

ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И МОЩНОСТИ ДОЗЫ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЕБИТУМНЫХ ПЕСКОВ

© 2024 г. Л. Ю. Джаббарова^а*, И. И. Мустафаев^б

^аИнститут радиационных проблем НАН Азербайджана, AZ1143, Баку, ул. Ф. Агаева, д. 9

^бАзербайджанский университет архитектуры и строительства, AZ 1143, Баку

*e-mail: clala@mail.ru

Получена 12.07.2024, после доработки 15.08.2024, принята к публикации 16.08.2024

Исследовано воздействие тепла и ионизирующего излучения на извлечение нефти из природных битумных песков (БП) Азербайджана. Изучалось совместное воздействие тепла (20–500°C) и ионизирующего излучения при мощности дозы 1 и 470 Гр/с. Реакции радикальных продуктов, генерируемых ионизирующим излучением, зависят от температуры и скорости их генерации, определяемой мощностью излучения. Соотношение скоростей термической и радиационно-термической реакций является наиболее универсальной характеристикой. Эта величина является функцией температуры и мощности дозы. Рассчитаны интервалы температуры и мощности дозы для радиационно-термической (РТ) переработки нефтебитумных песков. Полученные результаты позволяют оценить возможность получения нефтепродуктов радиационно-термическим методом. Применение радиационных технологий для организации промышленного получения нефти из природных битумных песков и тяжелых нефтей даст положительный эффект с точки зрения охраны окружающей среды, так как при производстве электроэнергии применяются материалы, загрязняющие окружающую среду.

Ключевые слова: природные битумные пески, тяжелые нефти, радиационно-термическая переработка.

DOI: 10.31857/S0033831124050115

ВВЕДЕНИЕ

Источниками битумов являются не только продукты нефтепереработки, но и богатые запасы природных битумных песков (БП). Они являются альтернативными источниками органических топлив (нефтепродукты, газ) и химического сырья. Запасы БП в мире достигают 860 млрд т и достаточны для покрытия дефицита нефти и газа на длительное время. Мировые извлекаемые запасы очень тяжелых нефтей составляют около 10 млрд т [1]. Аномально тяжелые нефти и малты определяются следующими значениями: плотность 0.965–1.036 г/см³, содержание асфальто-смолистых компонентов 20–60 мас%. Содержание битума в песках может составлять 4–25 мас%. Битумы размягчаются при температуре выше 90°C. Битумные пески содержат серу и ценные металлы (V, Ni, Co, Sr, Mo, Sc, Ge). Содержание ванадия составляет 200–300 г/т, никеля – 50–100 г/т. Запасы тяжелых нефтей Прикаспийской впадины оцениваются в 50 млн т. Наиболее распространены малты, асфальты, керы, асфальтиды, горючие сланцы [2, 3]. Имеются месторождения БП на Северном Кавказе, в Восточной Сибири, Средней Азии, Азербайджане, России и Казахстане. При строительстве дорог применяются природные битумы Самарской области, Республики Татарстан, Казахстана, Азербайджана

и Туркменистана. Промышленным способом нефть из БП добывается в Канаде и Татарстане термическим способом [2, 4–10]. В Великобритании, Венесуэле, Мексике, Италии ведутся полупромышленные работы по извлечению ванадия и молибдена из битумов. Коммерческая разработка этих ресурсов имеет стратегическое значение для США, Канады, России, Казахстана, Азербайджана и других стран. Канада, США и другие страны ведут опытно-промышленные исследования по получению искусственной нефти из БП [11–14]. В Канаде извлекают около 100 тыс. баррелей сырой нефти в день из БП в бассейне реки Атабаска. Фирма Synerude Canada Ltd. [16–21] планирует увеличить производство синтетической нефти на своем предприятии в Альберте до 41 тыс. м³/сут. Для извлечения 1 барреля такой нефти необходимо переработать 2.5 т нефтеносного песка, себестоимость нефти составляет 15–20 долларов за баррель. Капиталовложения составляют 600–700 долларов на каждую тонну годовой мощности. Битумы подобны тяжелой нефти, но имеют более высокую вязкость и плотность. БП можно использовать при строительстве дорог в естественном виде, в качестве компонента асфальтобетонных смесей для покрытий и оснований, гидроизоляции и антикоррозийных работ, а также для производства красок, лаков, бензола, бензина, нашатырного спирта.

Существуют следующие методы переработки БП.

— Физические методы, позволяющие выделять из остатка благородные продукты вакуумной перегонкой, деасфальтизацией, деметаллизацией.

— Термические методы обеспечивают неглубокую конверсию сырья в легкие фракции. Это процессы коксования, пиролиза и термического крекинга.

— Каталитические методы, сопровождающиеся глубокими деструктивными процессами [3]. В термических процессах в качестве топлива используются нефть или газ, причем их расход превышает 8–10% перерабатываемого топлива. При этом из атмосферы используется кислород, взамен выбрасываются оксиды азота, углерода и серы. В качестве альтернативных источников можно рассматривать солнечную и ядерную энергетику, ускорительную технику. К этим методам в первую очередь относятся радиационно-химические. Электронные ускорители уже применяются в промышленном масштабе для очистки сточных вод и в других процессах химической технологии [15]. Разрабатываются различные методы использования богатейших запасов ископаемых твердых топлив в качестве энергоисточника и химического сырья. Воздействие ионизирующего излучения на нефтяные топлива и углеводородные смеси изучено в работах [21–23]. Однако данные по радиационной переработке БП и эффективности радиационно-химической технологии их переработки отсутствуют.

Битумы широко применяются в качестве гидроизоляционных материалов при захоронении радиоактивных отходов. В этих условиях они могут подвергаться радиационному воздействию, поэтому изучение радиационной стойкости этих материалов представляет научный и практический интерес.

Цель работы заключается в выявлении влияния поглощенной дозы (D), температуры (T) и мощности дозы излучения (P) на величину радиационных эффектов при переработке БП. Выбор БП обусловлен наличием больших их запасов в Азербайджане и во всем мире.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В статических условиях пробы БП по 0.3 г помещали в ампулы и запаивали в вакууме. Ампулы облучали на источнике ^{60}Co типа МРХ γ -30 с энергией $\epsilon = 1.25$ МэВ, мощностью источника гамма-излучения $P = 1$ Гр/с, а также на полупроточной установке на базе ускорителя электронов в интервалах $D = 0$ –290 кГр. Полупроточная установка смонтирована на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6. Мощность пучка электронов достигает 1 кВт, средняя энергия электронов составляет ~3.5 МэВ. Мощность дозы в реакторе можно изменять от 1000 до 4000 кГр/ч. В цилиндрическом

реакторе, помещенном под пучком ускоренных электронов, БП нагревается в термостатированных условиях до определенной температуры и подвергается радиационно-химическому превращению. В реакторе газопаровой поток движется против направления ускоренных электронов. Парожидкостный продукт покидает зону реакции через холодильник и поступает в приемник жидких продуктов. В этих экспериментах общее количество образцов БП, используемое в экспериментах, составило 0.5 кг. Температура в реакторе поднимается в основном за счет торможения электронов в объеме массы БП. Ее стабилизация достигается путем дополнительного электрообогрева и автоматического терморегулирования. Реакции происходят преимущественно в паровой фазе. В ходе нагрева БП разделяется на жидкую и твердую фазу. В калиброванном приемнике и газометре следили за кинетикой накопления продуктов и аналитическими методами определяли состав продуктов. Выходы продуктов радиационно-термической переработки БП определяли хроматографическими методами. Использовали приборы “Цвет-102” и “Газохром-3101”. Определяли температурные зависимости интервала мощности дозы, при котором наблюдается максимальный надтепловой (радиационный) эффект. Полученные кинетические параметры могут быть использованы при оценке радиационной стойкости БП и производства углеводородного сырья из БП.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние температуры на радиационно-химические превращения БП исследовали в интервалах температур $\Delta T = 40$ –500°C при двух существенно различных мощностях дозы γ -излучения ($P = 1$ Гр/с) и ускоренных электронов ($P = 470$ Гр/с). При $T = 40$ –250°C выделяются легкие газы H_2 , CO , CH_4 . CH_4 и CO в результате радиационного расщепления функциональных групп в полиароматических соединениях. Установлены температурные зависимости выходов газов под действием гамма-излучения (рис. 1, а, б).

Выходы газов при температуре 40°C равны: $G(\text{H}_2) = 0.11$, $G(\text{CO}) = 0.033$, $G(\text{CH}_4) = 0.05$ молек/100 эВ. Эти значения радиационно-химических выходов газов характерны для веществ с высокой радиационной стабильностью, каковым является БП. Однако при повышении температуры эта стабильность уменьшается. Так, на начальном участке кинетических кривых радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов при 250°C равны: $G(\text{H}_2) = 0.42$, $G(\text{CO}) = 0.742$, $G(\text{CH}_4) = 0.7263$, $G(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.55$, $G(\text{C}_2\text{H}_6) = 0.22$, $G(\text{C}_3\text{H}_8) = 0.27$, $G(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0.04$, $G(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 0.3$, $G(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 0.20$, $G(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 2.91$ молек/100 эВ.

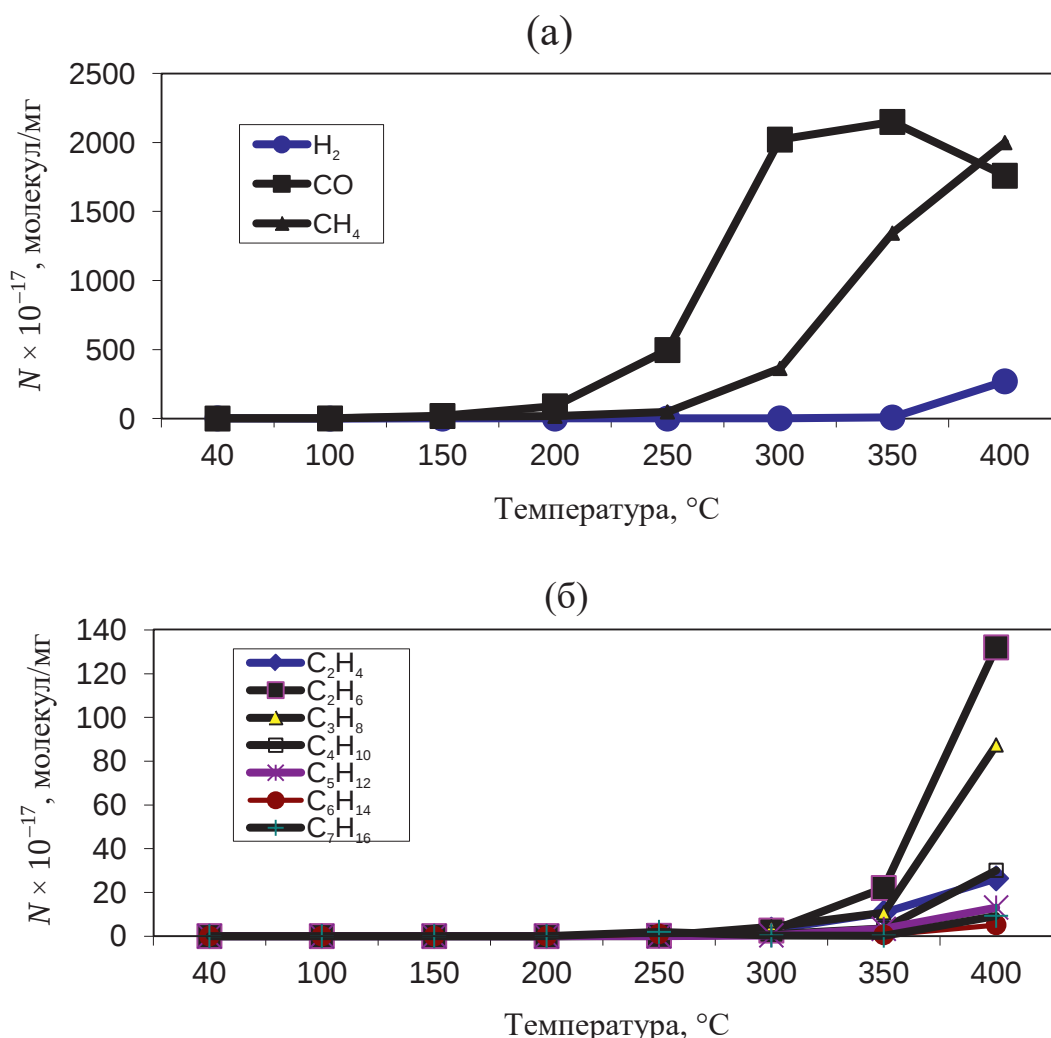


Рис. 1. Температурные зависимости накопления газов при РТ превращении БП. $P = 1$ Гр/с.

В интервалах температур 200–300°C при действии излучения происходят деструктивные реакции газообразования, дегидрирования, образуются дополнительные количества двойных связей, тем самым увеличивается вероятность процессов полимеризации. При увеличении температуры от 40 до 400°C наблюдаются быстрый рост выходов газов H_2 , CO , CH_4 в интервалах температур 250–400°C. Выше 250°C выделяются C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16} . Максимальный выход газовых продуктов наблюдается при температуре 350–400°C при мощности дозы $P = 1$ Гр/с. При 200°C в продуктах содержится от 40 до 57 об% H_2 , а при 400°C его содержание снижается до 1–3%. При 400°C и мощности γ -излучения ^{60}Co $P = 1$ Гр/с с ростом поглощенной дозы содержание газовых продуктов (о.%) БП изменяется в пределах: H_2 3.79–12.45, CO 24.5–51.90, CH_4 59.2–24.58, C_2H_4 1.17–0.54, C_2H_6 5.34–5.49, C_3H_8 3.57–3.06, C_4H_{10} 1.21–1.30, C_5H_{12} 0.53–0.54, C_6H_{14} 0.20–0.08, C_7H_{16} 0.37–0.01.

Радиационно-химические выходы газов (молек/100 эВ.) при этих условиях равны: $G(H_2) = 146.6$, $G(CO) = 927.4$, $G(CH_4) = 2195$, $G(C_2H_4) = 39.43$, $G(C_2H_6) = 197$, $G(C_3H_8) = 130.6$, $G(C_4H_{10}) = 45$, $G(C_5H_{12}) = 19.5$, $G(C_6H_{14}) = 7.66$, $G(C_7H_{16}) = 13.89$.

Температурные зависимости скорости образования ($W \cdot 10^{-14}$, молек/(г·с)) водорода при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 1$ Гр/с

С повышением температуры растет также степень превращения БП в газообразные продукты. Так, если степень превращения в газы при 40°C меньше 0.1 об%, то при 400°C эта величина превышает 2 об%. С ростом температуры от 200 до 400°C скорость образования водорода растет в 17 раз, а метана — более, чем в 1000 раз. Дальнейшее увеличение температуры ведет к чисто термическому разложению продукта.

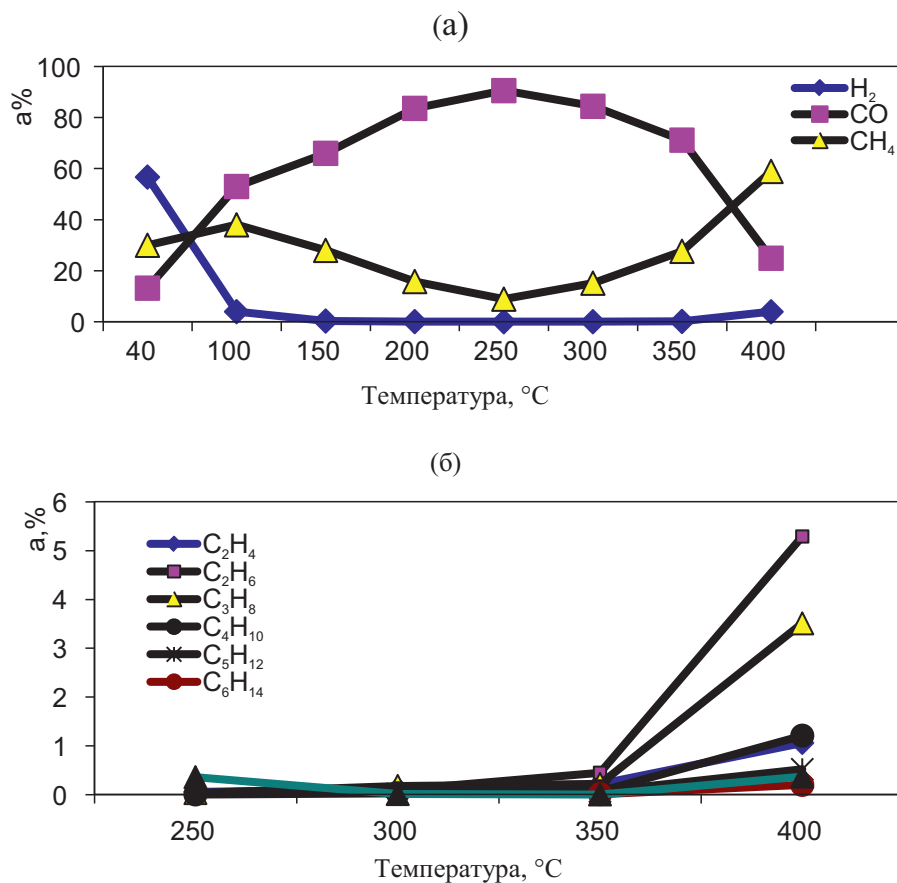


Рис. 2. Температурные зависимости состава газовых продуктов (а, об%) при РТ превращении БП. $P = 1$ Гр/с.

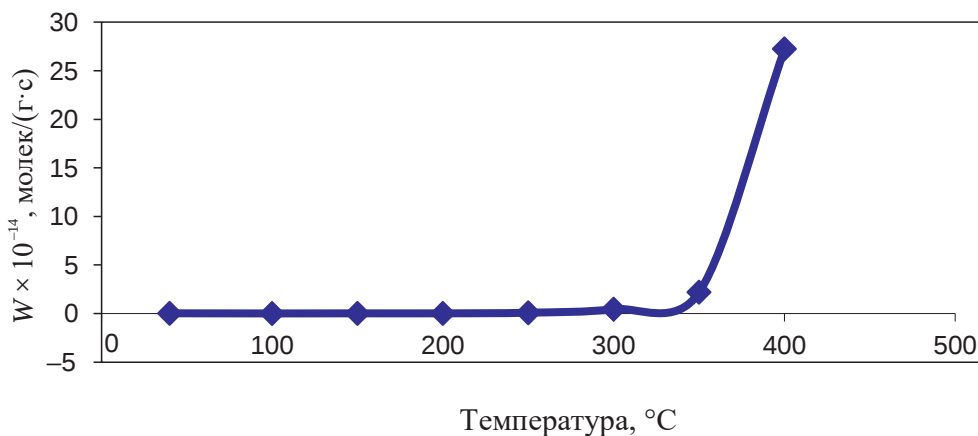


Рис. 3. Температурные зависимости скорости образования ($W \times 10^{-14}$, молек/(г·с)) водорода при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 1$ Гр/с.

Температурные зависимости скорости образования ($W \cdot 10^{-14}$, молек/(г·с)) водорода при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 470$ Гр/с

Установлены температурные зависимости выходов газов под действием ускоренных электронов с мощностью дозы 470 Гр/с. Влияние температуры на скорость образования водорода ($W \cdot 10^{-15}$, молек/(г·с)) при РТ превращении БП при мощности дозы

$P = 470$ Гр/с показано на рис. 4. С ростом температуры от 200 до 500 °C скорость образования водорода увеличивается в 17 раз.

При температурах выше 400 °C деструктивные процессы преобладают, скорость образования и радиационно-химический выход газов растут (рис. 5). Это обусловлено повышением роли распада алкильных макрорадикалов и реакциями

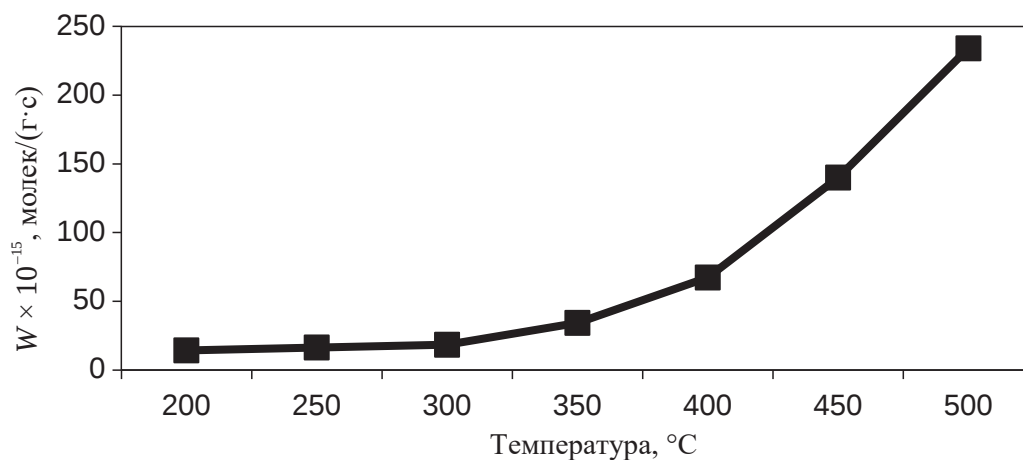


Рис. 4. Температурная зависимость скорости образования ($W \times 10^{-14}$, молек/(г·с)) водорода при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 470$ Гр/с.

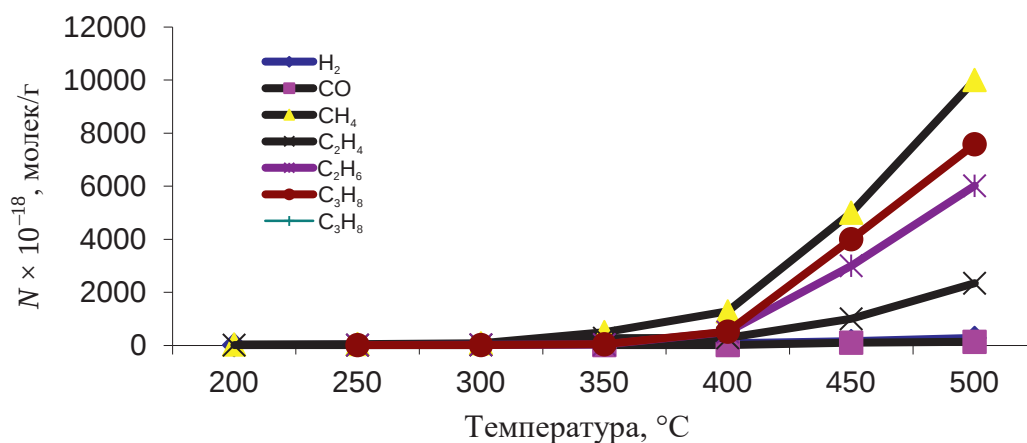


Рис. 5. Температурные зависимости образования ($N \times 10^{-18}$, молек/г) газов при РТ превращении БП при мощности дозы $P = 470$ Гр/с.

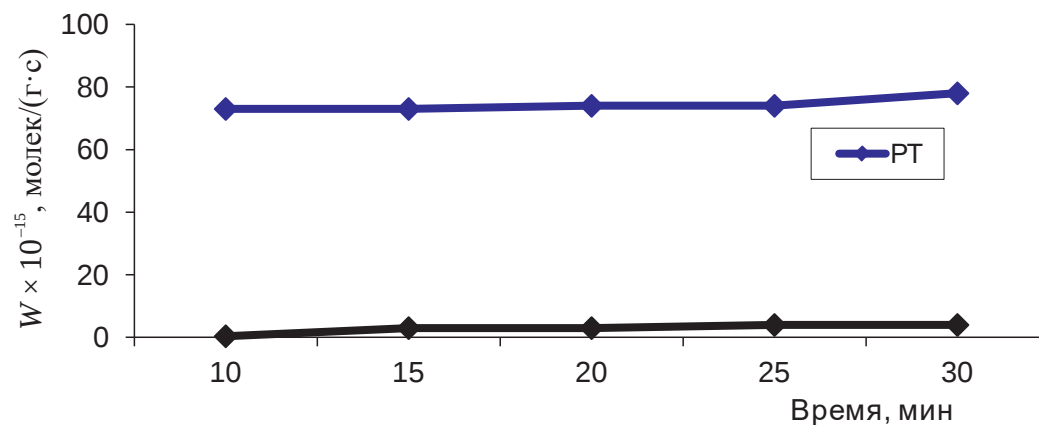


Рис. 6. Скорость образования водорода при термическом и радиационно-термическом разложении БП при мощности дозы $P = 470$ Гр/с, $T > 300^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Влияние мощности дозы на состав газовых продуктов при РТ разложении БП

Продукт	Содержание, %, при указанных мощности дозы и температуре			
	1 Гр/с		470 Гр/с	
	200°C	400°C	200°C	400°C
H ₂	0.1	3.94	14.3	4.3
CO	83.6	24.9	11.3	0.7
CH ₄	15.8	58.9	25.9	44.2
C ₂ H ₄	—	1.1	20.8	10.5
C ₂ H ₆	—	5.3	14.2	21.3
C ₃ H ₈	—	3.5	—	19.2
C ₄ H ₁₀	—	1.2	—	—
C ₅ H ₁₂	—	0.5	—	—
C ₆ H ₁₄	—	0.2	—	—
C ₇ H ₁₆	—	0.37	—	—

диспропорционирования. Поскольку энергия активации чисто термического процесса значительно больше, чем радиационного, то с повышением температуры происходит быстрый рост термического процесса. В этом случае наблюдается уменьшение разницы в скоростях термического и радиационно-термического процессов.

На рис. 6 показана температурная зависимость скоростей термического и радиационно-термического процессов образования водорода при распаде БП. При $T > 300^\circ\text{C}$ в битумных песках могут протекать чисто термические процессы распада с образованием газов.

Во исследованном интервале времени (10–30 мин) при мощности дозы 470 Гр/с и $T > 300^\circ\text{C}$ скорость радиационно-термического процесса в 70–75 раз больше, чем скорость термического. При мощности 1 Гр/с (гамма-излучение) эта разница не превышает двух раз. В табл. 1 показано влияние мощности дозы на состав газовых продуктов при РТ разложении БП.

Определение энергии активации образования газов при РТ разложении БП

Для определения роли радиации в протекании химических реакций при радиационно-термическом воздействии важное значение имеет определение энергии активации термических и радиационно-термических реакций. В углеводородной системе при термической реакции наблюдаются две существенно разные энергии активации. Энергия разрыва связи в углеводородных системах составляет около 250–300 кДж/моль, а энергия активации реакции продолжения цепи составляет от 70–80 кДж/моль.

Энергия активации суммарных реакций составляет более 80 кДж/моль, что соответствует энергии активации реакции радикалов. Эффективные значения энергий активации образования продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Энергия активации газов при РТ разложении БП

Газ	Энергия активации ϵ (кДж/моль)
Водород	21
Метан	115
Моноксид углерода	29
Этан	96
Этилен	64
Пропан	115
Бутан	135
Пентан	135
Гексан	113
Гептан	31

Как видно из табл. 2, все значения энергии активации соответствуют реакциям отрыва при радиационно-термических (РТ) превращениях углеводородов. Если полученные значения для РТ реакций ниже, чем термических, то можно говорить о значительной роли радиационного воздействия. Температурные зависимости выходов газов при радиационно-термическом разложении БП в аррениусовых координатах $\lg W = F(1/T)$ показаны на рис. 7. Как видно из рис. 7, эти зависимости радиационно-химических выходов водорода и метана имеют два прямолинейных участка: низкотемпературный $\Delta T_1 = 40\text{--}250^\circ\text{C}$ и высокотемпературный $\Delta T_2 = 250\text{--}450^\circ\text{C}$. Наличие небольшого значения энергии активации в низкотемпературной области связано с диффузией радиационно-генерированных частиц. Реакции крекинга углеводородов характеризуются энергией активации 250–300 кДж/моль. Под действием ионизирующего излучения разрыв связей в молекулах происходит без энергии активации. На уровне температур выше 250°C начинают протекать реакции отрыва, имеющие энергию активации 80–90 кДж/моль. Энергия активации суммарных реакций равна 90 кДж/моль, что соответствует энергии

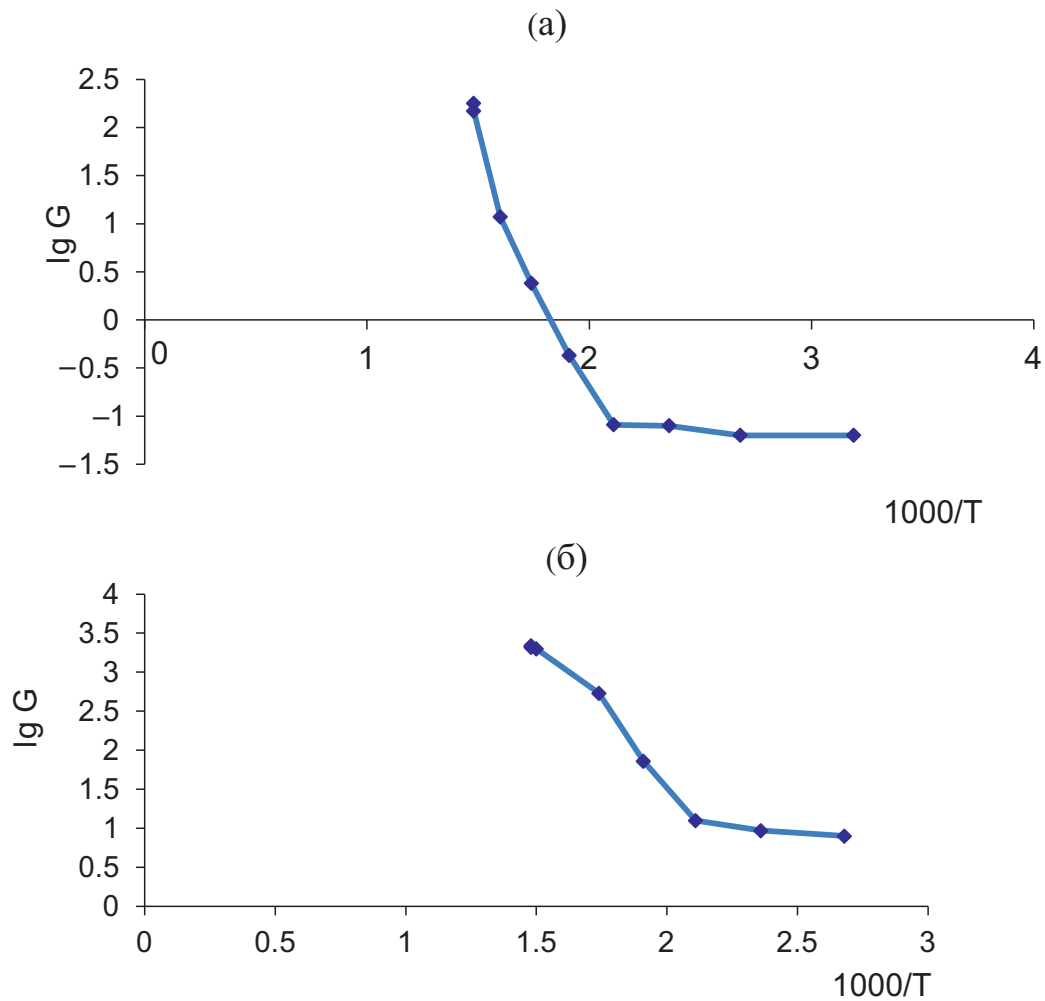


Рис. 7. Температурные зависимости радиационно-химического выхода водорода (а) и метана (б) в аррениусовых координатах. $P = 1$ Гр/с.

Таблица 3. Состав и характеристика жидких продуктов разложения БП

Фракция	Пределы температуры кипения, °С	Процентное содержание, мас%	Молекулярная масса	Удельный вес	Иодное число
1	$T < 150$	8.5	90.9	0.84	120.9
2	$150 < T < 300$	20.2	129.2	0.89	90.2
3	$300 < T < 350$	18.5	162.8	0.91	84.4
4	$350 < T < 400$	23.3	223.8	0.94	82.5

активации отрыва радикалов. Перегиб в температурной зависимости $\lg W = F(1/T)$ соответствует равенству скоростей реакции отрыва и рекомбинации.

Термический распад битумных песков и получение жидких фракций

Жидкие продукты получены путем вакуумной перегонки битумных песков до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$. При разложении 100 г БП получается 17–18 мл жидких продуктов, 80 г твердого остатка и 1.3 л газа, который имеет следующий состав в (об%): H_2 30.3, CH_4

56, CO 4.6, C_2H_4 3.4, C_2H_6 6 и C_3H_8 0.15. Изучение кинетики и механизма радиационно-термического разложения жидких продуктов БП может сопровождаться трудностями, связанными со сложностью их состава и свойств, поэтому терморациолизу подвергались узкие фракции этих продуктов. Путем перегонки жидкие продукты БП разделены на четыре фракции с температурами кипения $T_1 < 150$, $150 < T_2 < 300$, $300 < T_3 < 350$, $350 < T_4 < 400^\circ\text{C}$. Содержание органических веществ в составе природных битумных песков составляет 11–25 мас%. Состав

и характеристика жидких продуктов разложения БП приводятся в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

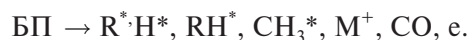
Время и температура облучения существенно влияют на скорость образования и состав газообразных продуктов терморadiационного разложения жидких фракций. При переходе от низкой температуры (200°C) к более высокой (400°C) скорость газообразования растет от 14.9×10^{15} до 21×10^{16} молек/(г·с) при разложении фракции 1. При этом в газообразных продуктах содержание водорода уменьшается с 70–78 до 40%, а этилена – возрастает от нуля до 18.2%. При $J = 1.5 \text{ мА}$, $t > 10 \text{ мин}$, $T > 200\text{--}400^\circ\text{C}$ с изменением времени облучения жидких фракций ускоренными электронами от 10 до 30 мин иодные числа уменьшаются в 2–3 раза. Это обусловлено протеканием полимеризационных процессов при терморadiационной обработке. В отсутствие ионизирующего излучения тепловое воздействие не изменяет фракционного состава жидких продуктов. В интервале температур 40–200°C при дозах $D > 100 \text{ кГр}$ протекают преимущественно процессы полимеризации, число двойных связей уменьшается. При температурах $T \sim 400^\circ\text{C}$ и малых значениях дозы преобладают процессы деструкции и дегидрирования. За счет деструктивного действия ионизирующего излучения количество легкой фракции в жидких продуктах возрастает. Полученные экспериментальные данные по разложению БП, образованию газов и жидких органических соединений позволяют установить кинетическую схему и механизм протекающих химических реакций. Основными требованиями, предъявляемыми к этому механизму, являются:

- объяснение наличия двух (прямой рост, задерживание) участков в кинетических кривых накопления продуктов;

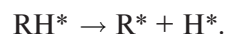
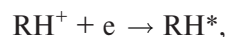
- объяснение наличия двух прямолинейных участков в температурной зависимости выхода продуктов в координатах $\lg G = F(1/T)$;

- выявление основных стадий превращения БП, т.е. выделение жидкой фракции, ее радиационно-химический распад, деструкция, полимеризация и т.п.

БП состоит из двух основных компонентов: неорганическая часть, состоящая в основном из песка и оксидов металлов, и органическая часть, состоящая из полисопряженных циклических углеводородов. При повышении температуры происходят испарение нефти и, с другой стороны, отложение кокса на поверхности оксидов. При термическом выделении органической части БП температура повышается до 400°C. В этом случае вся термически неустойчивая часть органической массы разлагается с образованием ионных и радикальных продуктов, возбужденных молекул:



Ионные продукты вступают в быстрые реакции рекомбинации с образованием радикальных продуктов:



Судьба радикальных продуктов зависит от скорости их генерации, определяемой мощностью излучения и температурой. Из кинетических данных по гамма-радиолизу БП видно, что в широком интервале изменения поглощенной дозы накопление газов при комнатной температуре происходит линейно в интервале поглощенной дозы до 90–100 кГр, что указывает на пренебрежимо малую роль вторичных реакций превращения продуктов. Путем изменения мощности дозы и температуры можно управлять направлением и скоростью радиационно-термических процессов. До температуры 400°C происходят процессы дегидрирования, и в продуктах содержание водорода достигает 56.7%. При радиационном воздействии распад происходит из возбужденного электронного состояния. При термических воздействиях распад происходит из колебательного состояния, и вероятность разделения молекул на две части выше, и преимущественно образуются тяжелые продукты. В связи с этим можно констатировать тот факт, что радиационное воздействие влияет не только на скорость реакций, но и на состав продуктов. Условия наблюдения высокого радиационного эффекта должны быть следующие:

- процесс должен протекать в цепном режиме;
- радиационная составляющая должна преобладать над термической: $W_{\text{RT}} > W_{\text{T}}$

Наиболее интересной характеристикой радиационно-термического процесса является соотношение скоростей радиационно-термического (W_{RT}) и термического (W_{T}) процессов. Математическую зависимость соотношения скоростей радиационно-термических и термических реакций можно представить следующим образом:

$$\frac{W_{\text{RT}}}{W_{\text{T}}} \sim a \frac{J^x}{A e^{-\frac{E}{T}}}$$

Здесь x – показатель степени, J – мощность излучения. В этом выражении x отражает степень зависимости радиационных реакций от мощности излучения и изменяется от 0.5 до 1. В случае квадратичного обрыва радикальных цепей $x = 0.5$, а случае линейного обрыва $x = 1$. Воздействие излучения является по существу реакцией иницирования, температура же обеспечивает снятие активационного барьера реакций продолжения цепи. При одновременном же воздействии температуры и ионизирующего

излучения в условиях протекания чисто термических реакций температура оказывает более сильное влияние, чем мощность излучения. Поэтому для наблюдения высокого радиационного эффекта необходимо использовать высокие мощности поглощенной дозы, например, поток ускоренных электронов. Вклад отдельных физических факторов (мощность дозы и температура) в образовании газов определяется соотношением T/J .

Основные стадии протекающих реакций:

- $M \rightarrow R^*$ — термическая генерация;
 $БП \xrightarrow{\gamma} R^*, e$ — радиационная генерация;
 $R^* + R^* \rightarrow R_2$ — рекомбинация;
 $R^* + M \rightarrow \text{Продукт} + R^*$ — отрыв и цепной процесс.

Реакции рекомбинации протекают без энергии активации. Для достижения высокой скорости разложения углеводородов необходимо создать условия

для преимущественного протекания реакции отрыва, которая для углеводородов имеет энергию активации $\varepsilon = 80\text{--}90$ кДж/моль. В реакции отрыва активный легкий радикал, реагируя с исходным углеводородом, образует газы и неактивный макрорадикал, она имеет энергию активации:

$$W \sim e^{-E/RT}.$$

Зависимость интервала температуры от мощности дозы, а также зависимость мощности дозы от температуры можно представить в следующем виде:

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

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

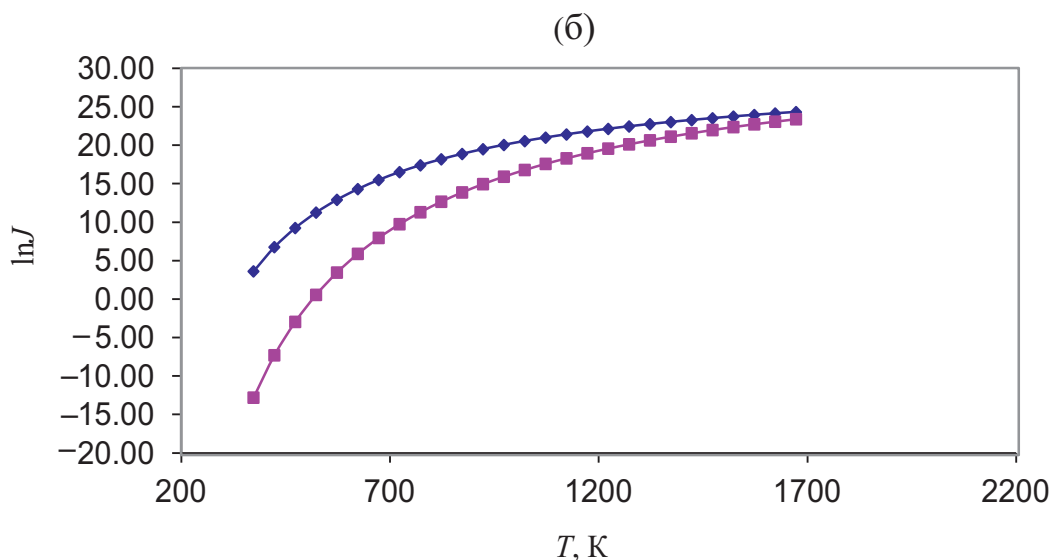
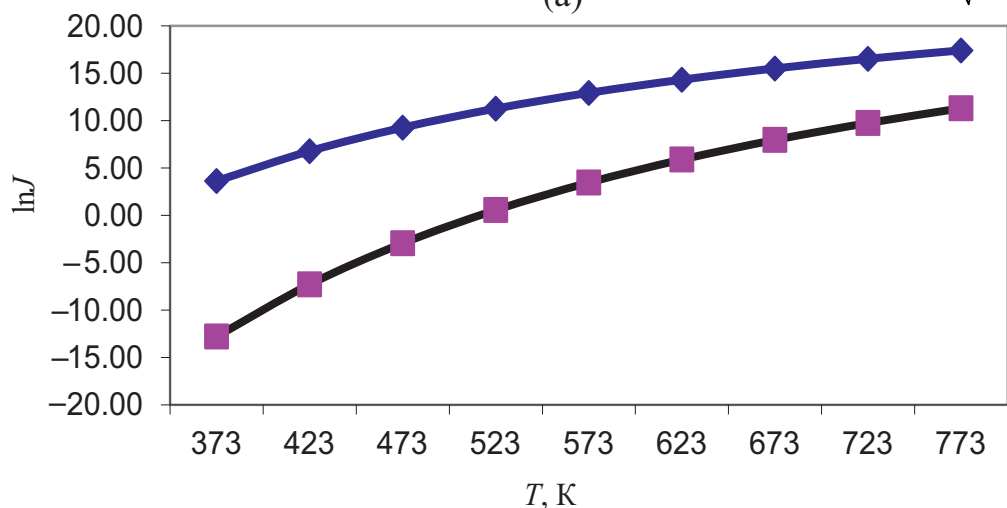


Рис. 8. Зависимость интервала мощности дозы от температуры.

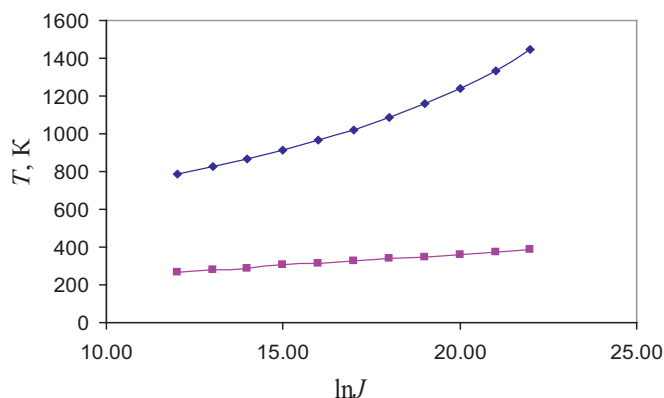


Рис. 9. Зависимость интервала температуры от мощности дозы.

Графические изображения этих зависимостей приведены на рис. 8 и 9.

При расчетах использованы константы скоростей газофазных реакций. Вместе с тем, в облучаемой системе одновременно существуют твердые, жидкие и газовые продукты, но из-за отложения кокса на поверхности твердых частиц они не могут активно принимать участие в химических реакциях. Ширина интервала мощности дозы и температуры с повышением температуры сужается и в области 1300°C приравняется нулю. При 1000°C независимо от мощности ионизирующее излучение не влияет на протекание реакции.

Таким образом, способ разложения БП пучком ускоренных электронов имеет явное преимущество перед другими способами. Выход легких углеводородов возрастает, снижается температура процесса на 300°C. Это обусловлено миграцией возбуждения, вызванного электронами высокой энергии как внутри, так и между молекулами, и сбрасыванием энергии в места с наиболее слабой связью. В результате повышается вероятность распада органической части БП. Следовательно, происходит адресная передача энергии к наиболее реакционным сегментам соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения водорода, углеводородных газов и олефиновых углеводородов из битумных песков необходимо совместное воздействие ионизирующего излучения и температуры.

Для предотвращения рекомбинационных процессов разрыва цепи при совместном воздействии тепла и радиации определены интервалы температуры и мощности дозы для выявления наибольших значений надтепловых эффектов в процессах газообразования.

В температурном интервале 40–150°C возрастание выхода газов с энергией активации 5–6 кДж/моль связано с ускорением диффузионных

процессов активных частиц; при интервале 150–400°C повышение выхода газов с энергией активации 60–80 кДж/моль связано с преимущественным протеканием реакций отрыва с участием радиационно-генерированных частиц, при температурах выше 400°C помимо радиационно-термических реакций начинают протекать чисто термические реакции с энергией активации 300 кДж/моль.

Радиационный энерговклад составляет 8–10% тепловой энергии, а выход газовых продуктов в 70–80 раз превышает выход газов в чисто термических процессах. При термическом разложении БП до 400°C выделяются 90–100 мл/кг жидких продуктов, 6.5 л/кг газообразных продуктов (об%: H_2 30.3, CH_4 56, CO 4.6, C_2H_4 3.4, C_2H_6 6, C_3H_8 0.15) и 900 г/кг твердого остатка.

В определенных условиях путем гидрооблагораживания из битумных песков можно получить высококачественные моторные топлива, масла, кокс и битум. Светлые жидкие продукты можно использовать в качестве моторного топлива, газы — как энергетическое топливо, а отработанный песок можно применять в дорожном строительстве.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев А. // Президентская библиотека АР. 2010. № 1 (5). С. 10.
2. Алиев А.А., Аббасов О.Р., Гусейнов А.Р., Балоглазов Э.Э., Ахундов Р.В. // Труды молодых ученых. Баку, 2012. № 5. С. 66–78.
3. Общие сведения о битумах. URL: <http://www.trader-oil.ru/informatsiya/bitumy-info/obshchayainformatsiya-o-bitumakh/>
4. Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. // Вестн. КНИТУ. 2013. N 3. С. 217–221.
5. Онгарбаев Е.К., Иманбаев М., Тилеуберди Е., Головкин А.К. // Горение и плазмохимия. 2017. Т. 15. № 2. С. 148–155.
6. Таубаева Г.Ж., Буканова С.К., Буканова А.С., Кайрлиева Ф.Б. // Молодой ученый. 2022. № 11 (406). С. 1–6.
7. Ишмухамедова Н.К., Шакуликова Г.Т., Каримов О.Х., Шпынева М.А. // Нефтегазовое дело. 2022. Т. 20. № 2. С. 58–66.
8. Онгарбаев Е.К., Досжанов Е.О., Мансуров З.А. НАЗВАНИЕ ИСТОЧНИКА? Алматы: Казак, 2017. 498 с.
9. Шоймуратов Т.Х., Юсупов Ш.К. // Матер. республиканской научной и научно-практической конференции “Актуальные проблемы геологического

- образования в республике и перспективы развития наук о Земле". Ташкент, 2020. С. 245–249.
10. Ишмухамедова Н.К. // Нефть и газ. 2021. № 4(124). С. 80–90.
11. Калимуллаулы Е., Онгарбаев Е., Тилеуберди Е., Иманбаев Е., Мансуров З.А. // Горение и плазмохимия. 2021. Т. 19. № 4. С. 41–45.
12. Sultanov F., Tileuberdi Ye., Imanbayev Ye., Ongarbayev Ye., Tuleutaev B., Mansurov Z., Khasseinov K. // J. Petrol. Environ. Biotechnol. 2015. Vol. 6. N 5. P. 61.
13. Мансуров З.А., Онгарбаев Е.К., Смагулова Г., Тилеуберди Е., Байкенов М.И., Кайдар Б.Б. // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. № 5. С. 576–590.
14. Ермекова А.С., Тилеуберди Е., Онгарбаев Е.К., Масалимова Б.К. // Новости науки Казахстана. 2021. № 2(149). С. 237–244.
15. Пикаев А.К. // ХВЭ. 2001. Т. 35. № 3. С. 175–187.
16. Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S. // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 100. P. 70–78.
17. Okawa H., Hosokawa R., Saito T., Nakamura T., Kawamura Y. // Proc. Symp. on Ultrasonic Electronics. 2010. Vol. 31. P. 373–374.
18. Parkinson G. // Chem. Eng. 2002. Vol. 109. N 5. P. 27–31.
19. Minoz V.A., Kasperski K.L. // Petrol. Sci. Technol. 2003. Vol. 21. N 9. P. 1509–1529.
20. Junaid A.S.M., Street C., Wang W., Rahman M.M., An W., McCaffrey W.C., Kuznicki S.M. // Fuel. 2012. Vol. 94. P. 457–464.
21. Fumoto E., Sato S., Takanohashi T. // Energy Fuels. 2011. Vol. 25. P. 524–527.
22. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Захаров З.Ш. // Хим. безопасность. 2024. Т. 8. N 1. С. 92–108.
23. Jabbarova L.Yu., Mustafaev I.I., Gasanalieva N.N. // Radiochemistry. 2023. Vol. 65. N 6. P. 584–592.
24. Jabbarova L.Yu., Mustafaev I.I., Ibadov N.A. // J. Appl. Spectrosc. 2022. Vol. 89. P. 418–425.

Optimal Temperatures and Dose Rates in Radiation-Thermal Processing of Oil Bitumen Sands

L. Yu. Jabbarova^{a,*} and I. I. Mustafaev^b

^aInstitute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, F. Agayeva str. 9, Baku, AZ1143 Azerbaijan

^bAzerbaijan University of Architecture and Construction, Baku, AZ1143 Azerbaijan

*e-mail: clala@mail.ru

Received July 12, 2024; revised August 15, 2024; accepted August 16, 2024

The article presents the results of studies of the effect of heat and ionizing radiation on oil extraction from natural bitumen sands (BS) of Azerbaijan. The combined effect of heat (20–500°C) and ionizing radiation at dose rates of 1 and 470 Gy/s was studied. The reactions of radical products generated by ionizing radiation depend on the temperature and rate of their generation, determined by the radiation power. The ratio of the rates of thermal and radiation-thermal reactions is the most universal characteristic. This value is a function of temperature and dose rate. The temperature and dose rate intervals for radiation-thermal processing of oil bitumen sands are calculated. The results obtained allow us to estimate the possibility of obtaining oil products by the radiation-thermal (RT) method. The use of radiation technologies for the organization of industrial production of synthetic oil from natural bitumen sands and heavy oils will have a positive effect from the point of view of environmental protection, since materials that pollute the environment are used in the production of electricity

Keywords: natural bitumen sands, heavy oils, radiation-thermal processing