

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗИНА С ДОБАВКОЙ БЕНЗОЛА

© 2023 г. Л. Ю. Джаббарова*, И. И. Мустафаев, А. С. Мирзаева, Н. А. Ибадов

*Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
AZ1143, Баку, ул. Ф. Агаева, д. 9
e-mail: clala@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022, после доработки 09.02.2022, принята к публикации 10.02.2022

Изучено влияние облучения на бензин АИ-92 с добавлением бензола. Кинетику процессов изучали при температуре $T = 20^\circ\text{C}$, мощности дозы $P = 0.072$ Гр/с в интервалах поглощенных доз (D) 27–78 кГр. Представлены результаты газохромато-масс-спектрометрического (ГХ/МС) анализа, ИК-спектроскопических исследований, определения плотности, вязкости образцов до и после облучения при различных поглощенных дозах. Оценка физико-химических показателей γ -облученного бензина с добавками бензола 1, 2, 4, 6% показывает, что γ -излучение негативно влияет на эксплуатационные свойства (вязкость и плотность) бензина АИ-92. Оптимальной концентрацией бензола в бензине является 6%, при которой вязкость и плотность уменьшаются с увеличением поглощенной дозы. Кинетика постполимеризационных процессов в течение 8 месяцев после окончания облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от времени облучения, плотности исходной смеси и дозы.

Ключевые слова: бензин, радиолиз, ИК спектр, газохромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС).

DOI: 10.31857/S003383112304007X, **EDN:** IMIEKQ

ВВЕДЕНИЕ

Современные топлива должны удовлетворять ряду требований, обеспечивающих экономичную и надежную работу двигателя и требованиям эксплуатации – иметь хорошую испаряемость, позволяющую получить однородную топливо-воздушную смесь оптимального состава при любых температурах, иметь групповой углеводородный состав, обеспечивающий устойчивый бездетонационный процесс сгорания на всех режимах работы двигателя, даже в условиях радиационного излучения. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных изучению действия ионизирующих излучений на бензины, дизельное топливо, различные смеси углеводородов [1–8], минеральные и синтетические масла и смазки [9–19], что позволило установить общие закономерности радиолиза органических материалов. Основная часть эффектов, происходящих в органических соединениях, при облучении гамма-квантами с энергией 1.25 МэВ обусловлена комптоновским рассея-

нием [20]. При этом эффекте гамма-квант взаимодействует с электронами вещества и передает ему часть своей энергии, вызывая химические превращения в веществе. Первичные радиационно-химические процессы, протекающие при прохождении ионизирующего излучения через топливо за первые 10^{-14} с, приводят к образованию ионов и возбужденных молекул, которые способствуют диссоциации и разрыву химических связей с образованием свободных радикалов. Одновременно происходит структурирование органических соединений и их разложение. Способность компонентов топлива сохранять свой химический состав в условиях эксплуатации при изменении температуры, радиационном воздействии имеет важное практическое значение. Выяснение влияния радиации на общий состав топлива, связи между требованиями к составу топлива и его радиационной стойкостью является важнейшей задачей исследований. В этих условиях димеры и полимеры как продукты рекомбинации радикалов и ионов образуются одновременно с осколочными низкомолекулярными соединениями в топливах. В

присутствии кислорода эти процессы усиливаются и приобретают окислительный характер. Наличие в топливе неограниченного количества углеводов, а также таких слабокислых соединений, как меркаптаны, определяет химическая стабильность топлива при длительном хранении. При хранении таких топлив в них образуются смолистые осадки. Значительно увеличивает скорость образования смол в топливах солнечный свет и излучение. При выборе горюче-смазочных материалов для использования в условиях облучения возникают вопросы: обладают ли обычные материалы достаточной радиационной стойкостью, можно ли повысить их стабильность за счет незначительного изменения состава введением специальных добавок – в незначительном количестве ароматических соединений, повышающих стойкость пластиков, резин, смазок, топлив к действию ионизирующих излучений. Наиболее распространенные антирады – это ароматические соединения: бензол, нафталин, антрацен, фенантрен, пирен, фенилендиамина, фенилнафтиламины, фенолы, тиофенолы, дифенилсульфид, дифениленсульфид; бензохиноны, нафтохиноны, фенилхинонимины и др. Содержание ароматических антирадов в материале составляет обычно 0.1–10 мас%. Отмечено, что в смеси с углеводородами такого строения антирады защищают последние от действия радиации. Все это привлекло особое внимание к изучению радиолита ароматических углеводородов (бензола) в составе бензина. Поскольку ароматические углеводороды стабильны при сравнительно высокой температуре и достаточно устойчивы к радиолиту, они были подробно изучены с целью определения возможности их использования в качестве антирадов в условиях действия излучения. Цель представленной работы – изучение изменения физико-химических и эксплуатационных свойств бензина с незначительным добавлением бензола под действием ионизирующего излучения ^{60}Co .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось с использованием бензина с добавлением разного процентного содержания бензола. Образцы топлива по 2.5 мл, помещенные в ампулы из молибдена и запаенные в вакууме, облучали при комнатной температуре на гамма-источнике ^{60}Co типа МРХ g-30. Кинетику процессов изучали при температуре $T = 20^\circ\text{C}$, мощ-

ности дозы $P = 0.072$ Гр/с, величине поглощенной дозы $D = 27\text{--}78$ кГр, концентрации бензола 1, 2, 4 и 6%. Вязкость определяли на вискозиметрах типа ВПЖ-2 по ГОСТам 33-66 и 10028-81, плотность измеряли пикнометром по ГОСТу 3900–85. ИК спектры поглощения образцов в виде пленки толщиной $d = 1$ мкм регистрировали на спектрометре Varian 640-IR (Varian) в диапазоне частот $4000\text{--}400$ cm^{-1} . Отнесение полос полученных спектров проводили, как описано в работе [21]. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на ГХ/МС (Agilent, США). Дозиметрию проводили двумя независимыми методами: этиленовым дозиметром и комбинацией цилиндра Фарадея с калориметром. Мощность дозы γ -излучения определяли этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах 12–15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличием непредельных углеводородов в топливе, а также таких легкоокисляющихся соединений, как меркаптаны, определяется химическая стабильность топлив. Ненасыщенные углеводороды во многих случаях также являются высокооктановыми компонентами бензина. В результате радиолита образуются ионы, электроны, возбужденные молекулы. Взаимодействие этих частиц приводит к образованию радикалов, которые в результате рекомбинации по цепному механизму образуют продукты радиолита. Радиолит инициирует последствие, что приводит к изменению состава топлива. На рис. 1, а, б показано влияние гамма-излучения на вязкость и плотность бензина АИ-92 при различных временах облучения. Плотность исходного бензина 725 kg/m^3 .

Под влиянием облучения непредельные углеводороды, находящиеся в составе топлива, быстро окисляются и полимеризуются. Концентрация олефиновых углеводородов возрастает в два раза и может привести к образованию смол и отложений во впускной системе двигателя. При хранении таких топлив значительно увеличивается содержание в них фактических смол и образуется осадок. Более того, их испарение в атмосферу как химически активных веществ способствует образованию озона, а их продукты горения образуют токсичные диены. Структурирование физически проявляется в жидко-

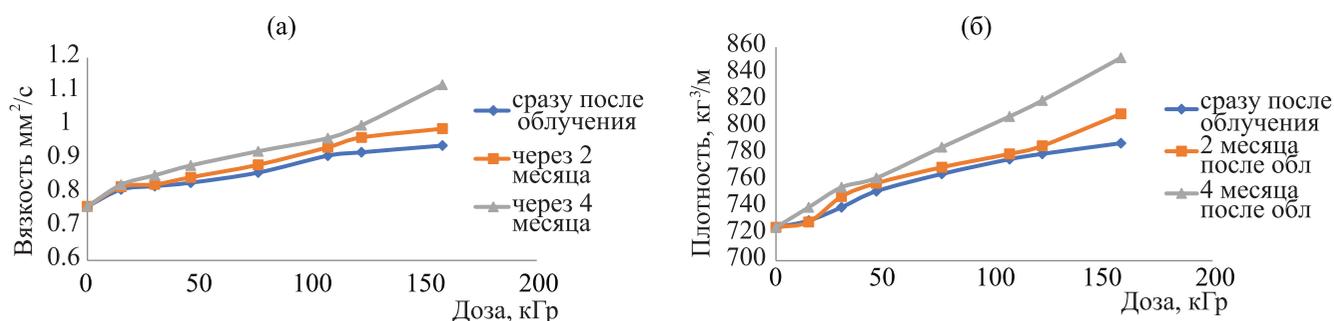


Рис. 1. Влияние гамма-излучения на вязкость (а) и плотность (б) бензина АИ-92 при различных временах облучения.

стях в изменении вязкости и плотности. Вязкость изменяется тем сильнее, чем больше поглощенная доза излучения. Превращения, вызываемые излучениями, происходят с различной степенью интенсивности в зависимости от химического строения и состава облучаемого вещества. Увеличение вязкости может снизить скорость расхода горючего, приводя к недостаточной подаче топлива. Слишком большая вязкость повышает выделение дыма в процессе сгорания топлива и увеличивает потребление топлива, что снижает экономичность двигателя. В результате нарушается процесс горения, возрастает количество продуктов неполного сгорания топлива, увеличиваются отложения нагара на деталях. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. Изменение плотности топлива влияет на характеристики выхлопных газов. Влияние гамма-излучения на плотность бензино-бензольной смеси при различных концентрациях сразу после гамма-облучения и через 8 месяцев после гамма-облучения показаны на рис. 2, а, б.

Влияние гамма-излучения на вязкость бензино-бензольной смеси при различных концентрациях сразу после облучения и через 8 месяцев после облучения показано на рис. 3, а, б.

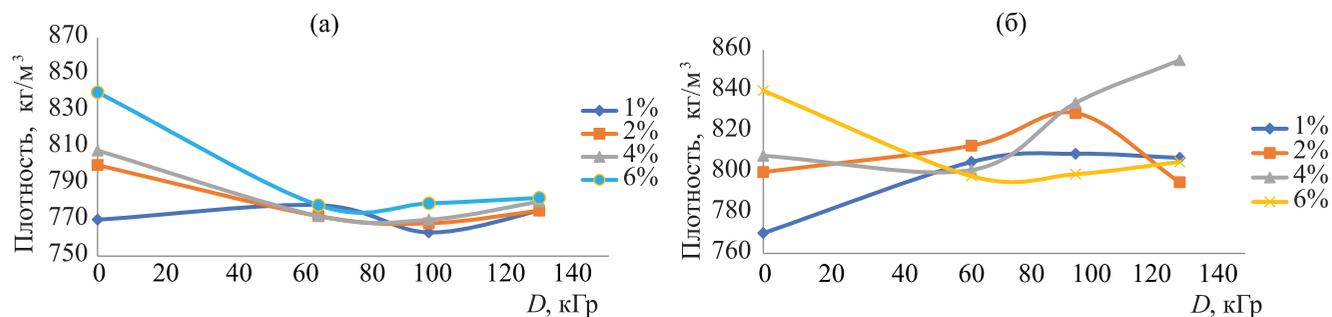


Рис. 2. Влияние гамма-излучения на плотность бензино-бензольной смеси при различных концентрациях сразу после облучения (а) и через 8 месяцев после облучения (б).

Из графиков видно, что при концентрации бензола в бензине 6% радиационная стойкость увеличивается. Это следует из анализа данных графиков.

В табл. 1 представлены результаты хроматографического анализа состава смеси бензин–бензол при концентрации бензола 6%: исходной смеси и через 2 и 8 месяцев после облучения.

На рис. 5 представлены результаты ИК-спектроскопических исследований образцов 2/98% бензол/бензин до и после гамма-излучения.

В ИК спектре исходной смеси 2/98% бензол/бензин наблюдаются полосы внеплоскостных деформационных колебаний группы С–Н при 1000–650 см⁻¹, деформационных колебаний групп СН₂, СН₃ в алканах при 1380–1370 и 1465–1440 см⁻¹, валентных колебаний ароматических углеводородов (средней интенсивности) при 1575–1625 см⁻¹, валентных колебаний связей С–Н в метиленовых группах при 2975–2950 см⁻¹ и валентных колебаний гидроксильных групп при 3300–2500 см⁻¹.

В ИК спектре сразу после облучения смеси 2/98% бензол/бензин в течение 360 ч (97 кГр) поглощения при 1465–1440 см⁻¹ уменьшается. Полосы валентных колебаний аренов средней интенсивности при 1575–1625 см⁻¹ несколько усиливаются. Полосы валентных колебаний связей С–Н в группах СН₃ и

Таблица 1. Результаты хроматографического анализа состава смеси бензин–бензол при концентрации бензола 6%

| Компоненты | Исходная смесь | | | 2 месяца после облучения | | | 8 месяцев после облучения. | | |
|------------------------------------|----------------|--------|------|--------------------------|--------|-------|----------------------------|--------|-------|
| | мкг/л | г/л | % | мкг/л | г/л | % | мкг/л | г/л | % |
| 1,1-Дихлорэтен | 419 | 0.000 | 0.00 | 1805 | 0.002 | 0.000 | 54 | 0.000 | 0.000 |
| <i>транс</i> -1,2-Дихлорэтен | 3341 | 0.003 | 0.00 | 5102 | 0.005 | 0.001 | 470 | 0.000 | 0.000 |
| Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир | 23485 | 0.023 | 0.00 | 2990 | 0.003 | 0.000 | 672 | 0.001 | 0.000 |
| <i>n</i> -Гексан | 6254213 | 6.254 | 0.63 | 4486305 | 4.486 | 0.449 | 3 780 090 | 3.780 | 0.378 |
| 1,1-Дихлорэтан | 14816 | 0.015 | 0.00 | 21098 | 0.021 | 0.002 | 4 932 | 0.005 | 0.000 |
| <i>цис</i> -1,2-Дихлорэтен | 2515 | 0.003 | 0.00 | 2947 | 0.003 | 0.000 | 241 543 | 0.242 | 0.024 |
| 2,2-Дихлорпропан | 0 | 0.000 | 0.00 | 504 | 0.001 | 0.000 | 49 121 | 0.049 | 0.005 |
| Бромхлорметан | 0 | 0.000 | 0.00 | 144 | 0.000 | 0.000 | 0 | 0.000 | 0.000 |
| Хлороформ | 349378 | 0.349 | 0.03 | 362972 | 0.363 | 0.036 | 365 874 | 0.366 | 0.037 |
| 1,1,1-Трихлорэтан | 18295 | 0.018 | 0.00 | 20328 | 0.020 | 0.002 | 784 | 0.001 | 0.000 |
| 1,1-Дихлорпропен | 11754 | 0.012 | 0.00 | 5491 | 0.005 | 0.001 | 0 | 0.000 | 0.000 |
| Четыреххлористый углерод | 138 | 0.000 | 0.00 | 128 | 0.000 | 0.000 | 835 | 0.001 | 0.000 |
| Бензол | 39349877 | 39.350 | 3.93 | 47726654 | 47.727 | 4.773 | 31651326 | 31.651 | 3.165 |
| <i>n</i> -Гептан | 11652816 | 11.653 | 1.17 | 9189571 | 9.190 | 0.919 | 8999222 | 8.999 | 0.900 |
| Трихлорэтен | 8 | 0.000 | 0.00 | 34 | 0.000 | 0.000 | 9 | 0.000 | 0.000 |
| 1,2-Дихлорпропан | 8802 | 0.009 | 0.00 | 6669 | 0.007 | 0.001 | 53676 | 0.054 | 0.005 |
| Дибромметан | 1126 | 0.001 | 0.00 | 1180 | 0.001 | 0.000 | 201 | 0.000 | 0.000 |
| Бромдихлорметан | 2117687 | 2.118 | 0.21 | 1844062 | 1.844 | 0.184 | 3593611 | 3.594 | 0.359 |
| <i>цис</i> -1,3-Дихлорпропен | 2097 | 0.002 | 0.00 | 0 | 0.000 | 0.000 | 2643 | 0.003 | 0.000 |
| Толуол | 36751118 | 36.751 | 3.68 | 32513863 | 32.514 | 3.251 | 39057917 | 39.058 | 3.906 |
| <i>n</i> -Октан | 5920501 | 5.921 | 0.59 | 4655858 | 4.656 | 0.466 | 4816907 | 4.817 | 0.482 |
| <i>транс</i> -1,3-Дихлорпропен | 0 | 0.000 | 0.00 | 0 | 0.000 | 0.000 | 1 439 | 0.001 | 0.000 |
| 1,1,2-Трихлорэтан | 4223687 | 4.224 | 0.42 | 3726929 | 3.727 | 0.373 | 4885611 | 4.886 | 0.489 |
| Тетрахлорэтен | 65 | 0.000 | 0.00 | 98 | 0.000 | 0.000 | 18923 | 0.019 | 0.002 |
| 1,3-Дихлорпропан | 201 | 0.000 | 0.00 | 162 | 0.000 | 0.000 | 2 | 0.000 | 0.000 |
| Дибромхлорметан | 3721 | 0.004 | 0.00 | 2842 | 0.003 | 0.000 | 290 | 0.000 | 0.000 |
| 1,2-Дибромэтан | 6257 | 0.006 | 0.00 | 6094 | 0.006 | 0.001 | 9823 | 0.010 | 0.001 |
| Хлорбензол | 0 | 0.000 | 0.00 | 0 | 0.000 | 0.000 | 0 | 0.000 | 0.000 |
| 1,1,1,2-Тетрахлорэтан | 36 | 0.000 | 0.00 | 52 | 0.000 | 0.000 | 28 | 0.000 | 0.000 |
| Этилбензол | 11108771 | 11.109 | 1.11 | 9240766 | 9.241 | 0.924 | 14352014 | 14.352 | 1.435 |
| <i>m+n</i> -Ксилол | 40033316 | 40.033 | 4.00 | 33402961 | 33.403 | 3.340 | 56040294 | 56.040 | 5.604 |
| <i>n</i> -Нонан | 2773995 | 2.774 | 0.28 | 2040759 | 2.041 | 0.204 | 2484915 | 2.485 | 0.248 |
| <i>o</i> -Ксилол | 18490651 | 18.491 | 1.85 | 15210809 | 15.211 | 1.521 | 26794272 | 26.794 | 2.679 |
| Стирол | 19721395 | 19.721 | 1.97 | 15995555 | 15.996 | 1.600 | 25570157 | 25.570 | 2.557 |
| Бромоформ | 4846 | 0.005 | 0.00 | 8111 | 0.008 | 0.001 | 297 | 0.000 | 0.000 |
| Изопропилбензол | 1210863 | 1.211 | 0.12 | 739263 | 0.739 | 0.074 | 1576454 | 1.576 | 0.158 |
| 1,1,2,2-Тетрахлорэтан | 10638 | 0.011 | 0.00 | 10207 | 0.010 | 0.001 | 33484 | 0.033 | 0.003 |
| Бромбензол | 6849 | 0.007 | 0.00 | 0 | 0.000 | 0.000 | 0 | 0.000 | 0.000 |
| 1,2,3-Трихлорпропан | 0 | 0.000 | 0.00 | 247 | 0.000 | 0.000 | 0 | 0.000 | 0.000 |
| <i>n</i> -Пропилбензол | 5374213 | 5.374 | 0.54 | 3703509 | 3.704 | 0.370 | 5452873 | 5.453 | 0.545 |
| 2-Хлортолуол | 2103237 | 2.103 | 0.21 | 1577928 | 1.578 | 0.158 | 3026612 | 3.027 | 0.303 |
| 1,3,5-Триметилбензол | 37322625 | 37.323 | 3.73 | 28447714 | 28.448 | 2.845 | 2233952 | 2.234 | 0.223 |
| <i>n</i> -Декан | 1697324 | 1.697 | 0.17 | 1273741 | 1.274 | 0.127 | 55814185 | 55.814 | 5.581 |
| 4-Хлортолуол | 795244 | 0.795 | 0.08 | 542099 | 0.542 | 0.054 | 1581943 | 1.582 | 0.158 |
| <i>трет</i> -Бутилбензол | 3380084 | 3.380 | 0.34 | 2630586 | 2.631 | 0.263 | 40634 | 0.041 | 0.004 |

Таблица 1. (Продолжение)

| Компоненты | Исходная смесь | | | 2 месяца после облучения | | | 8 месяцев после облучения | | |
|--|----------------|--------|-------|--------------------------|--------|-------|---------------------------|--------|-------|
| | мкг/л | г/л | % | мкг/л | г/л | % | мкг/л | г/л | % |
| 1,2,4-Триметилбензол | 22862738 | 22.863 | 2.29 | 19111926 | 19.112 | 1.911 | 36237660 | 36.238 | 3.624 |
| <i>втор</i> -Бутилбензол | 125536 | 0.126 | 0.01 | 131088 | 0.131 | 0.013 | 0 | 0.000 | 0.000 |
| 1,3-Дихлорбензол | 246 | 0.000 | 0.00 | 164 | 0.000 | 0.000 | 124 | 0.000 | 0.000 |
| <i>n</i> -Изопропилтолуол | 77591 | 0.078 | 0.01 | 79817 | 0.080 | 0.008 | 383208 | 0.383 | 0.038 |
| 1,4-Дихлорбензол | 269 | 0.000 | 0.00 | 184 | 0.000 | 0.000 | 137 | 0.000 | 0.000 |
| <i>n</i> -Бутилбензол | 1628649 | 1.629 | 0.16 | 1100484 | 1.100 | 0.110 | 2045321 | 2.045 | 0.205 |
| 1,2-Дихлорбензол | 1202 | 0.001 | 0.00 | 1126 | 0.001 | 0.000 | 173 | 0.000 | 0.000 |
| <i>n</i> -Ундекан | 976193 | 0.976 | 0.10 | 933029 | 0.933 | 0.093 | 1244885 | 1.245 | 0.124 |
| 1,2-Дибром-3-хлорпропан | 3248 | 0.003 | 0.00 | 4598 | 0.005 | 0.000 | 237 | 0.000 | 0.000 |
| <i>n</i> -Додекан | 563999 | 0.564 | 0.06 | 586202 | 0.586 | 0.059 | 869430 | 0.869 | 0.087 |
| 1,2,4-Трихлорбензол | 225 | 0.000 | 0.00 | 1169 | 0.001 | 0.000 | 3610 | 0.004 | 0.000 |
| Гексахлорбутадиен | 1768 | 0.002 | 0.00 | 908 | 0.001 | 0.000 | 3318 | 0.003 | 0.000 |
| Нафталин | 4090416 | 4.090 | 0.41 | 3096998 | 3.097 | 0.310 | 7071514 | 7.072 | 0.707 |
| 1,2,3-Трихлорбензол | 1291 | 0.001 | 0.00 | 1936 | 0.002 | 0.000 | 3293 | 0.003 | 0.000 |
| Группы компонентов | | | | | | | | | |
| Бензол | 39349877 | 39.35 | 3.93 | 47726654 | 47.73 | 4.77 | 31651326 | 31.65 | 3.17 |
| Толуол | 36751118 | 36.75 | 3.68 | 32513863 | 32.51 | 3.25 | 39057917 | 39.06 | 3.91 |
| Этилбензол | 11108771 | 11.11 | 1.11 | 9240766 | 9.24 | 0.92 | 14352014 | 14.35 | 1.44 |
| <i>m+n</i> -Ксилол | 40033316 | 40.03 | 4.00 | 33402961 | 33.40 | 3.34 | 56040294 | 56.04 | 5.60 |
| <i>o</i> -Ксилол | 18490651 | 18.49 | 1.85 | 15210809 | 15.21 | 1.52 | 26794272 | 26.79 | 2.68 |
| Всего ВТЕХ | 145733733 | 145.73 | 14.57 | 138095053 | 138.10 | 13.81 | 167895822 | 167.90 | 16.79 |
| Ароматические углеводороды C ₆ -C ₉ | 145733733 | 145.73 | 14.57 | 138095053 | 138.10 | 13.81 | 167895822 | 167.90 | 16.79 |
| <i>n</i> -Гексан | 6254213 | 6.25 | 0.63 | 4486305 | 4.49 | 0.45 | 3780090 | 3.78 | 0.38 |
| <i>n</i> -Гептан | 11652816 | 11.65 | 1.17 | 9189571 | 9.19 | 0.92 | 8999222 | 9.00 | 0.90 |
| <i>n</i> -Октан | 5920501 | 5.92 | 0.59 | 4655858 | 4.66 | 0.47 | 4816907 | 4.82 | 0.48 |
| <i>n</i> -Nonane | 2773995 | 2.77 | 0.28 | 2040759 | 2.04 | 0.20 | 2484915 | 2.48 | 0.25 |
| Алифатические углеводороды C ₆ -C ₉ | 26601524 | 26.60 | 2.66 | 20372493 | 20.37 | 2.04 | 20081134 | 20.08 | 2.01 |
| Всего GRO (C ₆ -C ₁₀) | 269850176 | 269.85 | 26.99 | 234781216 | 234.78 | 23.48 | 324403586 | 324.40 | 32.44 |
| Галогенированные VOCs | 9693406 | 9.69 | 0.97 | 8157319 | 8.16 | 0.82 | 13883099 | 13.88 | 1.39 |
| Хлорбензолы | 3233 | 0.00 | 0.00 | 4579 | 0.00 | 0.00 | 7338 | 0.01 | 0.00 |

CH₂ в алканах при 2940–2915, 2880–2650 см⁻¹ немного уменьшаются. Возникают полосы поглощения свободных групп О–Н при 3670–3580 см⁻¹.

В ИК спектре смеси 2/98% бензол/бензин, облученной 360 ч, через 1 месяц после облучения полосы поглощения связей CH₃ и CH₂ в алканах при 1470–1435 и 2940–2915 см⁻¹ снижаются. Небольшое усиление валентных колебаний ароматических углеводородов средней интенсивности наблюдается в диапазоне 1575–1625 см⁻¹. В области 3300–2500 см⁻¹ наблюдается небольшое усиление колебаний гидроксильной группы.

В ИК спектре смеси 2/98% бензол/бензин, облученной 360 ч, через 2 месяца после облучения наблюдается увеличение в 1.5 раза интенсивности поглощения при 1380–1370 см⁻¹. Также возрастает поглощение, обусловленное деформационными колебаниями С–Н в алканах при 1465–1440 см⁻¹, валентными колебаниями ароматических углеводородов при 1575–1625 см⁻¹ и алканов при 2880–2650 см⁻¹. В области 2940–2915 см⁻¹ наблюдается двукратное увеличение полос валентных колебаний связей С–Н в группах CH₃ и CH₂ в алканах.

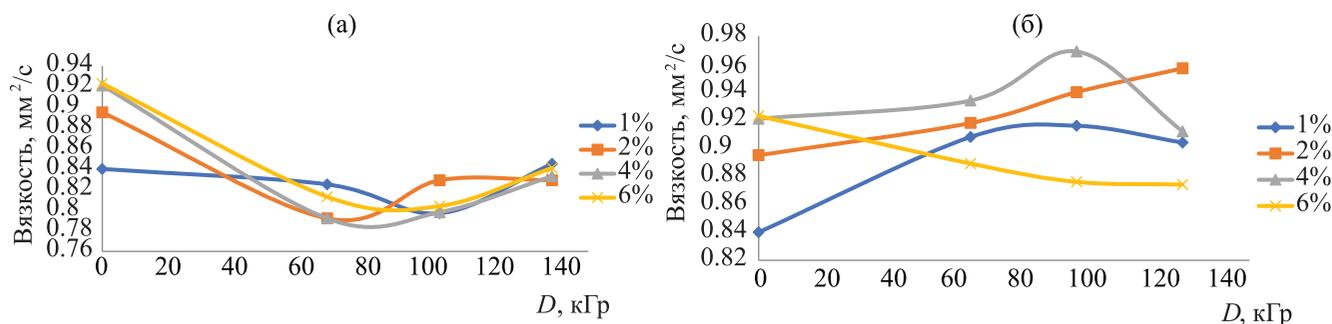


Рис. 3. Влияние гамма-излучения на вязкость бензино-бензольной смеси при различных концентрациях сразу после облучения (а) и через 8 месяцев после облучения (б).

В ИК спектре смеси 2/98% бензол/бензин, облученной 360 ч, через 4 месяца наблюдаются полосы поглощения при 720–740 и 1225–950 см^{-1} , а также полосы средней интенсивности при 1380–1370, 1465–1440 и 1575–1625 см^{-1} . Полоса поглощения гидроксильных групп при 3300–2500 см^{-1} немного усиливается.

В ИК спектре смеси 2/98% бензол/бензин, облученной 360 ч, через 8 месяцев после облучения поглощение при 1465–1440 см^{-1} уменьшается в 2 раза. Наблюдаются характеристические полосы слабо замещенных бензольных колец при 2000–1600 см^{-1} . В диапазоне длины волн 2975–2950 см^{-1} наблюдается небольшое снижение валентных колебаний связей С–Н в метиленовых группах.

Радиационно-химические процессы – реакции замещения, диссоциации, присоединения радикалов к ненасыщенной молекуле, изомеризации радикала, протекающие в органических соединениях под воздействием гамма-излучения, приводят к разложению, полимеризации, деструкции, окислению и восстановлению или комбинации этих процессов. Эффект воздействия излучения на углеводороды зависит от их химического строения, состава смеси и в значительной мере от примесей других веществ. Под действием ионизирующего излучения происходит разрушение молекул бензина, образуются ионы, электроны и возбужденные молекулы. Взаимодействие этих частиц приводит к образованию радикалов, которые в результате рекомбинации по цепному механизму образуют продукты радиолитического разложения [22]. Совокупность процессов, происходящих под действием радиационного излучения, способствует изменению физико-химических и эксплуатационных свойств топлив. На протекание радиационно-химических процессов и на выход продуктов радиолитического разложения существенное влияние оказывают физи-

ческое состояние облучаемого вещества, а также линейная передача энергии, присутствие различных добавок, температура и мощность дозы облучения. В результате радиолитического разложения при температуре окружающего воздуха ухудшаются эксплуатационные свойства нефтяных топлив и масел. При повышенных температурах негативное влияние облучения при контакте с кислородом воздуха выражено сильнее, чем в его отсутствие. Количество разложившегося углеводорода увеличивается с увеличением интенсивности облучения и суммарной дозы облучения. При хранении таких топлив в них увеличивается содержание смол и образуется осадок. Путем изменения углеводородного состава нефтепродуктов за счет изменения состава или введения присадок (антирадов) можно подобрать состав топлива, который будет лучше противостоять радиоактивному воздействию. Ароматические углеводороды характеризуются высокой радиационной стойкостью. Это связано с тем, что энергия возбуждения, возникающая в определенном фрагменте молекулы, из-за наличия сопряженной системы π -связей делокализуется по ароматическому кольцу. В результате разрыв кольца становится маловероятным. Основным каналом распада возбужденной ароматической молекулы является разрыв связи С–Н с образованием фенильных радикалов: $\text{C}_6\text{H}_6^* \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$. Образующиеся атомы Н быстро захватываются окружающими молекулами, давая циклогексадиенильные радикалы: $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7$. Фенильные радикалы могут вступать в аналогичную реакцию с образованием фенилциклогексадиенильных радикалов. Последующие реакции рекомбинации и диспропорционирования радикалов приводят к образованию изомерных циклогексадиенов и полимерных продуктов. При радиолитическом разложении аренов в незначительных количествах в бимолекулярных реакциях образу-

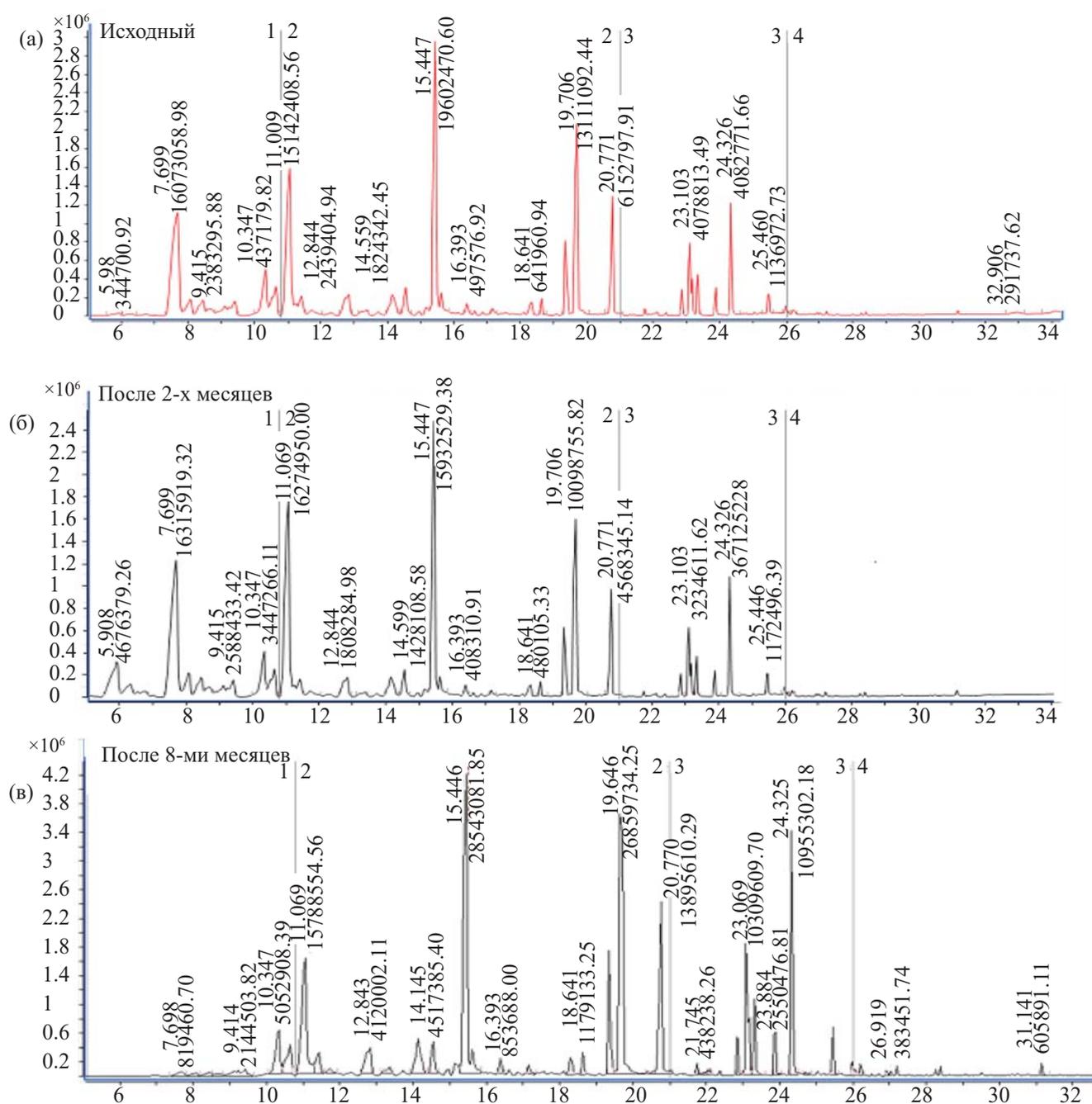


Рис. 4. ГХ/МС хроматограмма смеси бензин–бензол при концентрации бензола 6%: (а) – необлученная исходная проба, (б) – через 2 месяца после облучения, (в) – через 8 месяцев после облучения.

ются возбужденные молекул, которые конкурируют с процессами дезактивации при столкновениях с окружающими молекулами $C_6H_6^* + C_6H_6^* \rightarrow H_2 + C_{12}H_{10}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная оценка физико-химических показателей бензина с добавками бензола 1, 2, 4, 6%, облу-

ченного гамма-излучением, свидетельствуют о том, что гамма-излучение негативно влияет на эксплуатационные свойства (вязкость и плотность) бензина АИ-92. Оптимальной концентрацией бензола в бензине является 6%, при котором вязкость и плотность с увеличением поглощенной дозы не только не увеличиваются, но даже уменьшаются. Кинетика постполимеризационных процессов в течение

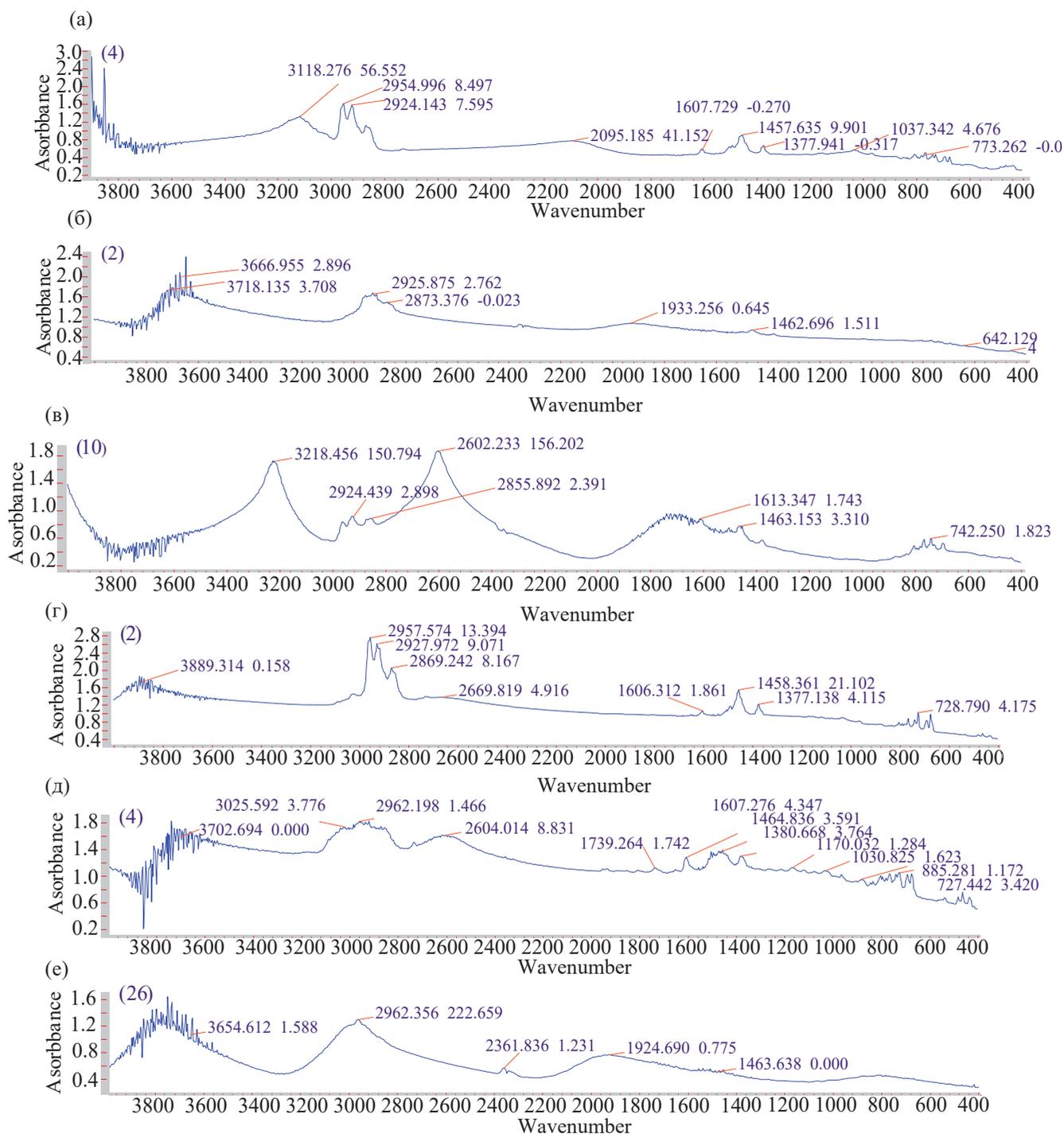


Рис. 5. Результаты ИК- спектроскопических исследований образцов 2/98% бензол/бензин до и после гамма-излучения. (а) – исходная смесь; (б)–(е) – после облучения в течение 360 ч до дозы 97 кГр: (б) – сразу после облучения, (в) – через 1 месяц, (г) – через 2 месяца, (д) – через 4 месяца, (е) – через 8 месяцев после облучения.

8 месяцев после окончания облучения показывает, что скорость процесса и его доля в общей полимеризации зависят от времени облучения, плотности исходной смеси и дозы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Ибадов Н.А. // ЖПС. 2022. Т. 89, № 3. С. 315–322.
2. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I., Akperov R.Y., Mirzayeva A.S. // J. Radiat. Res. 2022. Vol. 9, N 1. P. 58–63.
3. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63, N 3. P. 373.
4. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // High Energy Chem. 2021. Vol. 55. P. 37.
5. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И. // ЖПС. 2018. Т. 85, № 4. С. 634.
6. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. (USA). 2017. Vol. 2, N 4. P. 41.
7. Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З. // Междунар. журн. прикл. и фундам. исследований. 2017. №7 (2). С. 239.
8. Jabbarova L.Y., Mustafayev I.I. // J. Energy, Environ. Chem. Eng. (USA). 2017. Vol. 2, N 4. P. 62.
9. Денисов А.В., Дубровский В.Б., Соловьев В.Н. Радиационная стойкость минеральных и полимерных строительных материалов : справочное пособие / М. : Изд. дом МЭИ, 2012. 384 с
10. Ибадов Н.А., Сулейманов Б.А., Гурбанов М.А., Абдуллаев Э.Т., Аббасова Д.Р. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» 2009. № 5 (73). С. 22.
11. Пономарев А.В., Цивадзе А.Ю. // Докл. АН. 2006. Т. 411, № 5. С. 652–658.
12. Филатов И.Е., Первова М.Г. // Горение и плазмохимия. 2011. Т. 9, № 3. С. 227.
13. Ponomarev A.V., Holodkova E.M., Ershov B.G. // Radiat. Phys. Chem. 2012. Vol. 81, N 9. P. 1440.
14. Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Тушиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. // М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
15. Topchiev A.V., Polak L.S., Lavrovsky K.P. // World Petroleum Congr.—Proc. 1963. P. 75–89.
16. Козлов Ю.Д., Стефаненко И.В. // Высокие технологии с использованием источников ионизирующих излучений в промышленности М.: Энергоатомиздат, 2006. 714 с.
17. Олейничак А., Шостенко А.Г., Трушковский С. // ХВЭ. 2008, Т. 42, № 3. С. 252–256
18. Ismailova M.K. // Advances in Science and Technology. 2019. P. 23.
19. Савиных Ю.В., Орловский В.М., Лоскутова Л.В. // Воздействие электронного пучка на вязкостные характеристики нефти. Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58, № 9/3. С. 131–134.
20. Борн М. Атомная физика / Под ред. Б.В. Медведева. М.: Мир, 1970. 477 с.
21. Тарасевич Б.Н. // ИК спектры основных классов органических соединений (справочные материалы) М. МГУ имени М.В.Ломоносова: 2012. С. 54.
22. Милинчук В.К., Тушиков В.И. // Радиационная стойкость органических материалов. Москва, Энергоатомиздат, 1986. 272 с.

Effect of Ionizing Radiation on the Physico-Chemical and Performance Properties of Gasoline with the Additive of Benzene

L. Y. Jabbarova*, I. I. Mustafayev, A. S. Mirzayeva, N. A. Ibadov

Institute of Radiation Problems, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, AZ1143, Azerbaijan
*e-mail: clala@mail.ru

Received December 19, 2022; revised February 9, 2022; accepted February 10, 2022

The effect of irradiation was studied by adding benzene to AI-92 gasoline. Kinetics of processes were studied at temperature $T = 20^\circ\text{C}$, dose rate $P = 0.072 \text{ Gy/s}$, absorbed doses (D) in the range of 27–78 kGy. The results of gas chromatography-mass spectrometric (GC/MS) analysis, IR-spectroscopic studies, and determination of density and viscosity of samples before and after irradiation at different absorbed doses are presented. The evaluation of the physicochemical parameters of γ -irradiated gasoline with 1, 2, 4, and 6% benzene additives shows that γ -irradiation has a negative effect on the performance characteristics (viscosity and density) of AI-92 gasoline. The optimal concentration of benzene is 6% when the viscosity and density decrease with the increase of the absorbed dose. The kinetics of post-polymerization processes for 8 months after the end of irradiation shows that the speed of the process and its share in the total polymerization depend on the irradiation time, the initial density of the mixture, and the dose.

Keywords: gasoline, radiolysis, IR spectrum, gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS).