыщенные углеводороды во фракции 145 °С, более интенсивны, чем во фракции до температуры кипения 125 °С. Интенсивность полосы поглощения, характерная для кислородсодержащих групп, меньше, чем во фракции с температурой кипения 125 °С. Во фракции с температурой кипения 145 °С присутствуют более тяжелые углеводороды, чем во фракции с температурой кипения 125 °С. Идентифицированные компоненты фракций представлены в табл. 5.

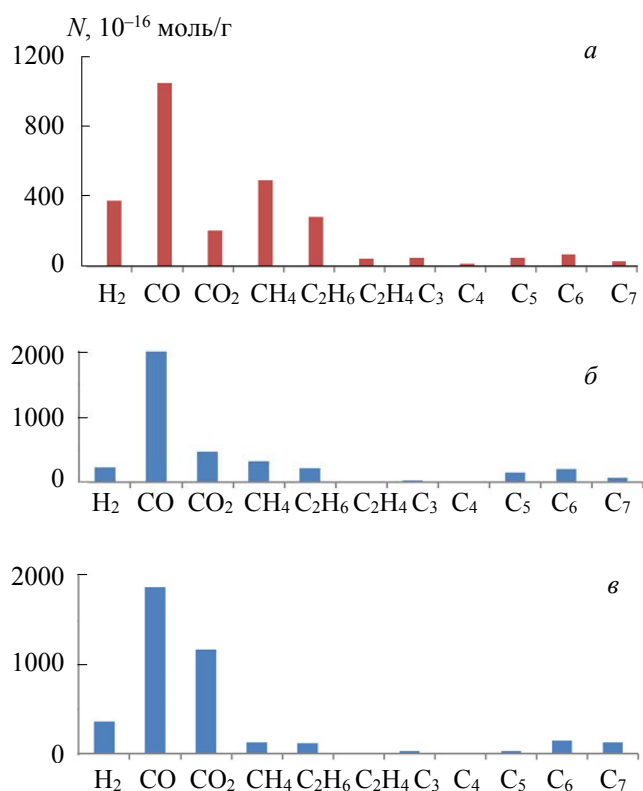


Рис. 4. Состав битумной нефти: фракции 110 (а), 125 (б) и 145 °С (в); $N = 10^{-16}$ моль/г

Как видно из табл. 3, суммарные радиационно-химические выходы газов из фракций составляют 4.8 (первая), 6.9 (вторая) и 7.5 мол/100 эВ (третья фракция), что связано с концентрацией и особенностями молекулярной структуры соединений, входящих в состав этих фракций. Следует отметить, что парафиновые и особенно полициклические ароматические углеводороды имеют относительно высокую стабильность к воздействию радиации. Вместе с тем функциональные группы, особенно кислородсодержащие группы и олефины, имеют малую радиационную стойкость. Кроме того, устойчивость таких органических соединений к радиации зависит от потенциала возбужденных состояний и ионизации, что определяет протекание процессов передачи энергии между компонентами. В частности, при наличии полисопряженных ароматических структур поглощенная энергия рассеивается π -электронами и разрыв связей происходит в функциональных группах [18]. Облучение этих образцов в воздушной среде приводит к небольшому росту процесса деструкции, но выходы продуктов остаются относительно низкими. Для повышения радиационно-химического выхода газов и достижения цепного механизма разложения углеводородов в таких системах необходимо применять высокие температуры. При повышенных температурах за счет реакций отрыва с участием радиолитических углеводородных радикалов эффективно протекают процессы разложения исходного вещества. При совместном воздействии тепла и радиации во избежание рекомбинационных процессов обрыва цепи необходимо подобрать соответствующие температуру и мощность дозы, при которых надтепловые эффекты максимальны.

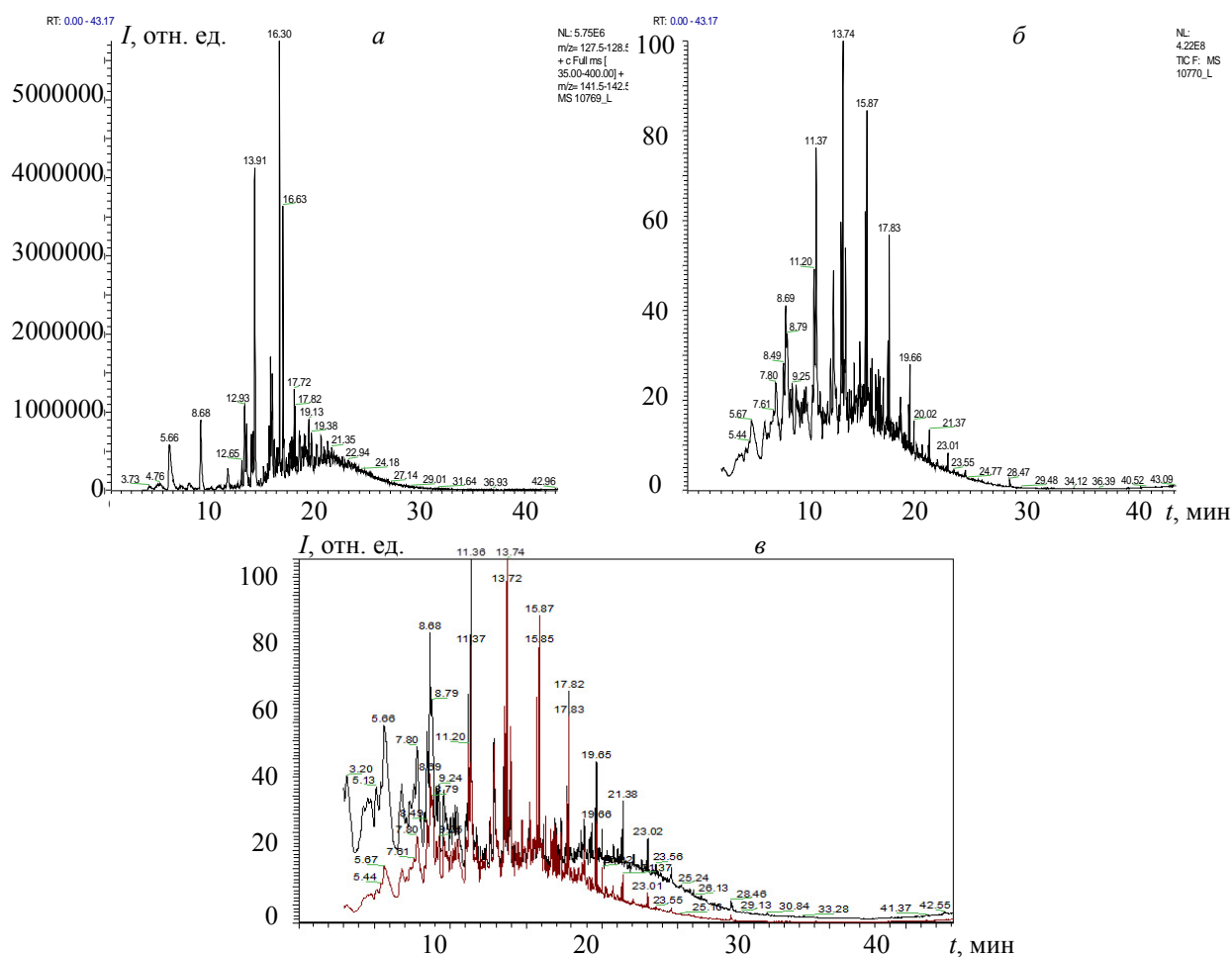


Рис. 5. Идентифицируемые компоненты при термическом разложении БП

Т а б л и ц а 5. Идентифицированные компоненты фракций 125—145 °С из битумной породы

Время выхода компонента, мин	Компонент	Формула
3.2	2-Хлорооктан	$C_8H_{17}Cl$
5.66	Нонан	C_9H_{20}
6.81	2-Метил-1-октанол	$C_9H_{20}O$
7.8	1-Этил-3-метилбензол	C_9H_{12}
8.49	1-Децен	$C_{10}H_{20}$
8.69	Декан	$C_{10}H_{22}$
11.2	(E)-2-ундецен	$C_{11}H_{22}$
11.37	Ундекан	$C_{11}H_{24}$
12.65	4-Этенил-1,2-диметилбензол	$C_{10}H_{12}$
12.9	(E)-2,3-эпоксикаран	$C_{10}H_{16}O$
13.58	(E)-3-додецен	$C_{12}H_{24}$
13.74	Додекан	$C_{12}H_{26}$
13.98	2,6-Диметилундекан	$C_{13}H_{28}$
15.72	1-Тридецен	$C_{13}H_{26}$
15.87	Тридекан	$C_{13}H_{28}$
17.7	1-Тетрадецен	$C_{14}H_{28}$
17.83	Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$
19.54	1-Гексадеканол	$C_{16}H_{34}O$
19.66	Пентадекан	$C_{15}H_{32}$

Заключение. Относительно высокая радиационная стойкость нефти из битумных пород связана с наличием в ее составе парафиновых, полициклических ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ. Это позволяет использовать нефть из битумных пород в качестве исходного сырья для производства гидроизоляционного материала, применяемого в условиях радиационного воздействия, в том числе для захоронения радиоактивных отходов. Для получения водорода, углеводородных газов и олефиновых углеводородов из нефти битумных пород необходимо совместное воздействие ионизирующего излучения и температуры при согласованных значениях температуры и мощности излучения.

- [1] **И. С. Гольберг.** В сб. “Нефтебитуминозная порода. Перспективы использования”, под ред. Н. К. Надирова и др., Алма-Ата, Наука (1982) 48—54
- [2] **D. Bacon, P. I. Cochrane.** Обработка песка для извлечения тяжелой нефти, патент 2229970, Канада МПК C10 G1/04 (1998)
- [3] **С. А. Салаев, З. Я. Кравчинский, А. И. Селимханов и др.** В сб. “Нефтеносные пески и горючие сланцы Азербайджана”, под ред. Ш. Ф. Мехтиева, Баку, Элм (1990)
- [4] **В. С. Алиев, М. А. Марданов.** В сб. “Нефтебитуминозная порода. Перспективы использования”, под ред. Н. К. Надирова и др., Алма-Ата, Наука (1982) 128
- [5] **Л. Ю. Джаббарова.** Радиационно-термические превращения битуминозных пород, дис. ... канд. хим. наук, Баку (2007)
- [6] **И. И. Мустафаев, Л. Я. Джаббарова, Н. К. Гулиева, К. М. Ягубов.** J. Radioanal. Nucl. Chem., Будапешт, Академия Киадо, № 2 (2004) 509—511
- [7] **Л. Ю. Джаббарова, С. М. Алиева, С. З. Меликова.** Журн. радиац. исслед., 2, № 2, Баку, Азербайджан (2015) 71—76
- [8] **Л. Ю. Джаббарова.** ХВЭ, 53, № 6 (2019) 466—471
- [9] **Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев.** Журн. прикл. спектр., 85, № 4 (2018) 634—638
[**L. Y. Jabbarova, I. I. Mustafayev.** J. Appl. Spectr., 85 (2018) 686—690]
- [10] **Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев, С. З. Маликова.** Междунар. журн. прикл. и фундамент. исслед., 7, № 2 (2017) 239—243
- [11] **Л. Ю. Джаббарова, И. И. Мустафаев.** Энерг., эколог. и хим. машиностроение, 2, № 4 (2017) 41—45
- [12] **И. И. Мустафаев, Л. Ю. Джаббарова, Н. Г. Гулиева, Р. С. Рзаев, С. Ф. Алиева.** ХВЭ, 48, № 5 (2014) 363—368
- [13] **Bakon Dianan, Cochrane Patrick.** Canad. Environ. Equipment of Engin. Technol. Intl., патент 2229970, Канада МПК C10G 1/04 (1999)
- [14] **Robert I. Graham, John I. Helstrom.** Methods of Tar Star Bitumen Recovery, патент 5143598, США 01.09.92, МПИ⁵ C 10 G 1/04.Amoco Corp. № 144248 (1992)
- [15] **L. W. Strand, A. F. Banks.** Oil Sand Exstraction Process, 17.11.98, патент 2123076, Канада, МПК⁶ B 03 В 9/02 (1998)
- [16] **К. Наканиси.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Москва, Мир (1985)
- [17] **Л. Беллами.** Инфракрасные спектры сложных молекул, Москва, Иностр. лит. (1963)
- [18] **А. К. Пикаев.** Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей, Москва, Наука (1986)