

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ И СОСТАВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА НЕФТЕБИТУМИНОЗНОЙ ПОРОДЫ

© 2023 г. Л. Ю. Джаббаров<sup>а,\*</sup>, И. И. Мустафаев<sup>а</sup>, Н. Гасаналиева<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, AZ 1143, Баку, ул. Б. Вахабзаде, д. 9

<sup>б</sup> Государственный университет нефти и промышленности Азербайджана, Баку

\*e-mail: Clala@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2023, после доработки 08.08.2023, принята к публикации 12.08.2023

В лабораторных условиях изучены закономерности образования газов при радиационно-термическом превращении нефтебитуминозной породы Кирмакинского месторождения Азербайджана. Исследования проводили при воздействии  $\gamma$ -излучения и ускоренных электронов в широком интервале температур (20–500°C), поглощенной дозы (0–260 кГр) и мощности дозы (1 и 470 Гр/с). Изучено влияние температуры и поглощенной дозы на скорость образования и состав газообразных продуктов. Приведены оценки технико-экономических показателей процесса. Результаты таких исследований позволяют оценить возможность получения нефтепродуктов различного назначения радиационно-термическим способом.

**Ключевые слова:** радиолиз, радиационно-термические превращения, битуминозная порода.

**DOI:** 10.31857/S0033831123060114, **EDN:** NUBZMZ

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с ограниченностью запасов традиционных органических топлив (нефть и газ) ведутся поиски новых богатых по запасам источников энергии и химического сырья. Одним из таких источников являются нефтебитуминозные породы (НБП), органическая часть которых приближается по свойствам к нефтяным битумам. Совершенствование технологий добычи нефтебитуминозных пород и тяжелых нефтей приобретает большую актуальность, так как запасы этих ресурсов значительно превышают запасы обычной нефти. На данный момент разрабатывается меньше 1% запасов тяжелой нефти и НБП. Мировые запасы тяжелых нефтей и природных битумов составляют в среднем более 810 млрд т [1]. Природные битумы – это окисленные высоковязкие, плотные нефти жидкой, полужидкой и твердой консистенции с высоким содержанием серы, масел, смол и асфальтенов. В них большое содержание ванадия, никеля, молибдена [2]. Наряду с

увеличением переработки высоковязкой нефти и НБП возникает всё большая необходимость квалифицированного использования нефтяных остатков, которые обогащены смолисто-асфальтеновыми веществами. При увеличении объемов переработки тяжелых смолистых и сернистых нефтей увеличиваются и ресурсы остатков [3]. В России разведанные запасы битумной нефти в нефтеносных песках составляют 350 млрд баррелей, большие запасы имеются и в Татарстане, в связи с чем там предложено использовать новую технологию. Битумы рассматриваются не только как заменители нефти, но и как сырье для строительства дорог, гидроизоляции и антикоррозийных работ, для производства лаков и красок. Высоковязкую нефть и НБП перерабатывают на битумных установках. На Западе из неокисленных дорожных битумов строится более 80% автомобильных дорог. Для того, чтобы повысить рентабельность переработки высоковязкой нефти и НБП, нужно утилизировать нефтяные остатки, ко-

торые обогащены смолисто-асфальтовыми веществами [4].

Мировые извлекаемые запасы очень тяжелых нефтей составляют около 10 млрд т. Встречаются пески со средним (4–14 мас%), повышенным (12–25 мас%) и высоким (более 25 мас%) содержанием НБП, они размягчаются при температуре выше 90°C. Переработка тяжелого углеводородного сырья – нефтяных остатков, тяжелых и битуминозных нефтей – сводится к деструкции высокомолекулярных составляющих и гидрированию образующих осколков, что приводит в целевых продуктах к увеличению отношения Н/С [5]. Использование высоковязких нефтей и природных битумов для получения товарных битумов и различной битумной продукции делает их добычу экономически целесообразной. Природные битумы и битумы, которые получают при переработке специальных сортов высоковязких нефтей, пользуются популярностью в дорожном строительстве в США, Канаде, Западной Европе. Также при строительстве дорог применяются НБП Самарской области, Республики Татарстан, Казахстана, Грузии, Азербайджана и Туркменистана. Промышленные скопления НБП установлены в Канаде, Венесуэле, СНГ, США, Мадагаскаре, Румынии, Албании. Запасы составляют в Урало-Эмбинской области 125 млн т, в Мангышлаке 200 млн т, в Татарстане 7 млрд т [6–10].

В Канаде в штате Атабаска запасы составляют 138.1 млрд т, в Колд-Лейк – 43 млрд т. Они содержат более 90% мировых геологических запасов природного битума (550–570 млрд т). Промышленным способом нефть из НБП добывают только в Канаде и Татарстане термическим способом. В Англии, Венесуэле, Мексике, Италии ведутся полупромышленные работы по извлечению ванадия и молибдена из НБП [11–14].

В мировой практике накоплен опыт разработки месторождений тяжелых нефтей и НБП различными методами, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Термические, термokatалитические, экстракционные и другие методы связаны с определенными трудностями, что обусловлено многостадийностью и низкой экономической эффективностью этих технологий. Новым направлением в переработке тяжелого нефтяного сырья (мазотов, гудронов, высоковязких нефтей, нефтебитуминозных пород) является широкое использо-

вание физических методов воздействия: электронно-лучевого, ультразвукового, лазерного. На основе этих процессов разрабатываются новые ресурсосберегающие технологии. Разработаны научные основы рациональной технологии переработки углей и нефтяных остатков с применением пучка ускоренных электронов и плазмы [15]. Исследования, посвященные воздействию радиационного излучения на органические топлива, углеводородные смеси и масла [16–22], позволяют установить закономерности гамма-радиолиза органических материалов. Но отсутствуют систематические данные по радиационно-стимулированному превращению НБП, что не позволяет делать однозначный вывод о радиационной стойкости нефтебитуминозных пород и эффективности радиационно-химической технологии их переработки. При воздействии ионизирующего излучения на НБП наблюдаются снижение пороговой температуры для реализации процесса, а также возможна эффективная передача энергии, поглощенной неорганической частью нефтебитумов, к органической составляющей. В ходе извлечения органической части нефтебитуминозной породы на одной стадии возможно проведение радиационно-термического крекинга ее органической части для получения газа, олефиновых углеводородов и легких фракций.

Нами исследовано радиационно-термическое превращение нефтебитуминозной породы при воздействии ионизирующего излучения в широких интервалах температуры, поглощенной дозы и мощности дозы. В качестве ионизирующих излучений использованы источник  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  типа МРХ  $\gamma$ -30 и линейный ускоритель электронов ЭЛУ-6. Использована исходная нефтебитуминозная порода месторождения Кирмаку Азербайджана. Изучены закономерности образования газов и жидких продуктов под воздействием тепла и радиации. В процессе радиационно-термических превращений НБП определены границы параметров, при которых протекают процессы крекинга и дегидрирования. Выбор нефтебитуминозной породы обусловлен наличием больших ее запасов в Азербайджане и во всем мире, а также неизученностью их радиационно-термических превращений.

Цель работы заключается в разработке основ радиационно-термического крекинга НБП и обусловлена возможностью применения предложенной

технологии для получения углеводородного сырья из НБП.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В статических условиях образцы НБП массой 0.3 г, помещенные в ампулы и запаенные в вакууме, облучали при различных температурах на гамма-источнике  $^{60}\text{Co}$  типа МРХ  $\gamma$ -30 со средней энергией  $\gamma$ -излучения  $\varepsilon = 1.25$  МэВ при мощности дозы  $P = 1$  Гр/с, а также на полупроточной установке ускорителя электронов в интервалах поглощенных доз 0–290 кГр с целью прослеживания кинетики протекающих процессов. Полупроточная установка была вмонтирована на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6. Мощность пучка электронов достигает 1 кВт, средняя энергия электронов составляет ~3.5 МэВ. Мощность дозы в реакторе можно изменить от 1000 до 4000 кГр/ч. Энергия электронных пучков находится в диапазоне от 0.15 до 10–15 МэВ. Полупроточная установка представляет собой полукрытую систему с объемом реактора 0.5 л, выход реактора открыт и присоединен к приемнику жидких продуктов, а далее к газометру. Для переноса продуктов из зоны реакции используется поток аргона 1 см<sup>3</sup>/с. Нефтебитуминозная порода нагревается за счет торможения электронов, температура стабилизируется путем электрообогрева. В специальном цилиндрическом реакторе, помещенном под пучком ускоренных электронов, НБП 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 НБП, используемое в экспериментах, составило 0.5 кг. Температура в реакторе поднимается в основном за счет торможения электронов в объеме массы НБП. Ее стабилизация достигается путем дополнительного электрообогрева и автоматического терморегулирования. Реакции происходят преимущественно в паровой фазе. В ходе нагрева нефтебитуминозная порода разделяется на жидкую и твердую фазу. В калиброванном приемнике и газометре следили за кинетикой накопления продуктов и аналитическими методами

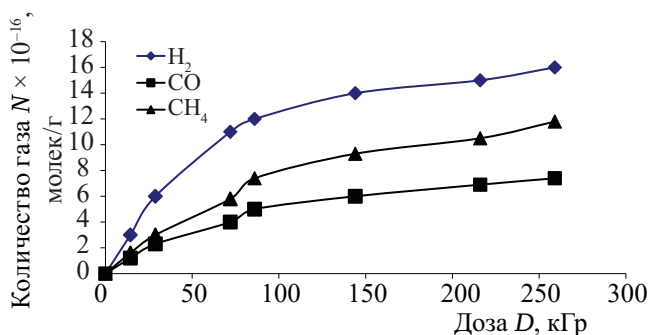


Рис. 1. Кинетика накопления газов из НБП при гамма-облучении.  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  Гр/с

определяли состав продуктов. Газовые продукты термического и радиационно-термического разложения НБП определяли хроматографическим методом. Использовали приборы «Цвет-102» и «Газохром-3101», плотность измеряли пикнометром по ГОСТу 3900–85. Иодные числа определяли на спектрометре Bruker МРА. Дозиметрию проводили двумя независимыми методами с использованием этиленового дозиметра и комбинации цилиндра Фарадея с калориметром. Мощность дозы  $\gamma$ -излучения определяли этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах 12–15%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В статических условиях под действием  $\gamma$ -излучения в интервалах поглощенных доз  $D = 0$ –260 кГр исследованы закономерности образования продуктов  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  при превращении НБП. Кинетика накопления газов при температуре  $40^\circ\text{C}$  и мощности дозы 1 Гр/с приведена на рис. 1. Радиационно-химические выходы газов при температуре  $40^\circ\text{C}$  и высоких поглощенных дозах 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 нефтебитуминозная порода. Однако при повышении температуры эта стабильность уменьшается (табл. 1).

С изменением параметров облучения изменяется не только радиационно-химический выход, но и состав продуктов. При  $400^\circ\text{C}$  и мощности  $\gamma$ -излучения  $P = 1$  Гр/с с ростом поглощенной дозы содержание газовых продуктов (об%) битуминозной по-

**Таблица 1.** Влияние температуры на накопление ( $N$ , молек/г,  $\times 10^{-17}$ ), скорость образования ( $W$ , молек/(г·с),  $\times 10^{-14}$ ) и радиационно-химический выход газов ( $G$ , молек/100 эВ) из БП.  $P = 1$  Гр/с. 1 молек/100 эВ = 0.10364 мкмоль/Дж

|                                |          | Температура, °C |      |       |       |       |        |        |       |       |
|--------------------------------|----------|-----------------|------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Газ                            | Параметр | 40              | 100  | 150   | 200   | 250   | 300    | 350    | 400   | 400   |
| H <sub>2</sub>                 | $N$      | 1.73            | 0.03 | 0.11  | 0.11  | 0.28  | 1,61   | 7.79   | 98.10 | 180   |
|                                | $W$      | 0.02            | 0.01 | 0.01  | 0.01  | 0.08  | 0.45   | 2.20   | 27.25 | 33.3  |
|                                | $G$      | 0.11            | 0.03 | 0.08  | 0.08  | 0.42  | 2.41   | 11.64  | 146.6 | 179   |
| CO                             | $N$      | 0.54            | 1.21 | 18.90 | 89.10 | 496.8 | 2022   | 3461.6 | 621   | 1620  |
|                                | $W$      | 0.00            | 0.21 | 2.63  | 12.38 | 138.0 | 561.6  | 961.5  | 172.5 | 300   |
|                                | $G$      | 0.03            | 0.91 | 14.11 | 66.53 | 742.0 | 3019.7 | 5169.7 | 927.4 | 1612  |
| CH <sub>4</sub>                | $N$      | 0.84            | 1.68 | 12.60 | 16.8  | 48.63 | 363.7  | 1344   | 1470  | 2100  |
|                                | $W$      | 0.011           | 0.14 | 1.80  | 2.30  | 13.5  | 101    | 373.3  | 408.3 | 388.3 |
|                                | $G$      | 0.05            | 1.25 | 9.41  | 12.54 | 72.63 | 543.19 | 2007   | 2195  | 2090  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | $N$      |                 |      |       |       | 0.36  | 2.97   | 10.7   | 26.4  | 20.6  |
|                                | $W$      |                 |      |       |       | 0.10  | 0.83   | 2.98   | 7.33  | 3.82  |
|                                | $G$      |                 |      |       |       | 0.55  | 4.44   | 16.02  | 39.43 | 20.5  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | $N$      |                 |      |       |       | 0.14  | 2.54   | 22.01  | 132   | 105   |
|                                | $W$      |                 |      |       |       | 0.04  | 0.71   | 6.13   | 36.6  | 19.56 |
|                                | $G$      |                 |      |       |       | 0.22  | 3.79   | 32.9   | 197   | 105   |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | $N$      |                 |      |       |       | 0.18  | 4.3    | 10.7   | 87.4  | 85    |
|                                | $W$      |                 |      |       |       | 0.05  | 1.2    | 2.97   | 24.3  | 16    |
|                                | $G$      |                 |      |       |       | 0.27  | 6.52   | 15.98  | 130.6 | 84.6  |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | $N$      |                 |      |       |       | 0.03  | 0.9    | 3.57   | 30.1  | 27.5  |
|                                | $W$      |                 |      |       |       | 0.01  | 0.25   | 0.99   | 8.38  | 5.1   |
|                                | $G$      |                 |      |       |       | 0.04  | 1.35   | 5.33   | 45    | 27.9  |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | $N$      |                 |      |       |       | –     | 0.37   | 3.34   | 13.1  | 12.7  |
|                                | $W$      |                 |      |       |       | –     | 0.104  | 0.93   | 3.64  | 2.36  |
|                                | $G$      |                 |      |       |       | –     | 0.56   | 5.00   | 19.5  | 12.66 |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | $N$      |                 |      |       |       | –     | –      | 0.57   | 5.13  | 5.9   |
|                                | $W$      |                 |      |       |       | –     | –      | 0.16   | 1.43  | 1.1   |
|                                | $G$      |                 |      |       |       | –     | –      | 0.85   | 7.66  | 5.91  |
| C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | $N$      |                 |      |       |       | 1.95  | 0.31   | 0.23   | 9.3   | 0.57  |
|                                | $W$      |                 |      |       |       | 0.54  | 0.09   | 0,06   | 2.58  | 0.11  |
|                                | $G$      |                 |      |       |       | 2.91  | 0.47   | 0.34   | 13.89 | 0.57  |

роды изменяется в пределах (%): H<sub>2</sub> 3.79–12.45, CO 24.5–51.90, CH<sub>4</sub> 59.2–24.58, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1.17–0.54, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 5.34–5.49, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 3.57–3.06, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 1.21–1.30, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 0.53–0.54, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 0.20–0.08, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 0.37–0.01. Кинетика газообразования при гамма-радиолизе изучена также при существенно повышенных температурах. В качестве примера на рис. 2 показана кинетика накопления газов при 400°C.

Как видно из рис. 2, при исследованных поглощенных дозах, скорость образования H<sub>2</sub> существенно не меняется. При дозе 7.2 кГр наблюдается резкий спад скоростей образования CO и CH<sub>4</sub> (метана – в 4 раза).

При более высоких мощностях дозы  $P = 470$  Гр/с (ускоренные электроны) наблюдаются достаточно большие скорости разложения нефтебитуминозных пород; так, при 400°C и дозе 1.8 скорости накопле-

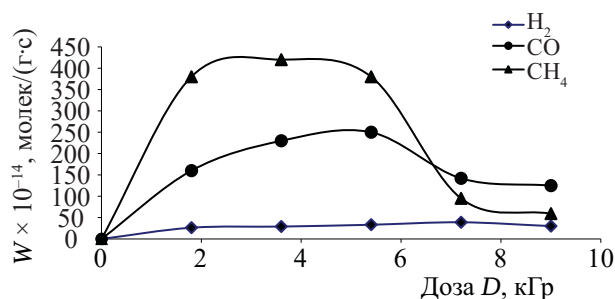


Рис. 2. Влияние поглощенной дозы на скорость образования газов из НБП.  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  Гр/с.

ния газов  $W \times 10^{-14}$ , молек/(г·с), составляют:  $H_2$  72.7,  $CO$  9,  $CH_4$  711,  $C_2H_4$  158,  $C_2H_6$  279,  $C_3H_8$  286.8. Кинетика накопления газов из НБП под действием ускоренных электронов ( $P = 470$  Гр/с,  $T = 400^\circ\text{C}$ ) приведена на рис. 3.

Концентрация газов в облученной смеси в сто раз больше, чем при гамма-радиолизе, что связано с высокой мощностью ускоренных электронов. При относительно низких температурах ( $T < 400^\circ\text{C}$ ) содержание водорода в газообразных продуктах достигает 56.7%. При более высоких температурах за счет присоединения радикалов к непредельным соединениям образование более тяжелых продуктов растет, а водорода и метана уменьшается. При очень высоких мощностях поглощенной дозы, когда концентрация радикалов становится высокой, процессы рекомбинации становятся более вероятными, в результате чего образуются тяжелые углеводороды. Скорость образования водорода при термическом (Т) и радиационно-термическом (РТ) разложении НБП в зависимости от поглощенной дозы и мощности дозы показано на рис. 4.

Скорость радиационно-термического процесса в 70–75 раз больше, чем термического. При  $\gamma$ -радиолизе эта разница не превышает двух раз. При  $T =$

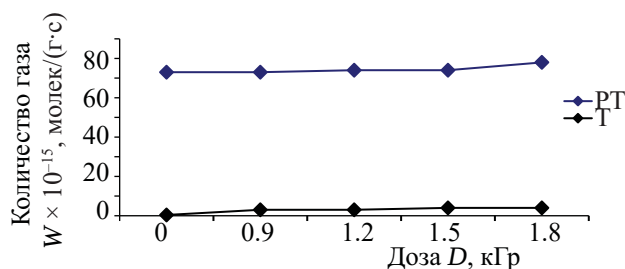


Рис. 4. Скорость образования водорода при термическом (Т) и радиационно-термическом (РТ) разложении НБП в зависимости от поглощенной дозы и мощности дозы.

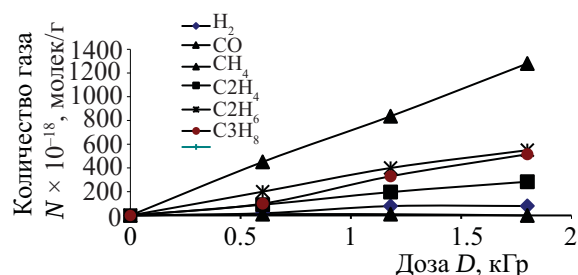


Рис. 3. Кинетика накопления газов из НБП под действием ускоренных электронов.  $P = 470$  Гр/с,  $T = 400^\circ\text{C}$ .

$40\text{--}250^\circ\text{C}$  наблюдается образование  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  в результате радиационного расщепления функциональных групп в полиароматических соединениях. В интервалах температур  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  происходят деструктивные реакции газообразования, дегидрирования, в результате чего образуются дополнительные количества двойных связей, тем самым увеличивается вероятность процессов полимеризации. При увеличении температуры от  $40$  до  $400^\circ\text{C}$  наблюдаются достаточно быстрый рост выходов газов  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , особенно в интервале температур  $250\text{--}400^\circ\text{C}$ . Максимальный выход газовых продуктов наблюдается при температуре  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  при мощности дозы  $P = 1$  Гр/с. Влияние температуры на скорость образования газов при РТ превращении НБП при  $P = 470$  Гр/с показано на рис. 5.

Дальнейшее увеличение температуры выше  $500^\circ\text{C}$  ведет к чисто термическому разложению продукта. С повышением температуры растет также степень превращения битуминозной породы в газообразные продукты. Если степень превращения в газы при  $40^\circ\text{C}$  меньше 0.1%, то при  $400^\circ\text{C}$  эта величина превышает 2%. Суммарное содержание углеводородов  $C_2\text{--}C_5$  не превышает 15–20%. Это свидетельствует о том, что при относительно

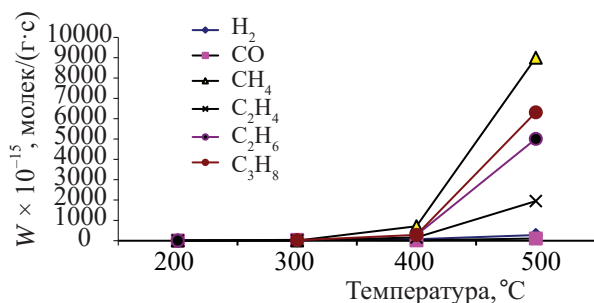


Рис. 5. Влияние температуры на скорость образования газов при РТ превращении НБП.  $P = 470$  Гр/с.

**Таблица 2.** Влияние мощности дозы на состав (об%) газовых продуктов при РТ разложении НБП

| Продукт                        | 1 Гр/с |       | 470 Гр/с |       |
|--------------------------------|--------|-------|----------|-------|
|                                | 200°C  | 400°C | 200°C    | 400°C |
| H <sub>2</sub>                 | 0.1    | 3.94  | 14.3     | 4.3   |
| CO                             | 83.6   | 24.9  | 11.3     | 0.7   |
| CH <sub>4</sub>                | 15.8   | 58.9  | 25.9     | 44.2  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  |        | 1.1   | 20.8     | 10.5  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  |        | 5.3   | 14.2     | 21.3  |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  |        | 3.5   | –        | 19.2  |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |        | 1.2   | –        |       |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |        | 0.5   | –        |       |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> |        | 0.2   | –        |       |
| C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> |        | 0.37  | –        |       |

низких температурах преимущественно протекают радиационно-стимулированные процессы дегидрирования. При более высоких температурах начинаются деструктивные реакции образования тяжелых углеводородов. С изменением температуры соотношение концентрации газов значительно изменяется; так, если при 250°C газовые продукты составляют 0.1–0.5%, то при 400°C состав газов таков (%): C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1.17, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 5.34, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 3.57, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 1.21, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 0.53, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 0.20, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> 0.37.

Повышение мощности дозы приводит к увеличению концентрации активных радикалов по закону  $P^n$ . Показатель степени  $n$  зависит от механизма гибели радикалов. При линейной гибели эта величина равна  $n = 1$ , а при квадратичном обрыве  $n = 1/2$ . Квадратичный обрыв является основным путем гибели свободных радикалов, приводящим к снижению длины цепи и уменьшению скорости цепной реакции. Основным путем расходования радикалов является рекомбинация:



В табл. 2 приведены скорости газообразования при двух мощностях дозы при температурах 40 и 400°C. Как видно из таблицы, при температуре 400°C повышение мощности дозы в 470 раз приводит к увеличению скорости образования газов. Состав и характеристика жидких продуктов разложения НБП приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 4, с изменением параметров облучения изменяется не только радиационно-химический выход, но и состав продуктов. При 400°C и мощности  $\gamma$ -излучения  $P = 1$  Гр/с с ростом поглощенной дозы содержание газовых продуктов (об%) нефтебитуминозной породы изменяется. Значения  $\alpha_T$  (степень конверсии НБП в газы) и  $\alpha_{ж}$  (степень конверсии НБП в жидкость) зависят от условия эксперимента, т.е. до температуры 400°C  $\alpha_{ж} > \alpha_T$ ;  $\alpha_{ж} = 16$ –18%, а  $\alpha_T = 1$ –3.2%.

При повышении температуры выше 400°C  $\alpha_{ж}$  постепенно уменьшается, а  $\alpha_T$  резко увеличивается. Естественно, соотношение этих величин еще зависит от мощности пучка электронов. Продукты парожидкостной фазы не успевают покинуть реакционную зону, разлагаясь на газообразные продукты. Поэтому с изменением параметров изменяются также соотношения этих величин.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обстоятельный технико-экономический анализ предложенного процесса с определением капитальных вложений, эксплуатационных расходов и других затрат для организации радиационно-химической технологии переработки нефтебитуминозных пород выходит за рамки данной работы. Ограничимся лишь проведением ориентировочных расчетов на основании полученных нами экспериментальных данных о радиационно-химических выходах продуктов, необходимом значении мощности дозы, поглощенной дозы, об оптимальных зна-

**Таблица 3.** Состав и характеристика жидких продуктов разложения НБП

| Фракция | Пределы температуры кипения, °C | Содержание, мас% | Молекулярная масса | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Иодное число |
|---------|---------------------------------|------------------|--------------------|------------------------------|--------------|
| 1       | <150                            | 8.5              | 90.9               | 0.84                         | 120.9        |
| 2       | 150–300                         | 20.2             | 129.2              | 0.89                         | 90.2         |
| 3       | 300–350                         | 18.5             | 162.8              | 0.91                         | 84.4         |
| 4       | 350–400                         | 23.3             | 223.8              | 0.94                         | 82.5         |

**Таблица 4.** Влияние температуры на скорость образования ( $W \times 10^{-14}$  молек/(г·с)) и состав газовых ( $\alpha$ , об%) продуктов нефтебитуминозной породы

| Продукт                        |          | 40°C,<br>86 кГр | 100°C,<br>7.2 кГр | 150°C,<br>7.2 кГр | 200°C,<br>7.2 кГр | 250°C,<br>3.6 кГр | 300°C,<br>3.6 кГр | 350°C,<br>3.6 кГр | 400°C,<br>1.8 кГр | 400°C,<br>3.6 кГр | 400°C,<br>5.4 кГр | 400°C,<br>7.2 кГр |
|--------------------------------|----------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| H <sub>2</sub>                 | W        | 0.02            | 0.016             | 0.015             | 0.015             | 0.079             | 0.45              | 2.2               | 47.43             | 27.25             | 33.33             | 39.03             |
|                                | $\alpha$ | 56.7            | 4.3               | 0.33              | 0.101             | 0.05              | 0.06              | 0.16              | 3.79              | 3.94              | 4.32              | 12.86             |
| CO                             | W        | 0.005           | 0.21              | 2.63              | 12.38             | 138               | 561.6             | 961.5             | 307               | 172.5             | 300               | 142.45            |
|                                | $\alpha$ | 13.2            | 53.4              | 59.73             | 83.6              | 90.55             | 84.42             | 71.16             | 24.5              | 24.92             | 38.96             | 47                |
| CH <sub>4</sub>                | W        | 0.011           | 0.14              | 1.8               | 2.3               | 13.5              | 101               | 373.3             | 740.3             | 408               | 388.9             | 88.9              |
|                                | $\alpha$ | 29.11           | 41.2              | 39.82             | 15.8              | 8.86              | 15.16             | 27.63             | 59.2              | 58.92             | 50.5              | 29.3              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | W        |                 |                   |                   |                   | 0.10              | 0.83              | 2.98              | 14.6              | 7.33              | 3.82              | 1.95              |
|                                | $\alpha$ |                 |                   |                   |                   | 0.06              | 0.12              | 0.22              | 1.17              | 1.06              | 0.49              | 0.64              |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | W        |                 |                   |                   |                   | 0.04              | 0.71              | 6.13              | 66.85             | 36.67             | 19.56             | 15.13             |
|                                | $\alpha$ |                 |                   |                   |                   | 0.03              | 0.10              | 0.45              |                   | 5.29              | 2.53              | 4.9               |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | W        |                 |                   |                   |                   | 0.05              | 1.2               | 2.97              | 44.71             | 24.30             | 15.75             | 9.68              |
|                                | $\alpha$ |                 |                   |                   |                   | 0.03              | 0.18              | 0.22              |                   | 3.51              | 2.04              | 3.2               |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | W        |                 |                   |                   |                   | 0.01              | 0.25              | 0.99              | 15.14             | 8.38              | 5.10              | 3.21              |
|                                | $\alpha$ |                 |                   |                   |                   | 0.00              | 0.03              | 0.071             |                   | 1.21              | 0.66              | 1                 |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | W        |                 |                   |                   |                   | -                 | 0.10              | 0.93              | 6.69              | 3.64              | 2.36              | 1.65              |
|                                | $\alpha$ |                 |                   |                   |                   | -                 | 0.01              | 0.068             |                   | 0.52              | 0.30              | 0.54              |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | W        |                 |                   |                   |                   | -                 | -                 | 0.16              | 2.50              | 1.43              | 1.10              | 0.76              |
|                                | $\alpha$ |                 |                   |                   |                   | -                 | -                 | 0.011             |                   | 0.20              | 0.14              | 0.25              |
| C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | W        |                 |                   |                   |                   | 0.54              | 0.09              | 0.06              | 2.61              | 2.58              | 0.11              | 0.07              |
|                                | $\alpha$ |                 |                   |                   |                   | 0.36              | 0.01              | 0.005             |                   | 0.37              | 0.01              | 0.02              |
| $\Sigma$                       | об%      | 99.01           | 98.9              | 99.88             | 99.5              | 99.95             | 99.99             | 99.99             |                   | 99.94             | 99.98             | 99.71             |

чениях температуры. Конечная экономическая эффективность радиационно-химических процессов значительно зависит от типа используемого источника излучения, его параметров и энергетических выходов целевых продуктов.

Рассчитаны удельные радиационные энергозатраты, эффективность преобразования энергии исходного топлива, ионизирующего излучения и тепла в потенциальную энергию горючих продуктов (жидких и газообразных), производительность процесса при различных мощностях источника ионизирующего излучения, условная экономическая эффективность, т.е. разница в стоимостях радиационного энергорасхода и дополнительной продукции, полученной в надтепловых реакциях. В процессе радиационно-термического разложения разлагается только 180 г органической части НБП (18%), а 82% НБП содержат потенциальное тепло

исходного битуминозного песка. Эффективность преобразования энергии органического топлива, ускоренных электронов и тепла в горючие газы составляет 51.3%. При этом радиационный энерговыход составляет всего 8% тепловой энергии, но выход газовых продуктов в надтепловых реакциях в 70–80 раз превышает выход газов в чисто термических процессах. Суммарная скорость газообразования при 400°C составляет  $1507.5 \times 10^{15}$  молек/(г·с) при 30 мин облучения, при 500°C –  $22620 \times 10^{15}$  молек/(г·с) при 20 мин облучения.

Поглощенная энергия при мощности 470 Вт/кг (470 Дж/(с·кг)) и  $\tau = 10$  мин составляет:  $D = (470 \text{ Дж}/(\text{с} \cdot \text{кг})) \times (600 \text{ с}) = 282 \text{ кДж/кг}$ . Таким образом, в течение часа, когда в системе поглощается около 1 кВт/ч энергии ускоренных электронов, выход газов при 500°C равен 540 л. Отметим, что из наших экспериментальных результатов следует, что

для получения  $0.54 \text{ м}^3$  газа необходимо переработать около 7–8 кг НБП. Мощность пучка ускоренных электронов установки ЭЛУ-6 – 1 кВт. Удельный энергорасход на получение горючих газов составляет  $0.5 \text{ м}^3/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$ . При мощности 500 кВт/ч производительность по газу будет  $500 \times 0.54 = 270 \text{ м}^3$ . В составе газообразных продуктов содержание метана превышает 50%, а углеводов – почти 100%. Если принимать стоимость газового продукта радиационно-термического процесса равным мировой стоимости природного газа около 300 долл/1000  $\text{м}^3$  и стоимости энергии ускоренных электронов  $\sim 10$  цент/(кВт·ч), получаем экономическую эффективность:  $\mathcal{E}_{\text{ф}}^0 = (0.54 \text{ м}^3) \times (0.300 \$ \text{ м}^3) - (0.10 \$/(\text{кВт} \cdot \text{ч})) \times (1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}) = 0.062 \$$ .

Таким образом, при производстве  $0.54 \text{ м}^3$  газа и радиационном энергопотреблении 1 кВт·ч условная экономическая эффективность составляет 0.062 \$. Если ускоритель электронов мощностью  $P = 500 \text{ кВт}$  будет работать в течение года (около 8000 ч) для производства газа из нефтебитуминозной, породы экономическая эффективность будет составлять:  $\mathcal{E}_{\text{ф}} = (0.062 \$) \times (500 \text{ кВт} \cdot \text{ч}) \times (8000 \text{ ч}) = 248000$  долларов США при производстве  $2.16 \text{ млн м}^3$  газа стоимостью 648000 долларов США. Эта цифра показывает положительный экономический эффект радиационно-химической технологии. Следует отметить, что наибольшей производительности можно достичь путем повышения эффективности поглощения энергии.

Во всем исследованном интервале времени (10–30 мин) при мощности дозы 470 Гр/с скорость радиационно-термического процесса в 70–75 раз больше, чем скорость термического. При термическом разложении битуминозной породы до  $500^\circ\text{C}$  выделяются 90–100 мл/кг жидких продуктов, 6.5 л/кг газообразных продуктов (об%:  $\text{H}_2$  30.3,  $\text{CH}_4$  56,  $\text{CO}$  4.6,  $\text{C}_2\text{H}_4$  3.4,  $\text{C}_2\text{H}_6$  6 и  $\text{C}_3\text{H}_8$  0.15) и 900 г/кг твердого остатка.

Принципиальная технологическая схема радиационно-термической переработки нефтебитумов отличается от термической следующими отличительными признаками:

1) снижение температуры процесса на  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ ,

2) использование источника ионизирующего излучения,

3) использование тепла реактора и экономия органического топлива.

Другое преимущество электронно-лучевой обработки состоит в существенном энергосбережении. Это дает положительный эффект с точки зрения охраны окружающей среды, так как при производстве электроэнергии применяются материалы, являющиеся загрязнителями окружающей среды. Например, употребление каменного угля в тепловых электростанциях приводит к появлению кислотных дождей из-за образования оксидов азота и серы при его сгорании и их последующего попадания в атмосферу с выбросными газами. Для переработки НБП можно применять передвижные установки, оборудованные низкоэнергетическими электронными ускорителями.

Наши опыты показали, что при разложении 100 г НБП получается 17–18 мл жидких продуктов, 80 г твердого остатка и 1.3 л газа, который имеет следующий состав (об%):  $\text{H}_2$  30.3,  $\text{CH}_4$  56,  $\text{CO}$  4.6,  $\text{C}_2\text{H}_4$  3.4,  $\text{C}_2\text{H}_6$  6 и  $\text{C}_3\text{H}_8$  0.15. Радиационный энерговклад составляет 8–10% тепловой энергии, а выход газовых продуктов в 70–80 раз превышает выход газов в чисто термических процессах. Светлые жидкие продукты можно использовать в качестве моторного топлива, газы – как энергетическое топливо, а отработанный песок можно применять в дорожном строительстве. Это открывает новые перспективы для организации технологии получения олефинов и их производных (полимерных материалов) на базе нефтебитуминозных пород. В определенных условиях путем гидрооблагораживания из этих продуктов можно получить высококачественные моторные топлива. Благодаря стойкости к радиационному воздействию нефтебитуминозные породы – незаменимый гидроизоляционный материал, он находит применение в ядерной энергетике для захоронения радиоактивных отходов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николлин И.В. // Наука – фундамент решения технологических проблем развития России. 2007. № 2. С. 54–55.
2. Danilova E.A. // Chem. J. 2008. № 12. P. 34–37.
3. Ганиева Т.Ф., Абдуллин А.И., Идрисов М.Р. Современные дорожно-строительные материалы. Казань, 2014. С. 33–34.
4. Халикова Д.А., Петров С.М., Баширцева Н.Ю. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. №3 (16). С. 1–2.
5. Гольберг И.С. НБП. Перспективы использования. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1982. С. 48–54.
6. Онгарбаев Е.К., Иманбаев М., Тилеуберди Е., Головкин А.К. // Горение и плазмохимия. 2017. Т. 15, № 2. С. 148–155.
7. Таубаева Г.Ж., Буканова С.К., Буканова А.С., Кайрлиева Ф.Б. // Молодой ученый. 2022. № 11 (406). С. 1–6.
8. Ишмухамедова Н.К., Шакуликова Г.Т., Каримов О.Х., Шпынева М.А. // Нефтегазовое дело. 2022. Т. 20, № 2. С. 58–66.
9. Надиров Н.К., Ширинских А.В., Нуржанова С.Б., Солдодова Е.В., Абилмагжанов А.З. // Вестн. Евразийской науки. 2019. Т. 11, № 3. С. 1–9.
10. Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А., Мейирова Г.И., Малыбаев К.М. // Нефть и газ. 2015. № 5. С. 133–138.
11. Kirkbride C.G. US Patent 5902554. Appl. Febr. 14, 1997. Publ. May 11, 1999.
12. Okwuoma O. // Petrol. Sci. Technol. 1999. Vol. 17, N 1–2. P. 57–65.
13. Parkinson G. // Chem. Eng. 2002. Vol. 109, N 5. P. 27–31.
14. Minoz V.A., Kasperski K.L. // Petrol. Sci. Technol. 2003. Vol. 21, N 9–10. P. 1509–1529.
15. Милинчук В.К., Клинипонт Э.Р. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
16. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Ибадов Н.А. // ЖПС. 2022. Т. 89, № 3. С. 315–322.
17. Мустафаев И.И., Джаббарова Л.Ю., Набизаде З.О., Ибадов Н.Э., Ахмедбекова С.Ф. // ХВЭ. 2013. Т. 47, № 6. С. 449–455.
18. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Akperov A.S., Mirzaeva A.S. // J. Radiat. Res. 2022. Vol. 9, N 1. P. 58–63.
19. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Мирзаева А.С., Ибадов Н.Я. // Радиохимия. 2023. Т. 65, № 4. С. 363–371.
20. Джаббарова Л.Ю., Мустафаева И.И. // ЖПС. 2018. Т. 85, № 4. С. 686–690.
21. Джаббарова Л.Ю. // ХВЭ. 2019. Т. 53, № 6. С. 466–471.
22. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Ibadov N.A. // J. Appl. Spectrosc. 2022. Vol. 89. P. 418–425.

## Effect of Temperature and Absorbed Dose on the Rate of Formation and Composition of Gaseous Products of Radiolysis of Oil-Bituminous Rock

L. Jabbarova<sup>a,\*</sup>, I. Mustafayev<sup>a</sup>, and N. Gasanalieva<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Radiation Problems ANAS, AZ 1143, Baku

<sup>b</sup> State University of Oil and Industry of Azerbaijan

\*e-mail: Clala@mail.ru

Received June 24, 2023; revised August 8, 2023; accepted August 12, 2023

The results of study of gas formation at the radiation-thermal transformation of bituminous rocks of Kirmaku fields of Azerbaijan are adduced. The studies were carried out under the influence of  $\gamma$ -radiation and accelerated electrons in a wide range of temperatures (20–500°C), absorbed dose (0–260 kGy), and dose rate (1 and 470 Gy/s). The influence of temperature and adsorbed dose on the gas formation rate and content of products has been established. Estimates of technical and economic indicators of the process are given. The results of these studies allow us to estimate the potential of the radiation-thermal method for producing oil products for various purposes.

**Keywords:** radiolysis, radiation-thermal transformation, bituminous rocks