



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 552 778.3, 665.521.8

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26005

## Изучение радиационной стойкости искусственных нефтей, полученных из нефтебитумных пород

*Л. Ю. Джаббарова<sup>1✉</sup>, И. И. Мустафаев<sup>2</sup>, З. Ш. Захаров<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт Радиационных Проблем Министерства науки и образования Азербайджана, г. Баку, Республика Азербайджан, e-mail: [clala@mail.ru](mailto:clala@mail.ru)

<sup>2</sup>Азербайджанский университет архитектуры и строительства, г. Баку, Республика Азербайджан

Поступила в редакцию: 03.04.2024 г.; после доработки 10.05.2024 г.; принята в печать: 15.05.2024 г.

**Аннотация** – Приводятся результаты исследований радиационного воздействия на искусственную нефть из нефтебитумной породы месторождения Кирмаку Азербайджана. Нефтебитумная порода это природный материал, образованный из нефти в верхних слоях земной коры в результате испарения из нее легких фракций, природной деасфальтизации нефти и процессов взаимодействия ее компонентов с кислородом. Из 375 г битуминозной породы было получено 50 мл искусственной нефти путем перегонки на аппарате Retort Heating Jacket при температуре 950 F (510°C). Исследованы образование газов и изменение свойств жидких остатков при переработке искусственной нефти, полученной в лабораторных условиях, а также изучена радиационная стойкость различных фракций нефти из битуминозной породы. Исследования проводились при воздействии  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  МРХ- $\gamma$ -30 в широком интервале поглощенной дозы (43–216 кГр) в воздухе и вакууме при мощности дозы  $P=0,5$  Гр/с. Представлены результаты хроматографического, хромато-масс-спектроскопического и ИК-спектроскопического исследований образцов искусственной нефти. Результаты таких исследований позволяют оценить возможность получения нефтепродуктов различного назначения радиационно-термическим способом из нефтебитумной породы, а также использование этих материалов для изоляции радиоактивных источников от окружающей среды.

**Ключевые слова:** нефтебитумная порода, искусственная нефть, гамма-излучение, ИК-спектр, радиационно-химический выход, оптическая плотность, хроматография, хроматомасспектр.

Materials with new functional properties

UDC 552 778.3, 665.521.8

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26005

## Studying the radiation resistance of synthetic oils obtained from petroleum bitumen rocks

*Lala Yu. Jabbarova<sup>1✉</sup>, Islam I. Mustafaev<sup>2</sup>, and Zakara S. Zakharov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Radiation Problems of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: [clala@mail.ru](mailto:clala@mail.ru)

<sup>2</sup>Azerbaijan University of Architecture and Construction, Baku, Republic of Azerbaijan

**Abstract** – The results of studies of the radiation impact on artificial oil from the oil-bitumen rock of the Kirmaku field in Azerbaijan are presented. Petroleum bitumen rock is a natural material formed from oil in the upper layers of the earth's crust as a result of the evaporation of light fractions from it, the natural deasphalting of oil and the processes of interaction of its components with oxygen. From 375 g of bitumen rock, 50 ml of synthetic oil was obtained by distillation on a Retort Heating Jacket at a temperature of 950 F (510°C). The formation of gases and changes in the properties of liquid residues during the processing of artificial oil obtained in laboratory conditions have been studied, as well as the radiation resistance of various fractions of oil from bitumen rock has been studied. The studies were carried out under the influence of  $\gamma$ -radiation  $\text{Co}^{60}$  MRKH- $\gamma$ -30 in a wide range of absorbed doses (43–216 kGy) in air and vacuum. at dose rate  $P=0.5$  Gy/s. The results of chromatographic, chromat spectroscopic and IR spectroscopic studies of artificial oil samples are presented. The results of such studies make it possible to evaluate the possibility of obtaining petroleum products for various purposes using the radiation-thermal method from oil-bitumen rock, as well as the use of these materials to isolate radioactive sources from the environment.

**Keywords:** oil bitumen rock, artificial oil, gamma radiation, IR spectrum, radiation chemical yield, optical density, chromatography, chromat spectrum.

---

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяются запасам тяжелых нефтей и природных нефтебитумных пород (НБП). Разработка современных технологий по добыче и переработке НБП и тяжелых нефтей становится очень актуальным. Запасы этих ресурсов сильно превышают запасы природной нефти. На сегодняшний день добыча и переработка тяжелой нефти и природных битумов составляют меньше 1% их запасов, которые составляют более 750 млрд т [1]. НБП это окисленные высоковязкие, плотные нефти полужидкой и твердой консистенции с высоким содержанием серы, масел, смол и асфальтенов. Они могли бы стать заменителями нефти. Их можно использовать как сырье для строительства дорог, гидроизоляции, антикоррозийных работ, для производства лаков и красок. Высоковязкие нефти и битуминозные породы можно использовать для получения товарных битумов, что делает их добычу экономически целесообразной [2, 19]. Исследования воздействия ионизирующего излучения на нефтяные топлива и углеводородные смеси позволяют установить закономерности гамма-радиолиза органических материалов. Но отсутствие данных по радиационной переработке природных нефтебитумов не позволяет сделать вывод об их радиационной стойкости и эффективности радиационно-химической технологии их переработки. В Казахстане представлены способы извлечения и переработки природных битумов из битумных пород месторождений Беке и Мунайлы Мола. Проведено экстракционное, термическое, ультразвуковое извлечение природных битумов. Сравнены физико-химические характеристики и фракционные составы природных битумов, извлеченные экстракционным и термоконтактным способами [3–5].

На территории СНГ использование тяжелой нефтебитумной породы не решена из-за недостатка данных по геологоразведке месторождений, слабой разработки методов добычи, сложности транспортировки и переработки сырья. Использование высоковязких нефтей и природных нефтебитумов для получения товарных битумов и различной битумной продукции делает их добычу экономически целесообразной. В Англии, Венесуэле, Мексике, Италии, Японии ведутся работы по извлечению ванадия и молибдена из НБП [6–9]. Для увеличения глубины извлечения из битумных пород ценных масляных компонентов необходимо использовать методы с пониженным термическим воздействием на сырье. Промышленным способом нефть из битуминозных пород получают только в Канаде и Татарстане термическим способом [10–11]. Выбор НБП обусловлен наличием ее больших запасов во всем мире, а также неизученностью их радиационно-термической переработки.

Переработка тяжелого углеводородного сырья: нефтяных остатков, тяжелых и битумных нефтей сводится к деструкции высокомолекулярных составляющих и гидрированию образующихся фрагментов, что приводит в целевых продуктах к увеличению отношения водорода к углероду (Н/С). Многие физико-химические свойства углеводородного сырья, в том числе теплотворная способность зависят от соотношения Н/С (табл.1) [2].

**Таблица 1. Соотношение Н/С в органических топливах и их теплотворная способность (Q)**

**Table 1. H/C ratio in organic fuels and their calorific value (Q)**

| № | Органическое вещество                       | Н/С     | Q, МДж/кг |
|---|---------------------------------------------|---------|-----------|
| 1 | Природный газ                               | 4       | 55        |
| 2 | Нормальные углеводороды                     | >2      | 45-50     |
| 3 | Светлые нефтепродукты                       | 1,8-1,9 | 46        |
| 4 | Тяжелые нефтяные фракции                    | 1,3-1,5 | 42        |
| 5 | Угли                                        | <1      | 29        |
| 6 | Органическая часть нефтебитуминозной породы | 1,6     | 29        |

Потенциальные возможности использования БП связаны в первую очередь с повышенным содержанием в них смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и масляных фракций. Низкий порог (300°C) термической стабильности НБП приводит к разложению САВ. Для увеличения глубины извлечения из НБП ценных масляных компонентов необходимо использовать методы с пониженным термическим воздействием на сырье. Проблема подготовки НБП к переработке связана с его обезвоживанием. Обезвоживание с помощью ацетона оправдано при дальнейшем разделении НБП сольвентным фракционированием. Благодаря этому обеспечивается любая глубина разделения сырья на фракции и возможно избежание разложения ценных компонентов сырья [12].

При воздействии радиационного излучения на НБП происходит поглощение энергии ее органическими и неорганическими компонентами. НБП состоит из двух основных компонентов: неорганическая часть, состоящая в основном из песка и оксидов металлов, и органическая часть из полисопряженных циклических углеводородов. В такой сложной композиции энергия ионизирующих излучений поглощается твердой матрицей. Это

обусловлено тем, что неорганическая часть НБП в 4–5 раз больше, чем органическая и плотность неорганической части гораздо выше, чем органической. Ранее радиационно-термическая переработка НБП не исследовалась, что не позволяло сделать однозначного вывода о их радиационной стойкости и эффективности радиационно-химической технологии их переработки. Использование электронно-лучевой обработки твердых топлив и высоковязких нефтей приводит к существенному энергосбережению. Это даст положительный эффект с точки зрения охраны окружающей среды [13–16].

Цель данной работы заключается в исследовании методом радиационно-термической переработки НБП, возможности применения этой технологии для получения искусственной нефти, а также в исследовании радиационной стойкости продуктов переработки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методы исследования*

Искусственную нефть из НБП получали перегонкой на аппарате Retort Heating Jacket при температуре 950°F (510°C). Из 375 г породы получили 50 мл искусственной нефти. Состав породы (в %): нефть – 22, вода – 6, песок – 72. Образцы нефти массой 2 г помещали в ампулы из молибденового стекла объемом 30 мл и откачивали воздух до давления 0,1 мм рт. ст. Ампулу отделяли от аппарата сваркой, облучали в разное время в радиационной установке «МРХ-γ-30» ( $\text{Co}^{60}$ ) в условиях вакуума и воздуха. Мощность дозы источника излучения составляла  $P=0,49$  Гр/с, поглощенная доза в интервалах  $D=34,5\text{--}172,8$  кГр. Для хроматографического анализа образцы искусственной нефти были высушены безводным сульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), разбавлены дихлорметаном ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и на хромато-масс-спектрометре GCMS Trace DSQ (Thermo Electron, Finnigan USA, 2005) были сняты хроматограммы в диапазоне масс от 35 до 400  $m/z$  ( $m/z$  – отношение массы иона к заряду). По спектрам идентифицированных компонентов образцов нефти строили хроматограммы в диапазоне масс и на основании спектров. Номера образцов: 12169 – исходная искусственная нефть; 12170 – 96 часов облученной искусственной нефти в воздухе; 12171 – 96 часов облученной искусственной нефти в вакууме. ИК-спектры образцов регистрировали на спектрофотометре М-80 в диапазоне волновых чисел 700–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Отнесение полос полученных спектров проводили, как описано в [17]. Газовые продукты анализировали газохроматографическим методом. Методом ИК-спектроскопии наблюдались изменения молекулярной структуры жидких продуктов, полученных из нефтебитумных пород в искусственных условиях под воздействием радиации.

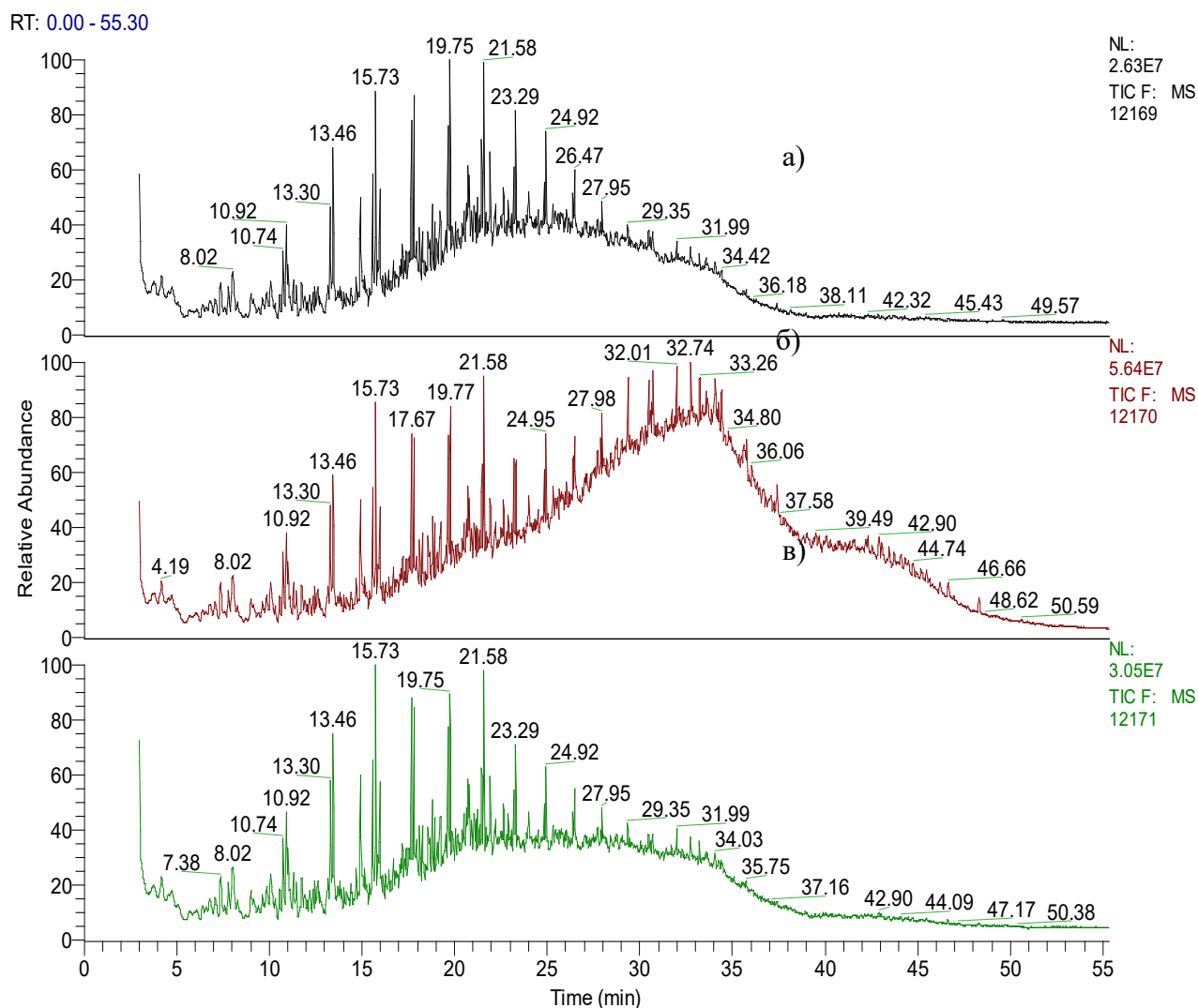
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Определение состава нефти, полученной из НБП*

На рисунке 1 приведены хроматограммы образцов искусственной нефти, полученных сжиганием на аппарате Retort Heating Jacket при температуре 950°F

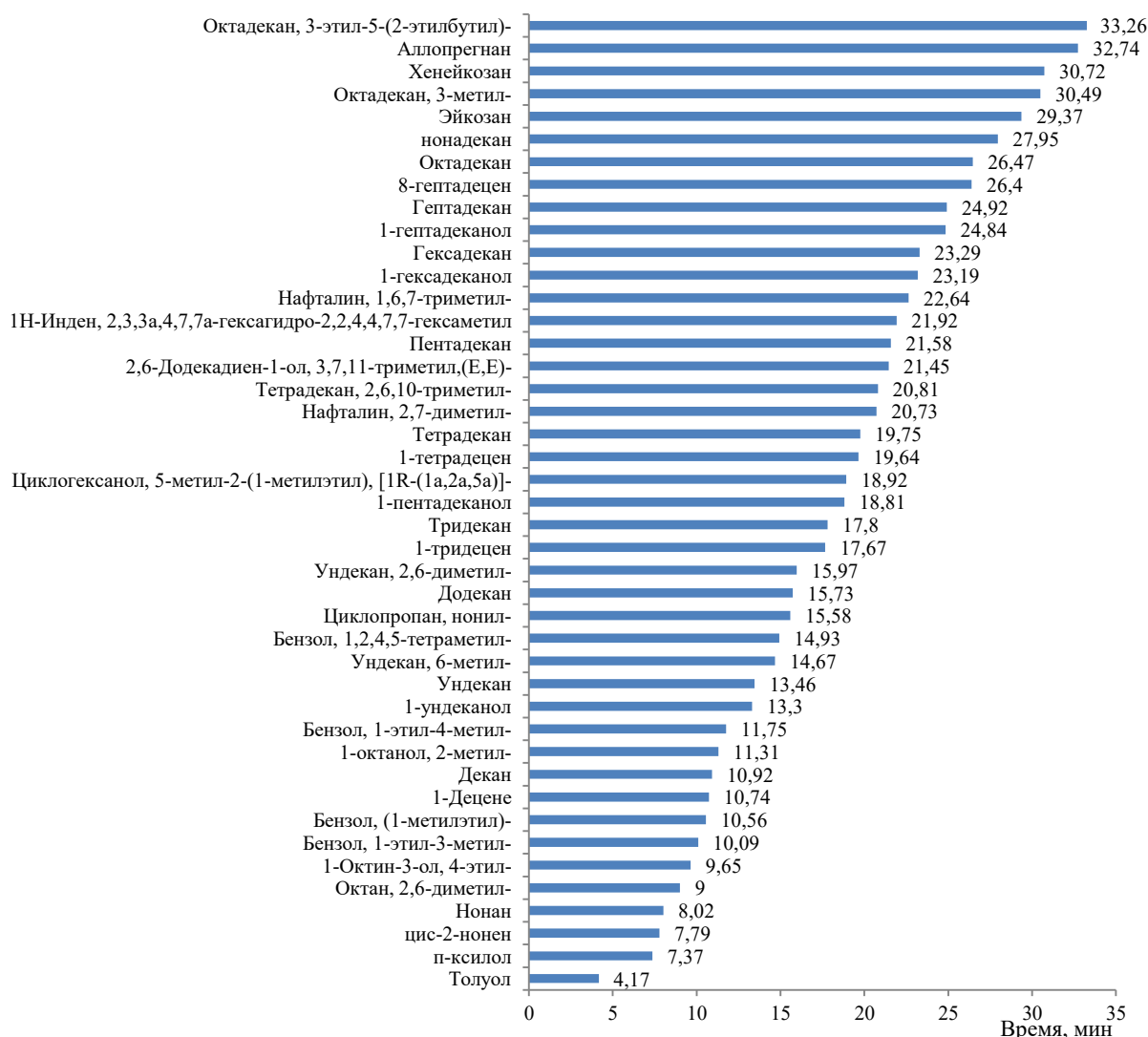
(510°C) из природных битуминозных пород. По хроматограммам определены компоненты в исходных и облученных образцах искусственной нефти.

Идентифицированные компоненты исходной и облученной искусственной нефти представлены на рисунке 2. Видно, что до облучения преобладали более легкие углеводороды  $C_{11}$ – $C_{16}$ : ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, гексадекан. После облучения на воздухе наблюдаются более тяжелые углеводороды  $C_{18}$ – $C_{21}$ : октадекан, эйкозан, аллопрегнан, что связано с протеканием процессов поликонденсации и перегруппировки в молекулярной структуре искусственной нефти. Причем для искусственной нефти, облученной в вакууме, более тяжелые углеводороды, такие как при облучении на воздухе, практически не наблюдаются.



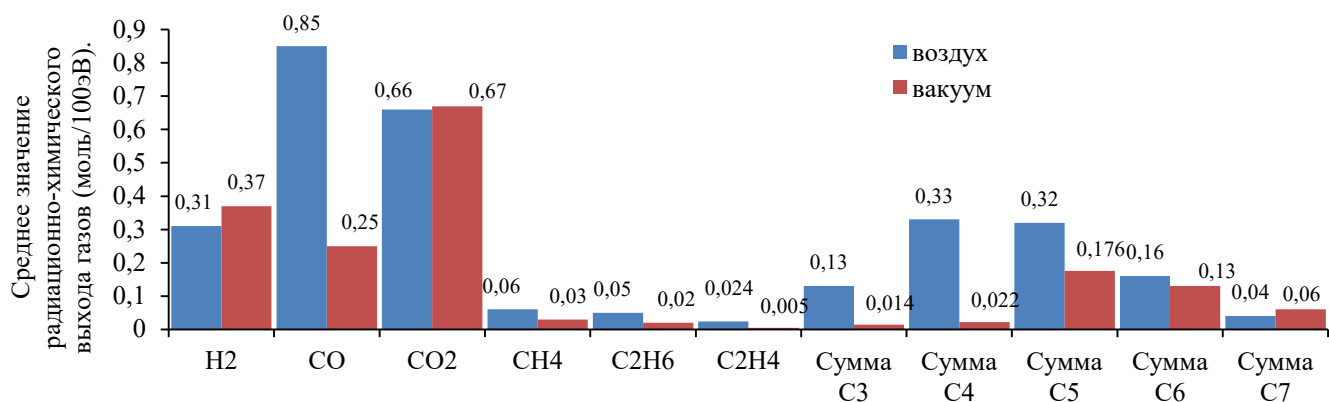
**Рис. 1.** Хроматограммы исходной (а) и облученной искусственной нефти на воздухе (б) и в вакууме (с).

**Fig. 1.** Chromatograms of the original (a) and irradiated artificial oil in air (b) and vacuum (c).



**Рис. 2.** Идентифицированные компоненты исходной искусственной и облученной нефти  
**Fig.2.** Identified components of the original artificial and irradiated oil.

Средние значения радиационно-химического выхода газов (моль/100 эВ) приведены на рисунке 3.



**Рис. 3.** Среднее значение радиационно-химического выделения газов в искусственной нефти, полученной из НБП (моль/100 эВ)

**Fig.3.** Average radiation-chemical release of gases in artificial oil obtained from bituminous rock (mol/100 eV)

Молекулярные превращения синтетической нефти включают в себя поликонденсацию и сложные радиационно-стимулированные процессы и перегруппировки.

Для дальнейшего изучения искусственной битумной нефти провели перегонкой ее фракционирование в статических условиях. Образцы фракций облучили на гамма-источнике  $\text{Co}^{60}$  типа МРХ-  $\gamma$ -30 при мощности источника 0,5 Гр/с при поглощенной дозе 86,4 кГр. Радиационно-химические выходы газов приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Радиационно-химические выходы газов во фракциях нефти, полученной из нефтебитуминозной породы (моль/100 эВ)  $P=0,5$  г/сек;  $D=86,4$  кГр

**Table 1.** Radiation-chemical output of gases in fractions of oil obtained from oil-bituminous rock (mol/100 eV)  $P=0.5$  g/s;  $D=86.4$  kGy

| Фракции<br>НБП, °С | Радиационно-химические выходы газов в различных фракциях нефти,<br>моль/100 эВ |      |                 |                 |                               |                               |                |                |                |                |                |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | H <sub>2</sub>                                                                 | CO   | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> |
| T < 110            | 0,70                                                                           | 1,96 | 0,38            | 0,91            | 0,22                          | 0,02                          | 0,04           | 0,01           | 0,05           | 0,28           | 0,23           |
| 110 < T < 125      | 0,42                                                                           | 3,72 | 0,89            | 0,60            | 0,41                          | 0,03                          | 0,07           | 0,04           | 0,28           | 0,38           | 0,14           |
| 125 < T < 145      | 0,67                                                                           | 3,51 | 2,18            | 0,24            | 0,53                          | 0,08                          | 0,09           | 0,02           | 0,09           | 0,13           | 0,05           |

Как видно из таблицы 3, суммарный радиационно-химический выход газов составляет 4,8 моль/100 эВ для фракции T < 110 °С, 6,9 моль/100 эВ для фракции 110 < T < 125 °С и 7,5 моль/100 эВ для фракции 125 < T < 145 °С, таких фракций и связано, по-видимому, с особенностями молекулярного строения.

Для этой нефти характерно высокое содержание циклических структур, особенно, ароматических соединений, которые сконцентрированы в средних дистиллятах. Этим объясняется низкое содержание в ней водорода и высокая плотность при отсутствии тяжелых остаточных фракций.

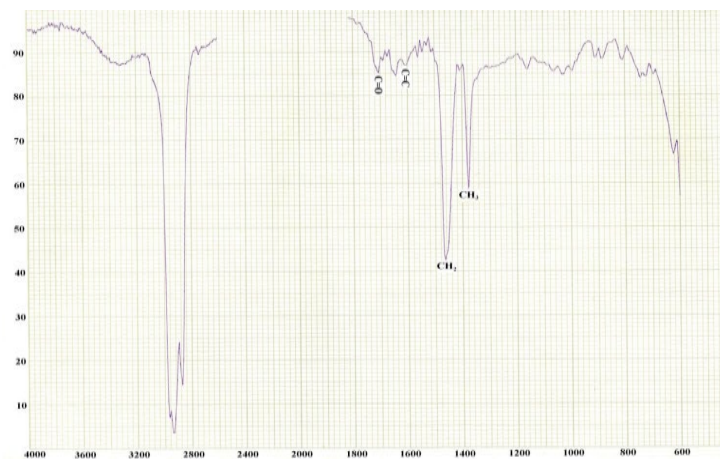
#### ***Исследование структуры нефти, полученной из НБП, методом ИК-спектроскопии***

На рисунках 4–9 представлены ИК-спектры исходной необлученной нефти и облученной на воздухе и в вакууме.



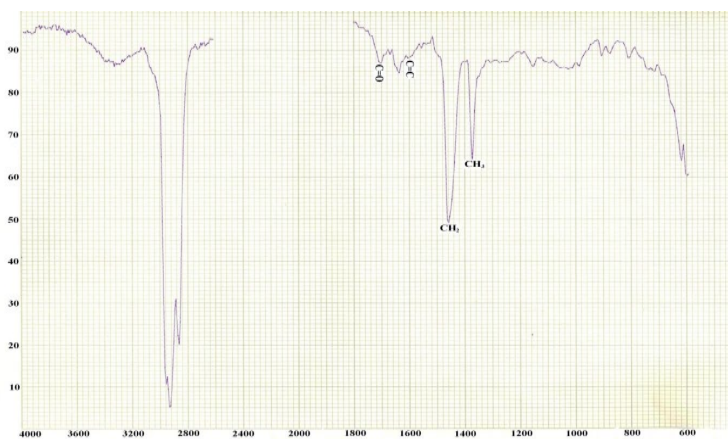
**Рис. 4.** ИК-спектр исходного образца искусственной нефти, полученной из НБП.

**Fig. 4.** IR-spectrum of the initial sample of artificial oil obtained from bituminous rock



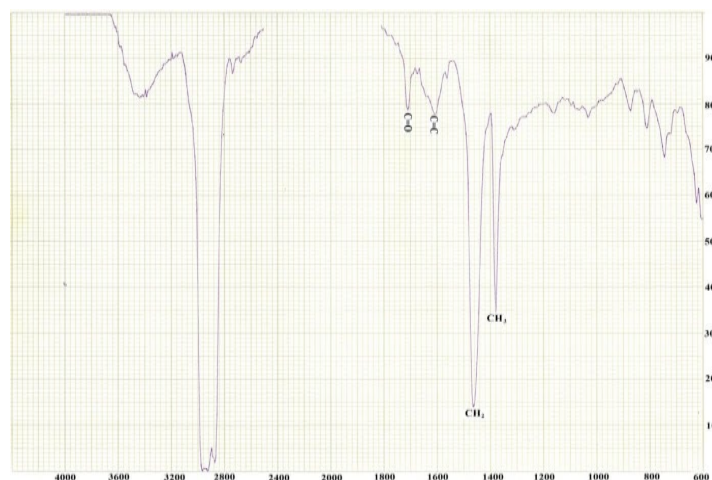
**Рис. 5.** ИК-спектр образца искусственной нефти полученной из НБП, облученной на воздухе в течение 48 часов.

**Fig. 5.** IR -spectrum of a sample of synthetic oil obtained from bituminous rock in irradiated air during 48 hours.



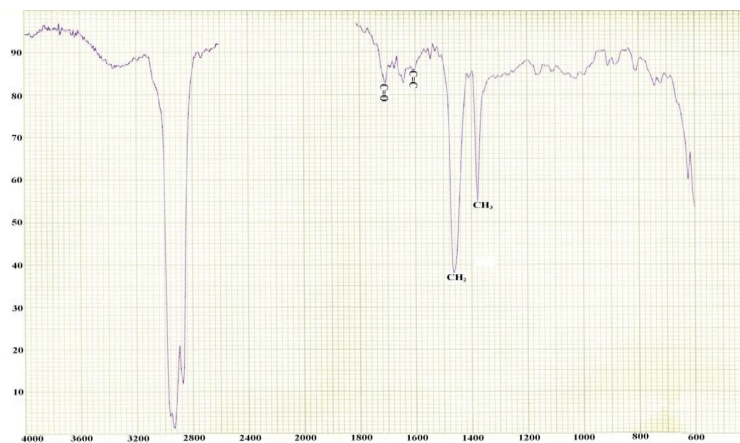
**Рис. 6.** ИК-спектр образца синтетической нефти полученный из НБП, облученной на воздухе в течение 72 часов.

**Fig 6.** IR -spectrum of a sample of synthetic oil obtained from bituminous rock irradiated in air for 72 hours.



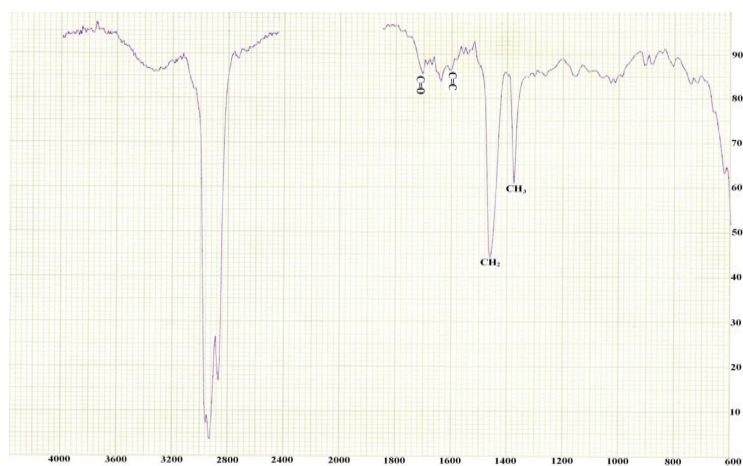
**Рис. 7.** ИК-спектр образца искусственной нефти из бетуминозной породы, облученного в условиях вакуума в течение 72 часов.

**Fig. 7.** IR spectrum of a sample of artificial oil from bituminous rock irradiated under vacuum conditions for 72 hours.



**Рис. 8.** ИК-спектр образца искусственной нефти из битуминозной породы облученного в воздухе в течение 120 часов.

**Fig. 8.** IR spectrum of a sample of artificial oil from bituminous rock irradiated in air for 120 hours.



**Рис. 9.** ИК-спектр образца искусственной нефти из битуминозной породы облученного в условиях вакуума в течение 120 часов.

**Fig. 9.** IR-spectrum of a sample of artificial oil from bituminous rock irradiated under vacuum during 120 hours.

Изучено воздействие гамма-излучения на структурно-групповой состав образцов синтетической битуминозной нефти. В ИК-спектре исходной искусственной нефти наблюдались полосы поглощения при  $740\text{ см}^{-1}$ , ответственные за маятниковые колебания группы  $-\text{CH}_2$ , и полосы образцов (облученные в воздухе соответственно при 72 и 120 ч) с ИК-спектром исходного продукта можно заключить, что интенсивность полос поглощения, ответственных за парафиновые, непредельные, ароматические углеводороды, а также за кислородсодержащие соединения, значительно уменьшаются в следующей последовательности: интенсивность полос поглощения исходной нефти > облученной нефти в воздухе 72 ч > облученной нефти в воздухе 120 ч. С увеличением поглощенной дозы также уменьшаются деформационных колебаний при  $1380\text{ см}^{-1}$  и валентных колебаний при  $2860, 2960\text{ см}^{-1}$ , характерных для метильных групп  $\text{CH}_3$ . В спектре имеются колебания, характерные соответственно для групп  $=\text{CH}_2$  и  $\text{C}=\text{C}$ -связи непредельных углеводородов, соответствующие неплоским деформационным колебаниям

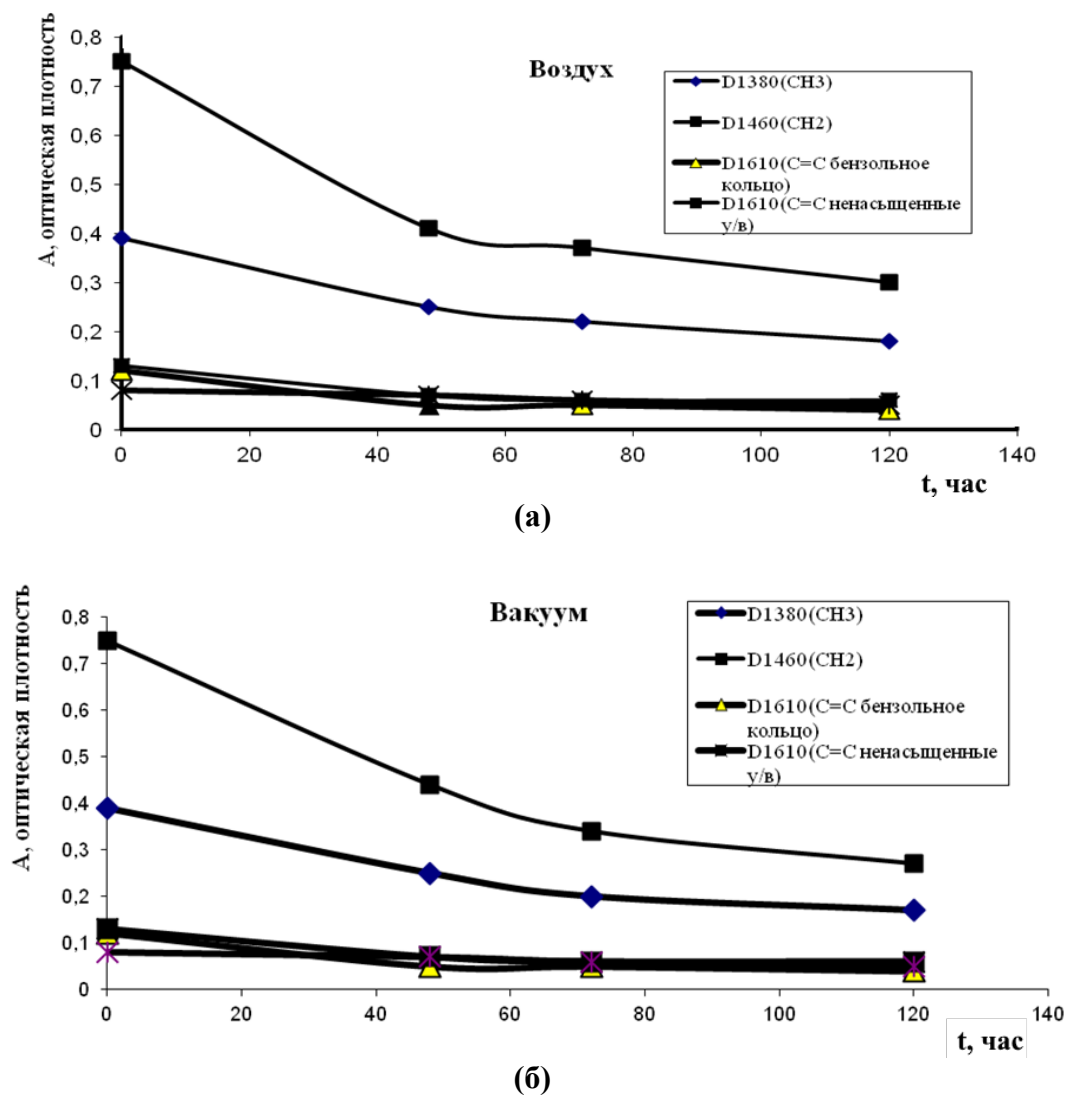
замещенного бензольного кольца. Полоса поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$  соответствует карбонильной группе  $\text{C}=\text{O}$ . Наблюдаются полосы поглощения в области  $1020\text{--}1160\text{ см}^{-1}$  с максимумами при  $1025$ ,  $1070$ ,  $1120$ ,  $1160\text{ см}^{-1}$ , соответствующие кислородсодержащим группам ( $\text{C}-\text{O}-$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ ). Из-за длительного нахождения в окружающей среде имеются большие количества кислородсодержащих соединений в составе нефтебитуминозной породы. Наличие этих реакционноспособных групп определяют более высокую силу сцепления вяжущих компонентов с породой (адгезионные свойства) по сравнению с искусственными композициями на основе продуктов нефтепереработки. Но при облучении они легко расщепляются. Содержание кислородсодержащих групп при облучении уменьшается вследствие перехода их в тяжелые фракции.

Из ИК-спектров образцов, облученных на воздухе 72 и 120 ч, с ИК-спектром исходного продукта можно заключить, что интенсивность полос поглощения, ответственных за парафиновые, непредельные, ароматические углеводороды, а также за кислородсодержащие соединения, значительно уменьшаются в следующей последовательности: интенсивность полос поглощения исходной нефти > облученной нефти в воздухе 72 ч > облученной нефти в воздухе 120 ч. С увеличением поглощенной дозы также уменьшаются оптические плотности полос поглощения функциональных групп в образцах. Ниже на рисунках 10 (а, б) представлены результаты спектроскопических анализов НБП.

### **Исследование радиационной стойкости нефтебитумных пород**

Была также исследована радиационная стойкость исходной нефтебитумной породы в статических условиях под действием гамма-излучения в интервалах поглощенных доз  $D = 0\text{--}260\text{ кГр}$ . Статические эксперименты по изучению  $\gamma$ -радиолиза битуминозной породы проводились в стеклянных ампулах объемом 30 мл. Были 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 битуминозных пород.

Радиационно-химические выходы газов при комнатной температуре 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. (табл. 3) Эти значения радиационно-химических выходов газов характерны для веществ с высокой радиационной стабильностью, каковыми являются нефтебитумные породы. Это свидетельствует о том, что при относительно низких температурах преимущественно протекают радиационно-стимулированные процессы дегидрирования. Однако при повышении температуры эта стабильность уменьшается. Так, на начальном участке кинетических кривых (см. табл. 3) радиационно-химические выходы газов при  $250^\circ\text{C}$  равны:  $G(\text{H}_2)=0,42$ ,  $G(\text{CO})=742$ ,  $G(\text{CH}_4)=72,63$ ,  $G(\text{C}_2\text{H}_4)=0,55$ ,  $G(\text{C}_2\text{H}_6)=0,22$ ,  $G(\text{C}_3\text{H}_8)=0,27$ ,  $G(\text{C}_4\text{H}_{10})=0,04$ ,  $G(\text{C}_5\text{H}_{12})=0$ ,  $G(\text{C}_6\text{H}_{14})=0$ ,  $G(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 2,91$  молек/100эВ.



**Рис. 10.** Зависимости оптических плотностей образцов искусственной нефти из битуминозной породы от поглощенной дозы в воздухе (а) и вакууме (б).

**Fig. 10.** Dependence of optical densities of synthetic oil samples from bituminous rock on absorbed dose in air (a) and vacuum (b).

Однако из таблицы 3 видно, что при повышении температуры эта стабильность уменьшается.

С изменением параметров облучения изменяется не только радиационно-химический выход, а также состав продуктов. При 400°C и мощности  $\gamma$ -излучения  $P=1$  Гр/с с ростом поглощенной дозы содержание газовых продуктов (об.%) НБП 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)%.

**Таблица 3.** Влияние температуры на накопление ( $N \cdot 10^{-17}$  молек/г), скорость образования ( $W \cdot 10^{-14}$  молек/г·с) и радиационно-химический выход газов ( $G$  молек/100эВ) БП.  $P = 1 \text{ Гр/с}$

**Table 3.** The influence of temperature on the accumulation ( $N \cdot 10^{-17}$  molec/g), the rate of formation ( $W \cdot 10^{-14}$  molec/g·s) and the radiation-chemical yield of gases ( $G$  molec/100eV) of BP.  $P = 1 \text{ Gy/s}$

| Температура, °C                |         |       |      |       |       |       |        |        |       |       |
|--------------------------------|---------|-------|------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Газы                           | N, W, G | 40    | 100  | 150   | 200   | 250   | 300    | 350    | 400   | 450   |
| 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  |

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Производство и потребление энергии являются базой экономического развития и социального прогресса, однако это приводит к изменению климата на Земле, поэтому вопросы низкоуглеродной энергетики играют определяющую роль в области устойчивого развития. Использование

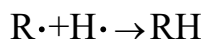
электронно-лучевой обработки твердых топлив и высоковязких нефтей способствует существенному энергосбережению. Это даст положительный эффект с точки зрения охраны окружающей среды.

При производстве электроэнергии применяются материалы, которые являются загрязнителями окружающей среды. Использование каменного угля в тепловых электростанциях приводит к появлению кислотных дождей из-за образования оксидов азота и серы при его сгорании и последующего попадания их в атмосферу с газовыми выбросами. Экономика, которая основана на низкоуглеродных источниках энергии имеет минимальный объем эмиссии парниковых газов в атмосферу, в частности двуокиси углерода. Воздействие излучения является по существу реакцией инициирования, в результате которой образуются свободные радикалы. Температура же обеспечивает снятие активационного барьера реакций продолжения цепи. В отсутствии температуры изменение мощности дозы не влияет на радиационно-химический выход. При одновременном же воздействии термического и радиационного фактора, в условиях протекания чисто термических реакций влияние температуры больше, чем мощности излучения.

Радиационная стойкость функциональных групп, особенно кислородсодержащих и олефиновых групп зависит от потенциала возбужденного состояния и ионизации, что определяет процессы переноса энергии между компонентами. В присутствии полиароматических структур поглощенная энергия рассеивается  $\pi$ -электронами и происходит разрыв связей в функциональных группах. Облучение этих образцов на воздухе увеличивает процесс разрушения, но выход продуктов сравнительно невелик. Для увеличения радиационно-химического выхода газов и получения цепного механизма разложения углеводородов в таких системах необходимо применять высокие температуры. При высоких температурах процесс разложения исходного вещества происходит эффективно за счет реакций обрыва в присутствии радиолитических углеводородных радикалов. Для предотвращения рекомбинационных процессов разрыва цепи при совместном воздействии тепла и радиации нужно выбирать такие значения температуры и мощности дозы, чтобы радиационные эффекты были максимальными [18].

В температурном интервале до 150°C разложение органической массы битуминозной породы происходит только под действием радиации. При этом радиационно-химический выход легких газов не превышает одну молекулу.

Водород образуется при рекомбинации атомов, которые генерируются при первичном акте взаимодействия радиации с органической массой. Органическая часть НБП состоит в основном из полиароматических соединений, и эти соединения имеют высокую радиационную стабильность.



Метан и монооксид углерода образуются в результате радиационного расщепления функциональных групп в полуароматическом соединении. Если учесть, что содержание органической части 9–25%, то можно полагать, что

происходит интенсивная передача энергии, поглощенной твердым телом, к органическим молекулам. Радиационно-каталитическая активность оксидов алюминия, кремния и др. металлов, входящих в состав битуминозной породы, при этом повышалась до 50%. В отсутствии радиации с небольшой скоростью образуются легкие газы, такие как  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ .

К появлению природного битума приводит естественная полимеризация и окисление углеводородов нефти в результате длительного воздействия геологических и климатических факторов. Нефтебитумы имеют отличия в составе, свойствах и структуре. Под влиянием радиации, высоких температур и кислорода составляющие могут меняться за счет перехода масел в смолы, смол в асфальтены.

В состав битума входят [19, 20]:

- масла парафинового, нафтенowego и ароматического рядов, придающие подвижность и текучесть (35–60%);
- смолы, влияющие на улучшение адгезии к поверхности минеральных и органических материалов, придающие эластичность и водоустойчивость (20–40%);
- асфальтены, повышающие температуростойкость, вязкость и твердость (10–40%);
- карбены, увеличивающие вязкость и хрупкость (1–3%);
- асфальтогеновые кислоты, способствующие высокой адгезии (прилипанию) к каменным материалам (3%);
- парафины, снижающие пластичность и увеличивающие хрупкость (6–8%).

Чтобы выяснить роль фотоокисления нефти были количественно оценены изменения объемных свойств и молекулярного состава нефти. Результаты показывают, что облучение нефти привело к включению кислорода, с образованием кислородсодержащих углеводородов и повышению вязкости нефти. Облучение нефти связано со снижением эффективности диспергентов: их эффективность упала с 80 до менее 50% в тесте в колбе с перегородками после более чем 3-х дней облучения. Таким образом, увеличение вязкости, вызванное фотоокислением, приводит к снижению эффективности диспергаторов [21].

## ВЫВОДЫ

1. При радиационно-термическом распаде НБП при комнатной температуре наблюдается образование газов: водорода, монооксида углерода, метана и других легких углеводородов с радиационно-химическим выходом  $G(H_2)=0,11$ ,  $G(CO)=0,33$ ,  $G(CH_4)=0,05$ , что свидетельствует о высокой радиационно-химической стойкости его органической части, состоящей из полисопряженных гетероциклических соединений.
2. Высокая радиационная стойкость искусственной нефти из НБП в вакууме и воздушной среде до температуры  $50^\circ C$  связана с наличием в ее составе парафиновых, полициклических ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ. Это дает возможность использовать искусственную нефть в качестве исходного сырья для производства гидроизоляционного

материала, которые можно применять в условиях радиационного воздействия, в ядерной энергетике и для захоронения радиоактивных отходов.

3. Помимо резкого увеличения выделения кислородсодержащих газов в атмосферу, снижается выделение углеводородных газов радикального происхождения. На основе ИК-спектров обсуждается механизм эффектов деструкции, происходящих в жидких продуктах.
4. Для получения водорода, углеводородных газов и олефиновых углеводородов из искусственной нефти, необходимо совместное воздействие ионизирующего излучения и температуры, при согласованном значении температуры и мощности излучения.
5. В определенных условиях путем гидрооблагораживания из битуминозной породы можно получить высококачественные моторные топлива. Органическая часть НБП может служить перспективным источником получения различных видов топлив, масел, кокса, и битума.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы

1. Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. (2013). Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. *Вестник КНИТУ*. (3), 217–221.
2. Надиров Н.К. (2001). Высоковязкие нефти и природные битумы. Алматы: Фылым.
3. Sultanov F., Tileuberdi Ye., Imanbayev Ye., Ongarbayev Ye., Tuleutaev B., Mansurov Z., Khasseinov K. (2015). Aqueous extraction of organic part of oil sands under influence of ultrasound. *Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology*, 6(5), 61.
4. Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А., Мейирова Г.И., Малдыбаев К.М. (2015). Извлечение природных битумов месторождений Беке и Мунайлы Мола. *Нефть и газ*, (5), 133–138.
5. Калимуллаулы Е, Онгарбаев Е. Тилеуберди Е. Иманбаев Е.И., Мансуров З.А. (2021). Эффективная переработка нефтебитуминозных пород в целевые продукты. *Горение и Плазмохимия*. 19(4), 299–308. <https://doi.org/10.18321/cpc467>.
6. Junaid A.S.M., Street C., Wang W., Rah-man M.M., An W., McCaffrey W.C., Kuznicki S.M. (2012). Integrated extraction and low severity upgrading of oil sands bitumen by activated natural zeolite catalysts. *Fuel*. 94. 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.043>
7. Zhao D.-Z., Sun W.-W., Sun M.-Z. (2011). The Separating of Inner Mongolian Oil Sand with Ultra-sound. *Petroleum Science and Technology*, 29, 2530–2535. <https://doi.org/10.1080/10916460903057907>
8. Ishmukhamedova N.K., Shakulikova G.T., Karimov O.Kh., Shpyneva M.A. (2022). *Oil and gas business*, 20(2), 58–66. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2022-2-58-66>.
9. Okawa H., Hosokawa R., Saito T., Nakamura T., Kawamura Y. (2010). The use of ultrasound irradiation for extracting bitumen from oil sand at low temperature. *Proceedings of Symposium on Ultra-sonic Electronics*. 31, 373–374.

10. Parkinson G. (2002). Chem. Combing oil from tar sands. *Eng. 109*(5), 27–31.
11. Minoz V.A., Kasperski Kim.L. (2003). The use of microscopic bitumen froth morphology for the identification of problem oil sant ores. *Petrol. Sci. Technol.* 21(9–10), 1509–1529. <https://doi.org/10.1081/LFT-120023225>.
12. Копылов А.Ю., Козин В.Г., Хуснутдинов И.Ш. (2001). Сольвентное обезвоживание и разделение природного битума. *Химия и технология топлив и масел*, (3), 11–14.
13. Jabbarova L.Yu, Mustafaev I.I., Gasanalieva N. (2023). Influence of temperature and absorbed dose on the rate of formation and composition of gaseous products of oil-bituminous rock. *Radiochemistry*, 65(6), 584–592. <https://doi.org/10.31857/S0033831123060114>.
14. Jabbarova L.Yu, Mustafaev I. I., Ibadov N.A. (2022). Spectroscopic Analysis of Chemical Changes in Oil from Natural Bitumen at High-Dosage Gamma Radiation. *Journal of Applied Spectroscopy*, 89, 418–425. <https://doi.org/10.1007/s10812-022-01373-x>.
15. Jabbarova L.Yu , Mustafaev I.I. (2021). Study of Ionizing Radiation Effects on Gasoline. *Radiochemistry*, 63(3), 373–377. <https://doi.org/10.1134/S1066362221030164>.
16. Jabbarova L.Yu , Mustafaev I.I. (2020). The influence of radiation and temperature on liquid organic fuels. *Химическая безопасность*, 4(1), 216–226. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17014>.
17. Наканиси К. (1965). *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М.: Мир, с. 216.
18. Своллоу А. *Радиационная химия*. М.: Атомиздат, с. 280.
19. Гольберг И.С. (1982). Происхождение битумов и закономерности их месторождений. «НБП. Перспективы использования». *Материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию БП*. Алма-Ата: Наука, С. 48–54.
20. Битум. Происхождение и виды. Основные характеристики. <https://idk24.ru/articles/bitum/>.
21. Aepli C., Mitchell Douglas A., Keyes P., Beirne E.C., McFarlin K.M., Roman-Hubers, A.T. Rusyn I., Prince R.C., Zhao L., Parkerton T.F., and Nedwed T. (2022). Oil Irradiation Experiments Document Changes in Oil Properties, Molecular Composition, and Dispersant Effectiveness Associated with Oil Photo-Oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 56(12), 7789–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06149>.

## References

1. Khalikova D.A., Petrov S.M., Bashkirtseva N.Yu. (2013). Review of promising technologies for processing heavy high-viscosity oils and natural bitumens. *Vestnik KNRTU*. (3). 217–221. (in Russ.).
2. Nadirov N.K. (2001). High-viscosity oils and natural bitumens. In 5 volumes. Almaty: Filym, (in Russ.).
3. Sultanov F., Tileuberdi Ye., Imanbayev Ye., Ongarbayev Ye., Tuleutaev B., Mansurov Z., Khasseinov K. (2015). Aqueous extraction of organic part of oil sands under the influence of ultrasound. *Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology*, 6(5). P. 61. (in Russ.).
4. Ongarbaev E.K., Mansurov Z.A., Meyirova G.I., Maldybaev K.M. (2015). Extraction of natural bitumen from the Beke and Munaily Mola deposits. *Oil and Gas*, (5), 133–138. (in Russ.).
5. Kalimullauli E, Ongarbaev E. Tileuberdi E.I. Imanbaev Mansurov Z. A. Effective Processing of Petroleum Bituminous Rocks into Target Products. *Combustion and Plasma Chemistry*, 19(4), 299–308. <https://doi.org/10.18321/cpc467>. (in Russ.).
6. Junaid A.S.M., Street C., Wang W., Rah-man M.M., An W., McCaffrey W.C., Kuznicki S.M. (2012). Integrated extraction and low severity upgrading of oil sands bitumen by activated natural zeolite catalysts. *Fuel*, 94, 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.043>
7. Zhao D.-Z., Sun W.-W., Sun M.-Z. (2011). The Separating of Inner Mongolian Oil Sand with Ultra-sound. *Petroleum Science and Technology*. 29, 2530–2535. <https://doi.org/10.1080/10916460903057907>.

8. Ishmukhamedova N.K., Shakulikova G.T., Karimov O.Kh., Shpyneva M.A. (2022). *Oil and gas business*. 20(2). 58–66. (in Russ.). <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2022-2-58-66>.
9. Okawa H., Hosokawa R., Saito T., Nakamura T., Kawamura Y. (2010). The use of ultrasound irradiation for extracting bitumen from oil sand at low temperature. *Proceedings of Symposium on Ultra-sonic Electronics*. 31, 373–374.
10. Parkinson G. (2002). *Chem. Combing oil from tar sands*. Vol. 109(5), 27–31.
11. Minoz V.A., Kasperski Kim.L. (2003). The use of microscopic bitumen froth morphology for the identification of problem oil sand ores. *Petrol. Sci. Technol*, 21(9–10), 1509–1529. <https://doi.org/10.1081/LFT-120023225>.
12. Kopylov A.Yu., Kozin V.G., Khusnutdinov I.Sh. (2001). Solvent dewatering and separation of natural bitumen. *Chemical Technology of Fuels and Oils*, (3), 11–14. (in Russ.).
13. Jabbarova L.Yu, Mustafaev I.I., Gasanalieva N. (2023). Influence of temperature and absorbed dose on the rate of formation and composition of gaseous products of oil-bituminous rock. *Radiochemistry*, 65(6), 584–592. <https://doi.org/10.31857/S0033831123060114>.
14. Jabbarova L.Yu, Mustafaev I.I., Ibadov N.A. (2022) Spectroscopic Analysis of Chemical Changes in Oil from Natural Bitumen at High-Dosage Gamma Radiation. *Journal of Applied Spectroscopy*, 89, 418–425. <https://doi.org/10.1007/s10812-022-01373-x>.
15. Jabbarova L.Yu, Mustafaev I.I. (2021). Study of Ionizing Radiation Effects on Gasoline. *Radiochemistry*, 63(3), 373–377. <https://doi.org/10.1134/S1066362221030164>.
16. Jabbarova L.Yu., Mustafaev I. (2020). The influence of radiation and temperature on liquid organic fuels. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(1), 216–226. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17014>. (in Russ.).
17. Nakanishi K. (1965). *Infrared spectra and structure of organic chemistry*. M. Mir, c. 216. (in Russ.).
18. Swallow A. (1976). *An Introduction to Radiation Chemistry*. International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine 30(4). <https://doi.org/10.1080/095533007614551181>.
19. Golberg I.S. (1982). Origin of bitumen and patterns of their deposits. “NBP. Prospects for use” *Proceedings of the All-Union Conference on the integrated processing and use of BP*. Almaty: Nauka. (in Russ.).
20. Bitumen. Origin and types. Main characteristics. <https://idk24.ru/articles/bitum/> (accessed 27.03.2024) (in Russ.).
21. Aeppli C., Mitchell Douglas A., Keyes P., Beirne E.C., McFarlin K.M., Roman-Hubers, A.T. Rusyn I., Prince R.C., Zhao L., Parkerton T.F., and Nedwed T. (2022). Oil Irradiation Experiments Document Changes in Oil Properties, Molecular Composition, and Dispersant Effectiveness Associated with Oil Photo-Oxidation. *Environ. Sci. Technol*. 56(12), 7789–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06149>.