

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности «6D0397300 – Нефтехимия»

ЖАМБОЛОВА АЙНУР БЕКТУРСЫНОВНА

Улучшение характеристик битумов при окислении и модифицировании тяжелых нефтяных остатков

Актуальность темы. В связи с растущим потреблением нефти и нефтепродуктов, постепенным истощением нефтяных месторождений, тяжелые нефтяные остатки (ТНО) становятся востребованными в экономике нашей страны. Известно, что при переработке нефти получают до 30 % ТНО: крекинг-остаток, смолистый экстракт, гудрон, полугудрон, мазут. Сегодня в нефтепереработке остро стоит проблема создания процессов для экономичного превращения тяжелых остатков и улучшения их качества. Сложность состава ТНО обуславливает необходимость поиска новых способов их переработки. Рациональным способом переработки ТНО является их окисление с получением нефтяных битумов.

Современные тенденции развития нефтяной промышленности, направленные на увеличение глубины переработки нефти, оказывают негативное влияние на свойства ТНО как сырья для производства битумов. Это обусловлено тем, что качественные показатели битумов зависят от группового и структурного состава сырья. Кроме того, получение битумов, обладающих улучшенной адгезией и высокой стойкостью к старению, возможно при окислении сырья в условиях пониженных температур, однако это приводит к уменьшению производительности установок.

Совершенствование технологии производства посредством реконструкций установок сопряжено со значительными материальными затратами и увеличивают себестоимость битума. В связи с этим, доступным представляется способ воздействия на сырье модифицирующих добавок. Введение в сырье модификаторов положительно влияет на свойства битумов: улучшаются пластичность, групповой и структурный состав. При решении вопроса о перспективности применения новых модификаторов основными критериями являются высокая скорость окисления, энергоэффективность и рациональное ресурсопотребление. Поэтому с научной и практической точек зрения важно исследовать влияние модификаторов на состав и свойства продуктов жидкофазного окисления гудрона.

В связи с вышеизложенным, работа посвящена исследованию физико-механических и реологических характеристик продуктов окисления гудрона с добавкой резиновой крошки, модификации битума кремнийорганическими добавками.

Целью работы является исследование влияния новых модификаторов на процесс получения окисленных битумов и улучшение характеристик битумов.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследование состава и физико-химических свойств объектов исследования - гудронов Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ) и ТОО «Асфальтобетон 1» (ТОО «АБ 1»), резиновой крошки;
- исследование влияния резиновой крошки на процесс окисления гудронов и установление оптимальных параметров процесса;
- определение физико-механических и реологических характеристик продуктов окисления гудронов с добавкой резиновой крошки;
- исследование влияния резиновой крошки на химический состав продуктов окисления гудронов;
- получение асфальтобетонных смесей на основе резинобитумных вяжущих (РБВ) и их опытно-промышленное испытание;
- функционализация нанокремнезема и исследование его влияния на свойства нефтяных битумов.

Методы исследования. Для проведения исследований использованы следующие современные приборы и оборудование: ИК-спектрометры FTIR Satellite (Mattson, США) и Spectrum 100 (PerkinElmer), реометры SR5000 (Rheometrics, USA) и Smart Pave 102 (Anton Paar GmbH), сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 400 (Хиллсборо, США), оптический микроскоп Leica DM 6000M, термогравиметрический анализатор PYRIS 6 TGA (Perkin Elmer), хроматографы «Градиент-М» и Agilent 7890A/5975C, ЯМР-спектрометр ядер ^1H и ^{13}C JNM-ECA Jeol 400 (Япония).

Объектами исследований являются ТНО - гудроны ПНХЗ и ТОО «АБ 1». В качестве модификаторов битумов и битумного сырья использованы резиновая крошка ТОО «Q-Recycling» и нанокремнезем.

Предметом исследований являются процессы окисления гудронов с добавкой резиновой крошки, модифицирования битума функционализированным нанокремнеземом.

Основные положения, выносимые на защиту:

- окисление гудрона ПНХЗ при 260 °С в течение 3 ч с добавкой 10 мас.% резиновой крошки размерами частиц до 0,6 мм позволяет получить РБВ марки 90/130 с повышенными значениями растяжимости (80-100 см), при этом время окисления гудрона сокращается 2-2,5 раза, кривые модулей упругостей и потерь смещаются на 5 и 20 °С;

- предварительное перемешивание гудрона ТОО «АБ 1» при 180°С с 2 мас.% резиновой крошкой в течение 0,5 ч, окисление при 260 °С в течение 2 ч и последующее перемешивание с 8 мас.% резиновой крошкой в течение 0,5 ч позволяет получить РБВ марки 60/90 с повышенными значениями эластичности (60°С) и низким значением температуры хрупкости (-23°С), при этом время получения РБВ сокращается 2,5 раза;

- РБВ, полученные окислением гудрона ТОО «АБ 1» с модифицированием резиновой крошкой обладают высокими значениями комплексного модуля сдвига и низкими значениями фазового угла после

кратко- и долговременного старения, повышенными значениями параметров устойчивости к колееобразованию и усталости, жесткости и скорости релаксации, что показывает их более высокую устойчивость к пластическим деформациям, усталостному трещинообразованию и низкотемпературному (до $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$) растрескиванию;

- продукты окисления гудрона с добавкой резиновой крошкой характеризуются повышенным содержанием ароматических углеводородов, атомов Н в составе олефиновых групп и связанных в α -положении с ароматическими и карбонильными атомами углерода, гетероатомами, четвертичных атомов С и пониженным содержанием парафинов и циклопарафинов, атомов С метильных групп, связанные с метиленовой и метиновой группой или ароматическим кольцом;

- модифицирование битума PG 50/70 1 мас.% частицами кремнезема, функционализированными аминными и алкильными группами $\text{C}_{14}\text{N@SNP-3}$ приводит к смещению кривых модуля упругости на $7-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, что подтверждает улучшение вязкоупругих свойств битума.

Основные результаты исследования:

1. Проведено окисление гудрона ПНХЗ при $240-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2-3 ч с добавкой 1-10 мас.% резиновой крошки. Повышение температуры окисления привело к снижению пенетрации, увеличению температуры размягчения и растяжимости продуктов окисления. С увеличением содержания крошки до 7-10 мас.% физико-механические показатели РБВ повышаются. Для получения РБВ марки 90/130 оптимальными условиями являются: $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч, 10 мас. % резиновой крошки. Добавка резиновой крошки привела к смещению кривых модулей упругости и потерь в область положительных температур, что способствует об их устойчивости к деформационным воздействиям.
2. Проведено окисление гудрона ТОО «АБ 1» при $240-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ при разных технологических режимах (время 2-7 ч, перемешивание до и после окисления) и модифицирования 5-15 мас. % резиновой крошки размерами 0,6-1,0 мм и менее 0,6 мм. Предварительное перемешивание сырья с модификатором при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 0,5-1 ч привело к резкому снижению пенетрации и повышению температуры размягчения продуктов окисления. Перемешивание гудрона ТОО «АБ 1» с 2 мас. % резиновой крошкой при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 0,5 ч, окисление при $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, последующее перемешивание продукта с 8 мас. % резиновой крошкой в течение 0,5 ч позволило получить РБВ марки 60/90 с повышенным значением эластичности ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низким значением температуры хрупкости ($-23\text{ }^{\circ}\text{C}$).
3. Продукт окисления гудрона ТОО «АБ 1», модифицированного резиновой крошкой обладает повышенными значениями комплексного модуля сдвига, низкими значениями фазового угла, высокими значениями параметров колееобразования и усталости после кратко- и долговременного старения, что подтверждает о жесткости и устойчивости к пластическим деформациям и усталостному трещинообразованию битумов.

4. По результатам хроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием и ИК-спектроскопического анализа продукты окисления гудрона ТОО «АБ 1» с добавкой резиновой крошкой характеризуются повышенным содержанием ароматических углеводородов и пониженным содержанием алканов и циклоалканов. ЯМР-спектроскопический анализ образцов показал увеличение содержания атомов Н олефиновых групп и в α положении к ароматическим и карбонильным углеродам, гетероатомам, снижение количества атомов С метильных групп, связанных с метиленовой, метиновой группами или ароматическим кольцом и увеличение количества четвертичных алифатических атомов С. Эти данные свидетельствует об уменьшении содержания масел и увеличении содержания смол и асфальтенов, которые состоят из конденсированных ароматических структур.
5. Модифицирование битума PG 50/70 1 мас.% частицами кремнезема, функционализированными аминными и алкильными группами C₁₄N@SNP-3 привело к смещению кривых модуля упругости в область повышенных температур на 7-8 °С, что подтверждает улучшение вязкоупругих свойств битума.
6. На основе РБВ, полученных окислением гудрона ТОО «АБ 1», модифицированного резиновой крошкой приготовлено 123 т опытной партии асфальтобетонной смеси типа Б и уложен опытно-экспериментальный участок дороги шириной 12 м, протяженностью 80 м на дороге г. Алматы по ул. Бурундайская, 53 (в сторону ул. Кусаинулы). Получены акты выпуска опытной партии и укладки асфальтобетонной смеси с использованием окисленного битума, модифицированного резиновой крошкой. Подготовлены рекомендации на технологию производства окисленных модифицированных битумов.

Обоснование новизны и важности полученных результатов:

- разработан новый способ получения окисленных модифицированных битумов окислением гудронов ПНХЗ и ТОО «АБ 1» с добавкой резиновой крошки;
- установлены оптимальные режимы процессов окисления гудронов с предварительным и последующим перемешиванием с резиновой крошкой для получения РБВ по физико-механическим показателям, соответствующим требованиям СТ РК 2028-2010;
- впервые установлены вязкоупругие и механические характеристики продуктов окисления гудронов с добавкой резиновой крошки для определения устойчивости к деформациям и разрушениям;
- установлено изменение углеводородного состава гудрона после окисления с добавкой резиновой крошки для объяснения ее влияния на свойства получаемых битумов;
- впервые установлено влияние частиц кремнезема, модифицированного аминными и алкильными группами на вязкоупругие характеристики битума;
- проведено опытно-промышленное испытание РБВ и асфальтобетонной смеси на их основе с укладкой участка дорожного покрытия.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей изменения физико-механических характеристик битумов, полученных окислением гудрона при предварительном перемешивании с резиновой крошкой. Практическая значимость исследований заключается в улучшении физико-механических характеристик нефтяных битумов путем модифицирования и окисления битумного сырья.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Работа выполнена в рамках темы «Разработка и внедрение технологии производства окисленных модифицированных битумов» НТП «Работы по управлению дорожной деятельностью в части совершенствования нормативно-технической базы», финансируемой РГП на ПВХ «Национальный центр качества дорожных активов» МИИР РК. Договор №190540022580/210848/00 от 6 мая 2021 года.

Публикации. Опубликовано 13 публикаций, из них 3 статьи в международных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 3 статьи в республиканских журналах из Перечня рекомендованных изданий, получен 1 патент на способ получения битумного вяжущего, 5 докладов в материалах конференций.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикаций:

- 1.Статья «Aging Process Effects on the Characteristics of Vacuum Residue Oxidation Products with the Addition of Crumb Rubber» в журнале «Molecules»: подготовка обзора и анализ данных, получение и обработка результатов.
- 2.Статья «Functionalization and Modification of Bitumen by Silica Nanoparticles» в журнале «Applied Sciences»: подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов в университете Калабрия.
- 3.Статья «Oxidation of Vacuum Residue with the Addition of Crumb Rubber» в журнале «Eurasian Chemico-Technological Journal»: получение и обсуждение экспериментальных данных, подготовка обзора литературных данных.
- 4.Статья «Окисление тяжелых нефтяных остатков в присутствии катализаторов и модификаторов» в журнале «Горение и Плазмохимия»: подготовка обзора и анализ литературных источников.
- 5.Статья «Функционализация и модифицирование битума частицами кремнезема» в журнале «Промышленность Казахстана»: подготовка обзора и анализ литературных источников.
- 6.Статья «Улучшение физико-механических характеристик битумов и асфальтобетонных смесей модифицированием резиновой крошкой» в журнале «Вестник ВКТУ»: получение и обсуждение экспериментальных данных.
7. Патент на «Способ получения битумного вяжущего» поиск и анализ аналогов и прототипа, получение экспериментальных данных.
8. Материалы докладов научных конференций и симпозиумов: описание и представление экспериментальных данных и результатов анализов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и приложений. Работа изложена на 160 страницах, содержит 18 таблиц, 59 рисунков и 3 приложений. Список использованных источников включает 122 наименований.