ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 1, с. 39–41

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 621.436

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОЛИЗА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2020 г. Л. Ю. Джаббарова[a], *, И. И. Мустафаев[a]

[a]Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, AZ 1143 Баку, Азербайджан

*E-mail: clala@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2020 г.
После доработки 28.06.2020 г.
Принята к публикации 06.07.2020 г.

В качестве объекта исследования использовались образцы дизельного топлива из природных нефтей Азербайджана. Лабораторные исследования проводились на гамма-источнике Co^{60} при мощности дозы P = 0.10–0.18 Гр/с в интервалах поглощенных доз D = 15–150 кГр. Представлены результаты хроматографического, ИК-спектроскопического исследований. Установлены концентрации, радиационно-химические выходы полученных газов. Определены плотность, вязкость, йодные числа до и после гамма-излучения при различных поглощенных дозах образцов топлив и оценена их радиационная стойкость.

Ключевые слова: топливо, радиолиз, газы, дизельное топливо

DOI: 10.31857/S0023119320060066

ВВЕДЕНИЕ

Современные топлива должны иметь хорошую испаряемость, иметь групповой углеводородный состав, обеспечивающий устойчивый бездетонационный процесс сгорания на всех режимах работы двигателя, даже в условиях радиационного излучения. Дизельное топливо (**ДТ**) с температурой кипения 180–360°С, плотностью 0.790–0.860 г/см^3 получают из прямогонной нефти с последующей гидроочисткой и депарафинизацией. К важнейшим эксплуатационным характеристикам дизельных топлив относятся: плотность, вязкость, химическая стабильность, температура вспышки, склонность к нагарообразованию. Способность компонентов топлива сохранять свой химический состав в условиях эксплуатации при изменении температуры, радиационного излучения имеет важное практическое значение. Исследовалось воздействие радиации на эксплуатационные характеристики дизельного топлива в статических условиях по обычной методике до и после гамма-радиолиза. Ранее исследовалось воздействие радиации на различные углеводородные топлива [1–4]. Целью данной работы является исследование влияние радиационного излучения на технические характеристики ДТ. Результаты таких исследований позволяют выяснить влияние радиолиза на состав ДТ и возможные изменения качеств ДТ.

МЕТОДИКА

Образцы ДТ по 2.5 мл, помещенные в ампулы и запаянные в вакууме, подвергались радиолизу при комнатной температуре на гамма-источнике Co^{60} типа МРХ γ-30 при мощности дозы P = 0.18 Гр/с в интервалах поглощенных доз: 15–150 кГр с целью прослеживания кинетики протекающих процессов. А также облучались образцы ДТ по 200 мл в колбах для исследования влияния поглощенной дозы на изменение некоторых технических характеристик топлива. ИК-спектры поглощения исследованных образцов регистрировали на спектрометре VARİAN 640-IR (Фирма VARİAN) в диапозоне волновых чисел (4000–400см$^{-1}$). Образцы снимали в виде пленок, толщиной d = 1. Отнесение полос полученных спектров проводились, как описано в [5]. Газовые продукты анализировались газохроматографическим методом. Были использованы хроматографы: “Цвет-102” для анализа углеводородов C_2–C_7 и “Газохром”-3101 для анализа H_2, CO, CH_4. Мощность дозы γ-излучения определялась этиленовым и ферросульфатным дозиметрами, результаты которых согласуются в пределах 12–15%. Плотность определяли пикнометрами по ГОСТ 3900–85. Вязкость определяли по ГОСТ 33-66 вискозиметрами типа ВПЖ-2, соответствующие ГОСТу 10028-81. Иодные числа определялись на спектрометре “BRUKER MPA”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиационно-химический выход газов является характеристикой радиационной устойчивости органических соединений, которые могут быть основными компонентами топлив. В табл. 1 представлены рассчитанные средние радиационно-химические выходы газов, образовавшихся в результате гамма-радиолиза дизельного топлива при комнатной температуре в диапазоне поглощенных доз 15–150 кГр.

Радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов после гамма-радиолиза дизельного топлива при поглощенной дозе 0.64 кГр в диапазоне температур 50–250°С представлены в табл. 2.

Таблица 1. Средние радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов после гамма-радиолиза дизельного топлива при комнатной температуре в диапазоне поглощеных доз 15–150 кГр при мощности дозы $P = 0.18$ Гр/с

Газы	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	ΣC_3	ΣC_4	ΣC_5	ΣC_6	ΣC_7
Дизельное топливо	0.626	0.0008	0.0004	0.0019	0.0005	0.0014	0.0026	0.0069	0.0005

Таблица 2. Радиационно-химические выходы (молек/100 эВ) газов после гамма-радиолиза дизельного топлива при поглощенной дозе 0.64 кГр в диапазоне температур 50–250°С

Температура, С°	Газы								
	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	ΣC_3	ΣC_4	ΣC_5	ΣC_6	ΣC_7
50	0	0.14	0.01	0.42	0.07	0.7	0.5	0.5	0.07
100	4.2	1.05	0.14	2.1	0.07	1	1	0.61	0.21
150	10	1.4	0.21	3.36	0.08	1	2	1	0.21
200	22	4	1.19	5	0.08	2	3	1	0.42
250	44.4	7.84	2	8.14	0.35	2.9	4.3	2	1.47

Изменение свойств ДТ в результате гамма-радиолиза и при хранении 4 месяца показаны в табл. 3.

Проведенные исследования показали, что при высокотемпературном радиолизе при поглощенной дозе 0.64 кГр в топливах влияние температуры на ход ионно-молекулярных радиолитических реакций может проявляться вследствие температурной зависимости скорости реакций и термической нестабильности свободных радикалов. Стабильность топлива определяется содержанием в них нестабильных продуктов, оцениваемых величиной йодного числа и фактических смол. Почти для всех светлых топлив нормируется йодное число, как показатель наличия в них непредельных углеводородов, обусловливающих химическую нестойкость этих продуктов. Под влиянием температуры, кислорода воздуха, действия металлов, света и др. факторов непредельные углеводороды быстро окисляются и полимеризуются. Это приводит к осмолению топлив и ухудшению их эксплуатационных свойств. Плотность косвенно характеризует химические свойства топлива, фракционный состав и испаряемость. Топлива высокой плотности вследствие большой дальнобойности топливного факела, попадая на днище поршня и зеркало цилиндра, способствуют увеличению скорости изнашивания деталей, повышению нагароотложений. При значительной вязкости дизельных топлив, особенно при пониженных температурах, мелкодисперсная фаза отстаивается медленно. Значительное содержание ее в топливе приводит к увеличению износа механических деталей топливной системы двигателя.

Ниже представлены результаты ИК-спектроскопического исследований образцов дизельного топлива до и после гамма-излучения.

В исходном дизельном топливе наблюдаются полосы деформационных колебаний групп CH_3 (1376–1380см$^{-1}$) и колебания связей С–Н в алканах (1470–1435 см$^{-1}$). Наблюдаются кумулированные двойные связи N_3 (2160–2120 см$^{-1}$) и альдегидная группа С=О (2880–2650 см$^{-1}$) присоединенная к гетероатомам CH_3. А также наблюдаются значительные валентные колебания N–H-групп (3154 см$^{-1}$) – тиофены, фураны и валентные метиленовые колебания CH_2 (2940–2915 см$^{-1}$). После 120 ч облучения (76 кГр) наблюдается увеличение в 2 раза интенсивности циклов (2920 см$^{-1}$) валентных метиленовых CH_2-групп и присоеди-

Таблица 3. Изменение свойств ДТ в результате гамма-радиолиза и при хранении 4 мес.

Характеристики дизтоплива		Время облучения, час										
D = 15–150 кГр. $T = 20$°С		0	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240
Вязкость Д/Т, мм^2/с^2	Сразу после обл.	5	5.1	5.16	5.19	5.23	5.39	5.48	5.6	5.72	5.8	6
	Через 4 месяца после обл.	5	5.3	5.4	5.45	5.54	5.6	5.76	5.8	5.93	6.2	6.6
Плотность Д/Т, кг/м^3	Сразу после обл.	851	853	854	855	856	857	858	860	862	864	868
	Через 4 мес.обл.	851	858	870	875	888	890	893	896	898	900	908
Йодное число Д/Т	Сразу после обл.	11.7	12.4	13.1	13.7	12.6	11.6	10.6	10	8.7	5.6	3
	Через 4 мес. после обл.	11.7	9.2	10.6	10.8	10	8.2	6	5.6	4.5	3.1	1.6

ненных к гетероатомам групп $O-CH_3$, а также валентных колебаний CH_3 (2853 $см^{-1}$). Появляются (3400–3200 $см^{-1}$) внутри- и межмолекулярные Н-связи в димерах и полимерах. Также увеличиваются интенсивность валентных колебаний NH (первичные амины NH_2). Появляются арилнитрилы (2224 $см^{-1}$). После облучения 240 ч (153 кГр) происходит резкое увеличение циклов валентных метиленовых групп CH_2 (2917 $см^{-1}$) в 8 раз, а интенсивность валентных колебаний CH_3-групп (2860–2960 $см^{-1}$) в 2–3 раза.

ОБСУЖДЕНИЕ

Расширяется применение органических материалов в условиях эксплуатации, когда они подвергаются воздействию ионизирующих излучений, в условиях работы атомных реакторов, ускорителей электронов. Эффект воздействия излучения на углеводороды топлива зависит от их химического строения. Все топлива являются органическими соединениями, поэтому ионизирующие излучения приводят к химической деструкции и к образованию новых химических структур. В результате действия гамма-излучения возникают электроны, обладающие большой энергией, которые способны изменить химические свойства молекул. Образуются димеры и полимеры как продукты рекомбинации радикалов. Под влиянием гамма-радиолиза легко рвутся вторичные, третичные и четвертичные связи С–С и вторичные связи С–Н. Увеличивается общий выход продуктов радиолиза, в которых преобладают полимеры. Более стабильными к действию гамма-излучения являются полиядерные арены, состоящие из 2–4 колец. Это послужило основанием рекомендовать этот класс соединений для использования в качестве гидравлических жидкостей и смазочных масел, работающих в условиях высоких температур и радиоактивного излучения. Такие соединения показали высокую радиационную стойкость даже при интенсивном γ-излучении. Ранее исследовались влияние ионизирующего излучения на различные углеводороды, моторные топлива для выяснения действия радиолиза и последствия произошедших изменений в их составе [7–10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в интервалах поглощенных доз 15–150 кГр в дизельных топливах протекают химические процессы, приводящие к изменению технических характеристик топлива, таких как плотность, вязкость, йодные числа. В результате этого при температуре окружающего воздуха эксплуатационные свойства ДТ ухудшаются. При исследовании влияния ионизирующего излучения на органические материалы выделяются два характерных периода времени: сразу после радиолиза и послерадиационный эффект. Изменения, происходящие в момент радиолиза могут иметь обратимый или необратимый характер. Обратимые эффекты зависят от мощности дозы. Необратимые изменения свойств материалов зависят от поглощенной дозы, температуры и сохраняются после радиолиза, вызывая химические превращения молекул. Под действием радиолиза происходит одновременно сшивание линейных молекул, ведущее к увеличению молекулярного веса, а также к их расщеплению. При хранении таких топлив значительно увеличивается содержание в них фактических смол и образуется осадок. Низкая стабильность дизельных топлив приводит к накоплению смол, которые будут отлагаться на иглах распылителей. Нагары и отложения на форсунках нарушают подачу топлива и снижают мощность двигателя. Увеличение вязкости может снизить скорость расхода горючего. Большая вязкость повышает выделение дыма в процессе сгорания топлива и увеличивает потребление топлива. Полученные результаты дополнят имеющиеся знания в области влияния ионизирующего излучения на изменение физико-химических свойств жидких органических топлив на примере дизельного топлива.

Дальнейшие исследования будут направлены на повышение стойкости нефтяных топлив к воздействию повышенных температур и ионизирующего излучения путем введения в состав топлива небольших количеств (0.1–10 мас. %) противорадиационных препаратов, которые обеспечивают эффективную защиту материалов, подвергающихся облучению в условиях, вызывающих окислительные процессы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Джаббарова Л.Ю.* // Химия Высоких Энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 471.
2. *Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Акберов Р.Я. и др.* //Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований 2019. № 9. С. 101.
3. *Jabbarova L., Mustafayev I.* // J. Applied Spectroscopy. 2018. V. 85(4). P. 686.
4. *Джаббарова Л.Ю., Мустафаев И.И., Меликова С.З.* // Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 7. Ч. 2. С. 239.
5. *Наканиси К.* // Инфракрасные спектры и строение органических соединений, пер. с англ., М.: Мир, 1985. 234 с.
6. Радиационная стойкость органических материалов / Справочник, под ред. Милинчук В.К., Тупикова В.И. М.: Энергоатомиздат. 1986. 272 с.
7. *Ибадов Н.А., Сулейманов Б.А., Гурбанов М.А., Абдуллаев Э.Т., Аббасова Д.Р.* // Альтернативная Энергетика и Экология. Изд: Научно-техн. центр “ТАТА”. 2009. № 5(73). С. 22.
8. *Пономарев А.В., Першуков В.А., Смирнов В.П.* // Ядерная Физика и Инжиниринг. 2014. Т. 5. № 11–12. С. 1001.
9. *Ponomarev A.V., Holodkova E.M., Ershov B.G.* // Radiation Physics and Chemistry. 2012. V. 81. Iss. 9. P. 1440.
10. *Пономарев А.В., Цивадзе А.Ю.* // Доклады Академии наук. 2006. Т. 411. № 5. С. 652.