

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТРАДИАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В БЕНЗИНАХ

© 2021 г. Л. Ю. Джаббарова*, И. И. Мустафаев

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, AZ 1143, Баку, Азербайджан

**e-mail: clala@mail.ru*

Получена 11.02.2020, после доработки 05.04.2020, принята к публикации 09.04.2020

Расширяется применение органических материалов: полимеров, смазок, топлив в условиях эксплуатации, когда они подвергаются воздействию ионизирующих излучений, в условиях работы атомных и термоядерных реакторов, ускорителей электронов, в условиях космического пространства. В качестве объекта исследования использовали образцы бензина АИ-92. Лабораторные исследования проводили на гамма-источнике ^{60}Co при мощности дозы $P = 0.18$ Гр/с при комнатной температуре при поглощенных дозах в диапазоне $D = 15\text{--}150$ кГр. Исследовано воздействие ионизирующего излучения на структурно-групповой состав бензина в статических условиях по обычной методике до и после облучения, а также на плотность, вязкость, иодное число и другие технические характеристики бензина при различных поглощенных дозах при комнатной температуре. Результаты таких исследований позволяют оценить радиационную стойкость топлив, выяснить влияние облучения на общий состав топлив и возможные изменения их качества.

Ключевые слова: бензин, радиолиз, ИК спектр, газы.

DOI: 10.31857/S0033831121030126

ВВЕДЕНИЕ

Связь между химическим составом топлива и его способностью сохранять свои свойства в условиях хранения и эксплуатации еще недостаточно хорошо изучена. Прогресс в некоторых новейших областях техники определяется в значительной степени способностью материалов работать в условиях облучения. Методы, применяемые для определения радиационной стабильности, основаны на облучении продукта и последующем определении произошедших в нем изменений. Известно, что основной причиной малой стабильности является наличие в топливе непредельных соединений. Влияние радиационного излучения на нефтяные топлива ранее было изучено в работах [1–6].

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных изучению действия ионизирующих излучений на различные углеводороды, минеральные и синтетические масла и смазки, что позволило установить общие закономерности радиолиза органических материалов.

Исследовалось радиационно-термическое облучение жидкостей с высокой концентрацией углеводородов $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{22}$ с низким количеством полициклических ароматических углеводородов. Результаты показали низкие уровни изомеризации и высокие темпы полимеризации наряду с низким выходом легких фракций при низких значениях дозы. Молекулярная масса фракции бензина увеличивается. Увеличивается разрушение керосинов в середине молекул при увеличении мощности дозы. Это повышает вероятность алкилированной радикальной перекombинации с последующим формированием керосиновых молекул, более легких, чем разрушенные молекулы, но более тяжелых, чем молекулы бензина [7].

Рассмотрены превращения углеводородов ароматической нефти под действием ионизирующих излучений. Превращение углеводородов под действием ионизирующих излучений происходит в результате распада молекул углеводородов в первичном процессе и образования конечных молекулярных продуктов в результате реакций радикалов. Про-

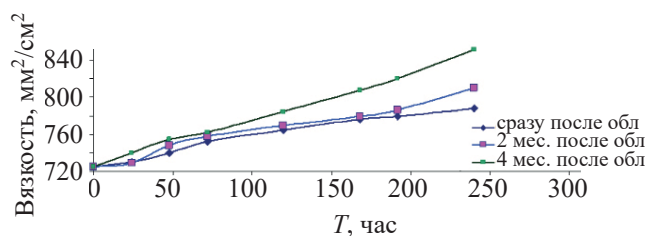


Рис. 1. Влияние гамма-излучения на плотность бензина АИ-92 при различных поглощенных дозах сразу после облучения, через 2 и 4 месяца после облучения.

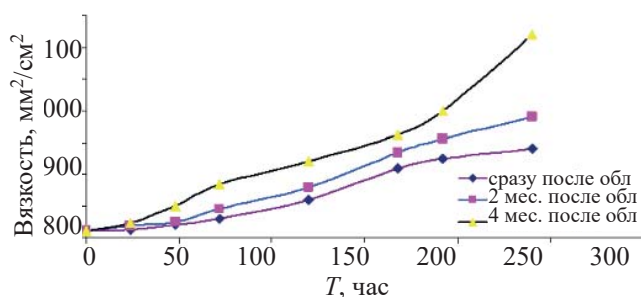


Рис. 2. Влияние гамма-излучения на вязкость бензина АИ-92 при различных поглощенных дозах сразу после облучения, через 2 и 4 месяца после облучения.

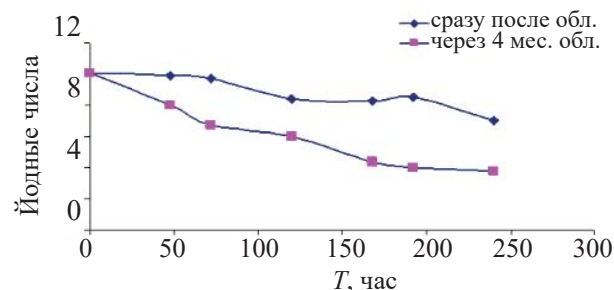


Рис. 3. Изменение иодного числа бензина АИ-92 сразу после гамма-облучения и через 4 месяца после облучения.

цессы трансформации зависят от состава углеводородов, строения молекул органических веществ и окружающей обстановки [8].

Воздействие электронного пучка на нефть с высоким содержанием ароматических углеводородов приводит к увеличению вязкости. Ароматические углеводороды сшиваются в полифенилены, что приводит к увеличению вязкости нефти [9].

Было исследовано расщепление смеси керосинов C_{17} – C_{120} при 350–370°C электронным лучом. Режим реакции подразумевал одновременное облучение промышленного сырья и быструю дистилляцию продуктов фрагментации из зоны излучения. Продукт перегонки был смесью 61.5 мас%

алканов и 38.5 мас% алкенов. Фракция бензина в конденсате составляла 32.3 мас%. Состав продукта может быть изменен в зависимости от геометрических параметров оборудования для реакции и температурного распределения в реакторе [10].

Исследовали радиолит в жидких углеводородах при пониженных температурах. Показано, что цепные реакции деградации углеводорода могут продолжаться без тепловой активации при больших дозах ионизирующего излучения. В этом процессе реакции инициирования цепи вызваны только действием радиации. Экспериментальная проверка позволила наблюдать за реакциями расщепления цепи при низких температурах в высоковязкой нефти [11].

Целью данной работы является исследование влияния радиационного излучения на некоторые технические характеристики бензина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы бензинов АИ-92 и АИ-95 по 100 мл в колбах облучали на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ γ -30 с мощностью дозы $P = 0.18$ Гр/с до поглощенных доз $D = 15$ – 150 кГр. Мощность дозы γ -излучения определяли этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах 12–15%. Вязкость определяли по ГОСТ 33–66 вискозиметрами типа ВПЖ-2 согласно ГОСТ 10028–81. Иодные числа определяли на спектрометре Bruker MPA. Плотность определяли пикнометрами по ГОСТ 3900–85. ИК спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре Varian 640-IR в диапазоне волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Образцы снимали в виде пленок толщиной $d = 1$ мкм. Отнесение полос полученных спектров проводили, как описано в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовали влияние поглощенной дозы излучения на изменение вязкости, плотности и иодных чисел бензина АИ-92 до и после радиолита в различных интервалах времени. Структурирование физически проявляется в жидкостях в изменении вязкости и плотности. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. Плотность исходного бензина АИ-92 0.725 г/см³. На рис. 1–3 приведены изме-

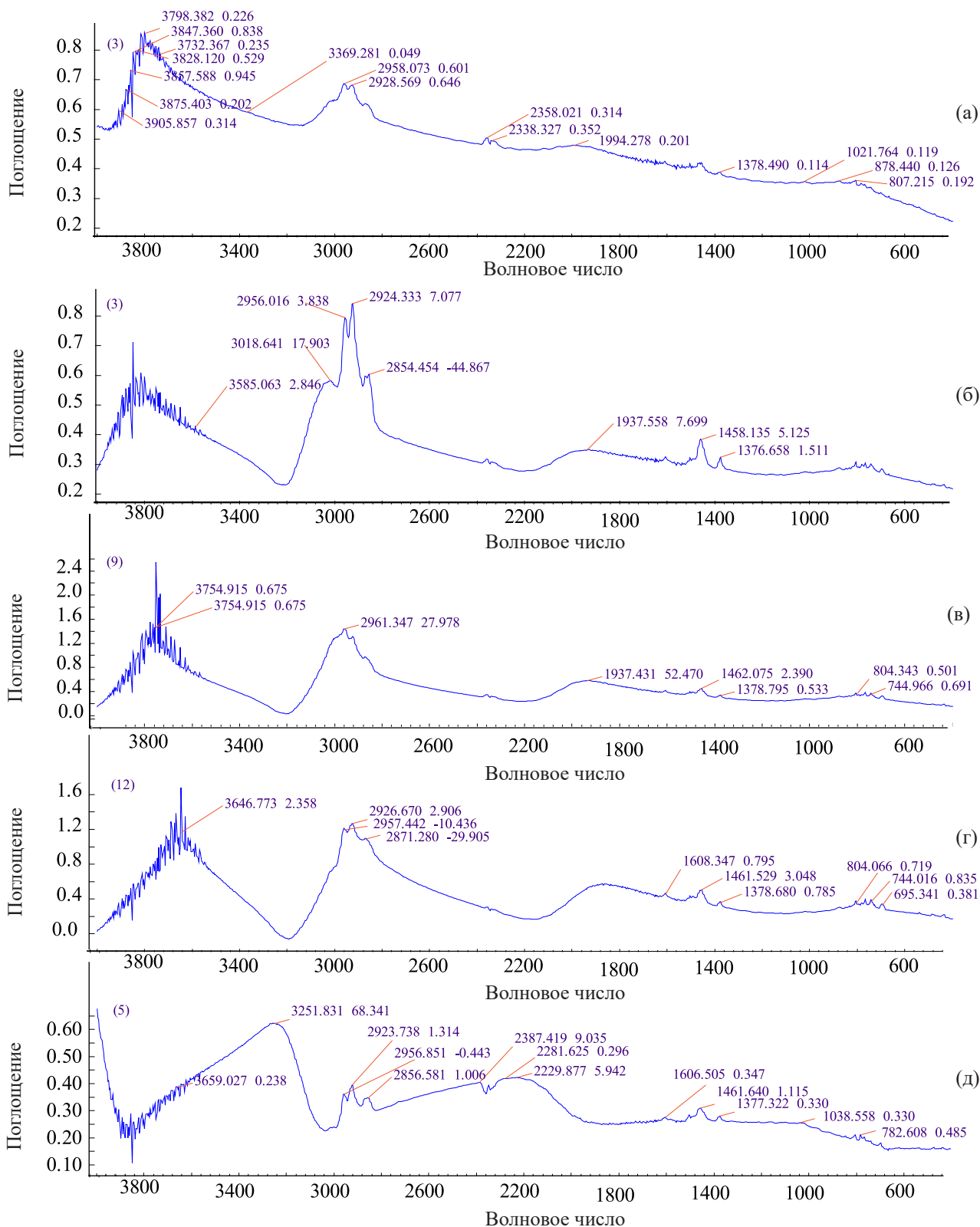


Рис. 4. ИК спектры исходного бензина (а), бензина, облученного в течение 96 (б), 120 (в), 168 (г) и 240 ч (д), а также бензина, выдержанного 4 месяца после облучения в течение 120 (е) и 240 ч (ж).

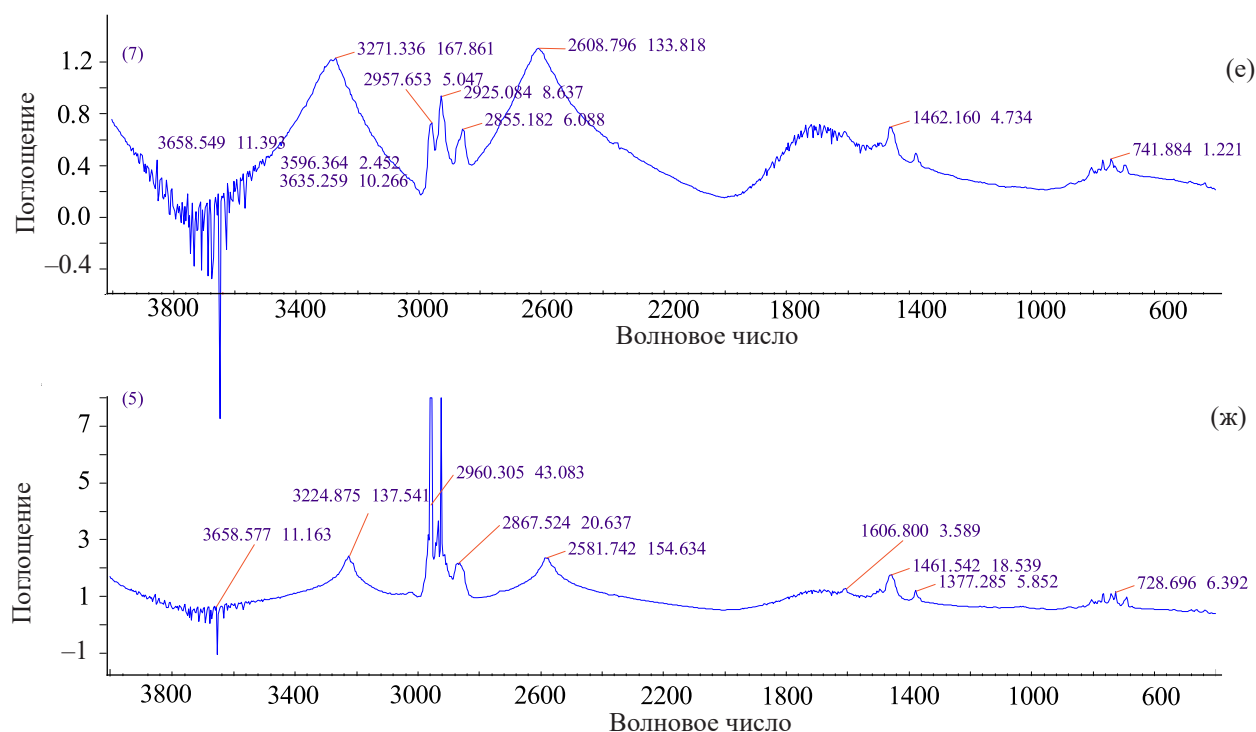


Рис. 4. (Продолжение).

нения плотности, вязкости и иодного числа бензина до и после радиолитза при различных поглощенных дозах сразу после излучения и по истечении 4 месяцев после излучения.

На рис. 4 представлены результаты ИК спектроскопических исследований образцов бензина АИ-92.

В ИК спектрах исходного бензина АИ-92 (без облучения) наблюдаются внеплоскостные деформационные колебания группы С-Н в области 1000–650 см⁻¹, колебания конденсированных гетероциклов (1021 см⁻¹), деформационные колебания группы СН₃ (1380–1370 см⁻¹), колебания связей N–H в аммониевых солях (2500–2300 см⁻¹), колебания связей С-Н в алканах (2975–2950 см⁻¹) и колебания групп О-Н (3300–2500 см⁻¹).

Сразу после 120-часового облучения усиливается интенсивность полос, отвечающих связям С-Н в алканах (1462, 2975–2950 см⁻¹). Интенсивность полос валентных колебаний групп О-Н, связанных водородными связями (3224 см⁻¹), увеличивается почти в 2 раза с увеличением времени облучения до 240 ч. Интенсивность полос колебаний связей С-Н в алканах (2975–2950 см⁻¹) увеличились по сравнению с исходным бензином два раза после облуче-

ния в течение 120 ч и выдержки в течение 2 месяцев и в восемь раз после облучения в течение 240 ч и выдержки в течение 4 месяцев.

Выяснение влияния гамма-излучения на состав моторных топлив – очень важная задача любого исследования, направленного на установление связи между составом топлива и его радиационной стойкостью. Под действием радиоактивных излучений в топливах происходит ионизация среды. Образуются полимеры как продукты рекомбинации радикалов в результате крекинга, дегидрирования, изомеризации и полимеризации углеводородов. В присутствии кислорода эти процессы усиливаются и приобретают окислительный характер.

При исследовании влияния ионизирующего излучения на органические материалы выделяют два периода – сразу после облучения и пострadiационный эффект. Изменения, происходящие в момент радиолитза, могут иметь обратимый или необратимый характер. Обратимые эффекты зависят от мощности дозы. Необратимые изменения свойств материалов зависят от поглощенной дозы, температуры и сохраняются после радиолитза, вызывая химические превращения молекул. Под действием радиолитза происходит одновременно структуриро-

вание органических веществ – сшивание линейных молекул или полимеризация, ведущие к увеличению молекулярной массы, и их расщепление, сопровождающееся уменьшением молекулярной массы. В той или иной степени расщепление протекает всегда, поскольку при радиолизе всех органических веществ выделяется газ. При низкотемпературном радиолизе и низких степенях конверсии углеводорода главной реакцией является дегидрогенизация [13]. Структурирование физически проявляется в жидкостях в изменении вязкости и плотности. Плотность косвенно характеризует фракционный состав и испаряемость. Увеличение плотности бензина при облучении влияет на характеристики выхлопных газов. 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. Количество разложившегося углеводорода увеличивается с увеличением интенсивности облучения и суммарной дозы облучения. Одним из важных характеристик топлива является вязкость. Вязкость изменяется тем сильнее, чем выше вязкость исходного материала и чем больше поглощенная доза излучения. Стабильность топлива определяется содержанием в них нестабильных продуктов, оцениваемых величиной иодного числа и фактических смол. Процессы, возникшие в связи с радиолизом, могут еще долго развиваться после прекращения облучения, что приводит к изменению состава бензина. В результате этого при температуре окружающего воздуха эксплуатационные свойства моторного топлива ухудшаются.

ВЫВОДЫ

В условиях наших экспериментов при гамма-радиолизе бензина при мощности дозы $P = 0.18$ Гр/с от гамма-источника ^{60}Co при комнатной температуре при различных поглощенных дозах $D = 15\text{--}150$ кГр ухудшаются все основные характеристики – плотность, вязкость, иодное число. Изменения продолжаются и по окончании облучения. Иодное число топлива уменьшается, так как непредельные углеводороды при гамма-радиолизе быстро окисляются и полимеризуются. Полимеризация приводит к увеличению плотности и смо-

лообразованию. Применение нефтепродуктов с большим содержанием смол приводит к образованию смолистых отложений во впускных патрубках и клапанах карбюраторных двигателей, закоксовыванию форсунок двигателей. Если вязкость будет выше или ниже установленных пределов, то работа топливopодающей аппаратуры нарушится, после чего нарушится смесеобразование и сгорание топлива. Необходимо подобрать такой состав нефтяных топлив, который будет лучше противостоять действию радиоактивного облучения путем изменения углеводородного состава нефтепродуктов за счет незначительных изменений состава и введения присадок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джаббарова Л.Ю. // ХВЭ. 2019. Т. 53, № 6. С. 471–477.
2. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И. И., Акберов Р.Я. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундам. исследований. 2019. С. 101–107.
3. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И. // ЖПС. 2018. Т. 85. С. 634–638.
4. Jabbarova L., Mustafayev I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. 2017. Vol. 4. P. 62–66.
5. Jabbarova L., Mustafayev I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. 2017. Vol. 2. P. 41–45.
6. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З. // Междунар. журн. прикл. и фундам. исследований. 2017. С. 239–243.
7. Zaykin Y.A., Zaykina R.F., Mirkin G. // Radiat. Phys. Chem. 2003. Vol. 67. P. 305–309.
8. Ismailova M.K. // Adv. Sci. Technol. 2019. Vol. 15. P. 23–24.
9. Савиных Ю.В., Орловский В.М., Лоскутова Ю.В. // Изв. вузов. Физика. 2015. ТОМ 58. С. 131–134.
10. Metreveli A.K., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2016. Vol. 50, N 2. P. 97–100.
11. Zaikin Y.A. // Radiat. Phys. Chem. 2008. Vol. 77, N 9. P. 1069–1073.
12. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений (справ. материалы) 2012. С 54.
13. Пикаев А.К. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 440.