

УДК 665.65

А. О. Шрубок, Е. И. Грушова

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СМОЛ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ
К НЕФТЯНОМУ ГУДРОНУ НА СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ
ОКИСЛЕННОГО НЕФТЕБИТУМА**

В статье приведены данные по исследованию структурно-группового состава окисленных битумов, полученных окислением нефтяного гудрона в присутствии смол пиролиза горючих ископаемых. На основании группового состава окисленных битумов проанализированы структурные характеристики нефтебитумов как нефтяных дисперсных систем. Установлен характер влияния смол пиролиза горючих ископаемых на структурную организацию окисленных битумов. Показано, что структура получаемого нефтебитума зависит от природы и количества введенного модификатора. Установлена взаимосвязь между эксплуатационными и структурными характеристиками окисленных битумов. На основе анализа ИК-спектров нефтебитумов показано, что битумы, полученные окислением нефтяного гудрона в присутствии смол пиролиза бурых углей, характеризуются большей степенью замещенности и разветвленности парафиновых групп, что будет положительно влиять на адгезионные свойства готового битума.

Ключевые слова: нефтяной гудрон, модификатор, смолы пиролиза горючих ископаемых, окисление, окисленный битум, структурно-групповой состав, дисперсная система.

A. O. Shrubok, E. I. Grushova

Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF ADDITIVES OF PYROLYSIS RESINS OF FOSSIL FUELS
TO TAR ON STRUCTURAL GROUP COMPOSITION OXIDIZED BITUMEN**

The article presents data on the study of the structural-group composition of oxidized bitumens obtained by tar oxidation with additives of pyrolysis resins of fossil fuels. Based on the group composition of oxidized bitumens, the structural characteristics of bitumens were analyzed as petroleum dispersed systems. The character of the effect of pyrolysis resins of fossil fuels on the structural organization of oxidized bitumens has been established. It is shown that the structure of oxidized bitumen depends on the nature and amount of the modifier. The relationship between the operational and structural characteristics of oxidized bitumens has been established. Based on the analysis of IR-spectra and spectral coefficients, it was shown that bitumens obtained by tar oxidation in the presence of brown coal pyrolysis resin are characterized by a greater degree of substitution and branching of paraffin groups and it will positively influence on the bitumen adhesive properties.

Key words: tar, modifier, pyrolysis resins of fossil fuels, oxidation, oxidized bitumen, structural-group composition, dispersed system.

Введение. Интенсификация технологии производства окисленных битумов может осуществляться по двум основным направлениям. Это модернизация технологического оборудования [1], варьирование технологических параметров [2] и воздействие на дисперсную систему сырья различными методами [3, 4].

Предлагаемые современные аппараты для совершенствования процесса окисления являются дорогостоящими и сложными в обслуживании, поэтому наибольший интерес представляет второе направление интенсификации, поскольку при его реализации можно влиять на процесс получения окисленных битумов без существенных затрат на технологическое оформление процесса и варьировать в широких пределах значения качественных показателей товарных нефтепродуктов.

Основными факторами, влияющими на качественные показатели получаемых окислен-

ных битумов, являются групповой состав исходного сырья и технологические параметры проведения процесса окисления. Изменяя физико-химические свойства исходного сырья (вязкость, групповой и фракционный состав), можно получать окисленные битумы разных составов, поэтому изменение качественных характеристик окисленных битумов за счет модификации исходного сырья представляет наибольший интерес. Модификатор, вводимый в нефтяную дисперсную систему, изменяет или свойства дисперсионной среды (за счет растворения или адсорбции компонентов дисперсионной среды), или содержание, состав и свойства дисперсной фазы. Пиролизные смолы, углеродсодержащие продукты по своему химическому составу близки к компонентам нефтяной системы: смолы – к дисперсионной среде, а компоненты с высоким содержанием углерода – к дисперсной фазе.

Введение таких модификаторов в сырье процесса окисления позволит воздействовать на скорость протекания процесса и качественные характеристики получаемых продуктов.

В связи с вышеизложенным цель данной работы заключалась в установлении взаимосвязи между структурно-групповым составом и физико-химическими свойствами битумов, полученных окислением нефтяного гудрона в присутствии модификаторов – смол пиролиза горючих ископаемых. Для реализации поставленной цели были обозначены следующие задачи:

1) определить влияние концентрации и природы смол пиролиза горючих ископаемых на процесс окисления гудрона;

2) установить особенности структурообразования окисленных битумов, полученных из гудрона, содержащего смолы пиролиза горючих ископаемых;

3) установить влияние смол пиролиза горючих ископаемых на структурно-групповой состав и эксплуатационные свойства окисленных битумов.

Основная часть. Объектами исследования служили нефтяные дисперсные системы (гудрон производства ОАО «Нафтан», окисленные битумы) и смолы пиролиза горючих ископаемых.

Основные свойства смол пиролиза горючих ископаемых, используемых в качестве модификаторов к нефтяному гудрону, представлены в табл. 1.

Введение смол пиролиза в нефтяной гудрон в количестве 0,5–5,0 мас. % осуществляли диспергированием при температуре 70°C. Окисление модифицированного нефтяного гудрона проводили в барботажном реакторе при температуре (245 ± 2)°C, удельном расходе воздуха

1,0 дм³/(мин · кг сырья), продолжительности окисления до 8 ч с отбором проб через каждые 2 ч.

Испытания полученных промежуточных продуктов окисления и окисленных битумов выполняли в соответствии с требованиями действующего стандарта СТБ EN 12591–2010 «Битумы дорожные. Технические требования и методы испытаний».

Ранее в работах [5, 6] было показано, что разностороннее действие смол пиролиза горючих ископаемых на кинетику процесса обусловлено химической природой смолы. Было установлено, что использование в качестве модификаторов гудрона смол пиролиза бурых углей с высоким содержанием фенольных соединений (более 5 мас. %) приводит к снижению скорости процесса окисления с возрастанием количества введенного модификатора, а смолы пиролиза горючих сланцев, характеризующиеся низким содержанием фенольных соединений, – к возрастанию скорости (табл. 1).

Методом Маркуссона [7] из состава окисленных битумов выделяли его основные компоненты – асфальтены, карбены и карбоиды (суммарно), масла и смолы. Выход указанных структурных групп, содержащихся в окисленных битумах, представлен на рис. 1.

Введение в нефтяной гудрон смол пиролиза бурых углей Житковичского месторождения (СБУ-2) и горючих сланцев (СГС), смолы пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев (ССБГ) влияет на содержание масел, смол и асфальтенов в окисленных битумах. При этом в ряде случаев содержание смол уменьшается более чем в 2 раза, что может отрицательно повлиять на термопластичные свойства нефтяных битумов.

Таблица 1

Характеристика смол пиролиза горючих ископаемых

| Показатель | Смола пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения (СБУ-1) | Смола пиролиза бурых углей Житковичского месторождения (СБУ-2) | Смола пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения (СГС) | Смола пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев (ССБГ) |
|--|--|--|---|---|
| Относительная плотность ρ_{20}^{20} | 0,9412 | 0,9529 | 0,8964 | 0,9061 |
| Содержание не растворяющихся в толуоле веществ, мас. % | 0,095 | 0,13 | 0,08 | 0,05 |
| Зольность пека, мас. % | 1,1 | 0,03 | 0,03 | 0,04 |
| Температура начала кипения (н. к.), °C | 75 | 78 | 66 | 73 |
| Фракционный состав, мас. %: | | | | |
| – легкая (н. к. – 180°C) | 4,1 | 39,4 | 13,2 | 22,1 |
| – фенольная (180–200°C) | 2,2 | – | 5,1 | 5,7 |
| – нафталиновая (200–227°C) | 4,6 | – | 3,6 | 3,2 |
| – поглотительная (227–270°C) | 9,8 | 9,1 | 16,4 | 13,4 |
| – антраценовая (270–360°C) | 38,6 | 19,3 | 21,0 | 20,9 |
| – пек | 37,6 | 26,2 | 39,9 | 33,9 |
| Содержание фенолов, мас. % | 7,03 | 5,2 | 3,7 | 5,7 |

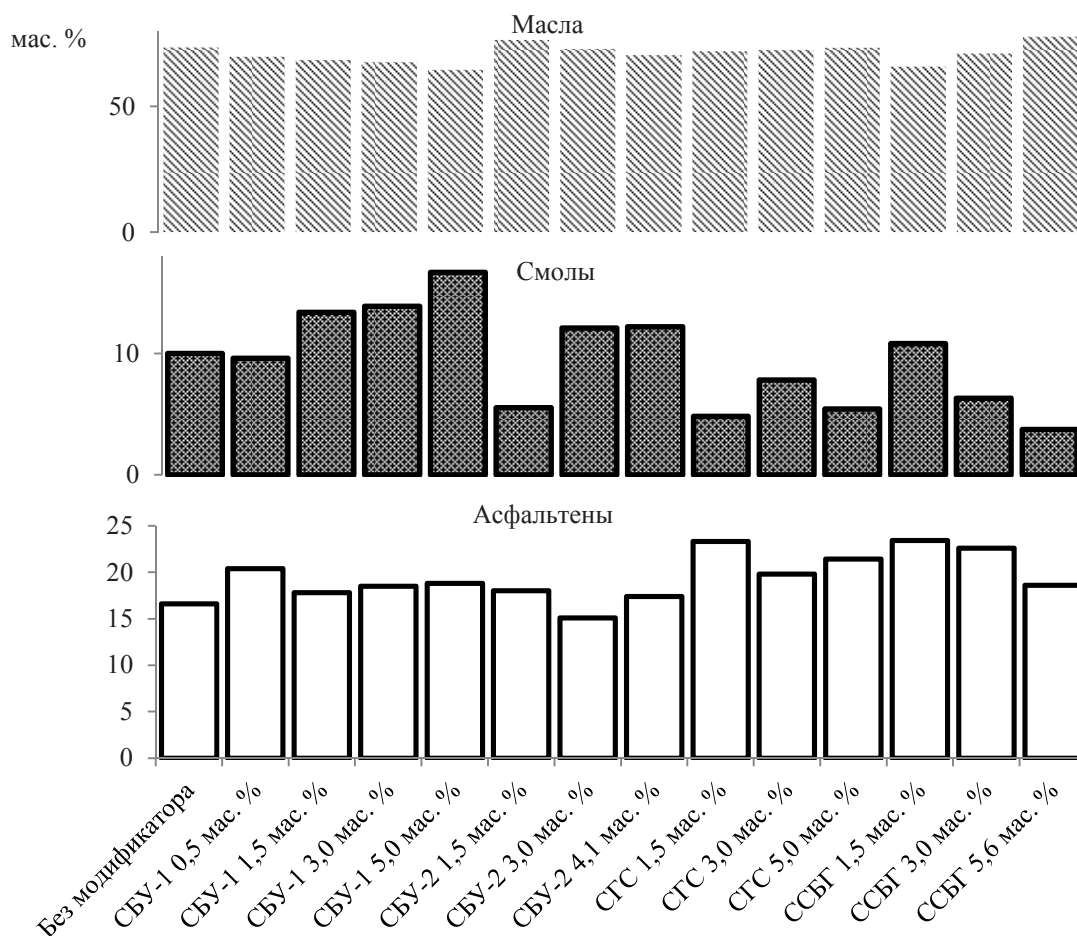


Рис. 1. Групповой состав окисленных битумов

На основании группового состава окисленных битумов были проанализированы структурные характеристики нефтебитумов как нефтяных дисперсных систем [8].

В табл. 2 приведены данные о структуре дисперсных систем окисленных битумов, полученных из гудрона, содержащего модифицирующие добавки.

Таблица 2

Состав нефтяной дисперсной системы окисленных битумов

| Модификатор | М / ССЕ | Яд | Со / Яд |
|--------------------|---------|------|---------|
| – | 0,73 | 0,17 | 0,60 |
| СБУ-1 (0,5 мас. %) | 0,70 | 0,20 | 0,47 |
| СБУ-1 (1,5 мас. %) | 0,69 | 0,18 | 0,75 |
| СБУ-1 (3,0 мас. %) | 0,68 | 0,19 | 0,75 |
| СБУ-1 (5,0 мас. %) | 0,65 | 0,19 | 0,89 |
| СБУ-2 (1,5 мас. %) | 0,77 | 0,18 | 0,31 |
| СБУ-2 (3,0 мас. %) | 0,73 | 0,15 | 0,80 |
| СБУ-2 (4,1 мас. %) | 0,70 | 0,17 | 0,70 |
| СГС (1,5 мас. %) | 0,72 | 0,23 | 0,21 |
| СГС (3,0 мас. %) | 0,72 | 0,20 | 0,39 |
| СГС (5,0 мас. %) | 0,73 | 0,21 | 0,25 |
| ССБГ (1,5 мас. %) | 0,66 | 0,23 | 0,46 |
| ССБГ (3,0 мас. %) | 0,71 | 0,23 | 0,28 |
| ССБГ (5,6 мас. %) | 0,78 | 0,19 | 0,20 |

На основе существующих представлений сложная структурная единица (ССЕ) нефтяной дисперсной системы в основном состоит из ядра и сольватной оболочки. Введение в нефтяной гудрон смол пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения (СБУ-1) приводит к снижению соотношения дисперсионной среды по отношению к ССЕ (М / ССЕ), увеличению доли ядра в ССЕ и отношения сольватно-адсорбционной оболочки к ядру ССЕ (Со / Яд). Аналогичные зависимости имеют место при использовании в качестве модификатора смол пиролиза бурых углей Житковичского месторождения (СБУ-2) и смолы пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев (ССБГ).

Введение смол пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения (СГС) практически не изменяет соотношение дисперсионной среды по отношению к ССЕ (М / ССЕ), увеличивает долю ядра в ССЕ и снижает отношение сольватно-адсорбционной оболочки к ядру ССЕ за счет возрастания доли дисперсной фазы в нефтяной дисперсной системе.

Введение смолы пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев (ССБГ) интенсифицирует переход смол в асфальтены (рис. 1), в результате увеличивается доля ядра в нефтяной дисперсной системе.

Для оценки структурного типа полученных нефтебитумов рассчитывали отношение дисперсной фазы (ДФ) к дисперсионной среде (ДСр) как отношение количества асфальтенов к сумме масел и смол [9]. Характер изменения отношения ДФ к ДСр окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья, в зависимости от количества введенного в нефтяной гудрон модификатора представлен на рис. 2.

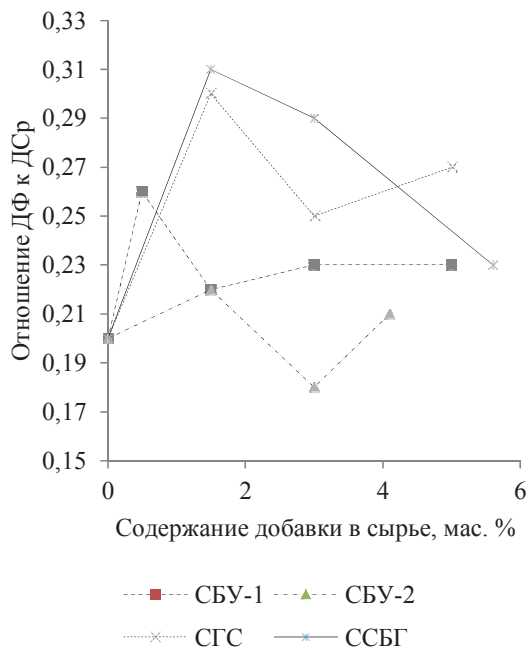


Рис. 2. Влияние количества модификатора в нефтяном сырье на структуру окисленного битума

С увеличением количества модификатора в нефтяном гудроне отношение ДФ к ДСр окисленных битумов изменяется нелинейно: до определенных концентраций возрастает, а затем снижается. Наблюдаемый эффект свидетельствует о перестройке структуры окисленного битума. Показано, что введение смол пиролиза горючих сланцев и смолы пиролиза смеси бурых углей и горючих сланцев в количестве 3 мас. % вызывает перестройку структуры нефтебитума из типа «золь-гель» (отношение ДФ к ДСр от 0,26–0,30) к типу «гель» (отношение ДФ к ДСр более 0,32) [9]. Дальнейшее увеличение содержания указанных смол пиролиза в нефтяном сырье приводит к перераспределению смол и масел, входящих в состав как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды, в объеме нефтяной дисперсной системы и как результат к снижению отношения ДФ к ДСр, что может положительно повлиять на пластичные свойства получаемых окисленных битумов.

Химические превращения нефтяного сырья в присутствии смол пиролиза в процессе окисления подтверждают результаты анализа ИК-спектров

окисленных битумов. Согласно приведенным в табл. 3 спектральным коэффициентам, в усредненной молекуле битума, полученном из гудрона, содержащего смолы пиролиза бурых углей, увеличивается содержание CH_3 -групп, что обусловлено образованием полизамещенных ароматических углеводородов и углеводородов с разветвленными парафиновыми группами. В соответствии с полученными данными окисление гудрона в присутствии смол пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения обеспечивает увеличение содержания в усредненной макромолекуле битума ароматических структур и S-содержащих фрагментов.

Таблица 3
Спектральные коэффициенты окисленных битумов

| Модификатор | D_x / D_{1600} | | | | D_{1462} / D_{720} |
|-----------------------------------|------------------|------------|------------|-------------------------------|----------------------|
| | D_{2900} | D_{1462} | D_{1032} | $D_{860} + D_{813} + D_{745}$ | |
| — | 1,2 | 1,2 | 1,0 | 2,9 | 1,2 |
| 1,5 мас. % СБУ-1 | 1,4 | 1,3 | 0,9 | 3,4 | 1,6 |
| 1,5 мас. % СБУ-1 (после старения) | 1,7 | 1,4 | 0,9 | 2,7 | 1,8 |

Наблюдаемый характер изменения структурных фрагментов свидетельствует о том, что окисление нефтяного гудрона в присутствии смолы пиролиза бурых углей может положительно повлиять на адгезионные свойства окисленных битумов к минеральным наполнителям.

На рис. 3 показана взаимосвязь между эксплуатационными характеристиками и структурно-групповым составом (соотношение компонентов нефтяной дисперсной системы) окисленных битумов, полученных из гудрона в присутствии смол пиролиза, характеризующим его структурную организацию. Так, в случае использования смол пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения (рис. 3, а) и смол пиролиза горючих сланцев (рис. 3, в) в качестве модификаторов гудрона наблюдается увеличение температуры размягчения и снижение пенетрации при возрастании доли ДФ в нефтяной дисперсной системе, т. е. ухудшение пластичных свойств окисленных битумов.

В случае же введения бурых углей Житковичского месторождения (рис. 3, б) отмечается повышение температуры размягчения при незначительном изменении пенетрации с увеличением отношения ДФ к ДСр. Это свидетельствует о формировании пространственной сетки в дисперсной системе и образовании связанно-структурированной дисперсной системы.

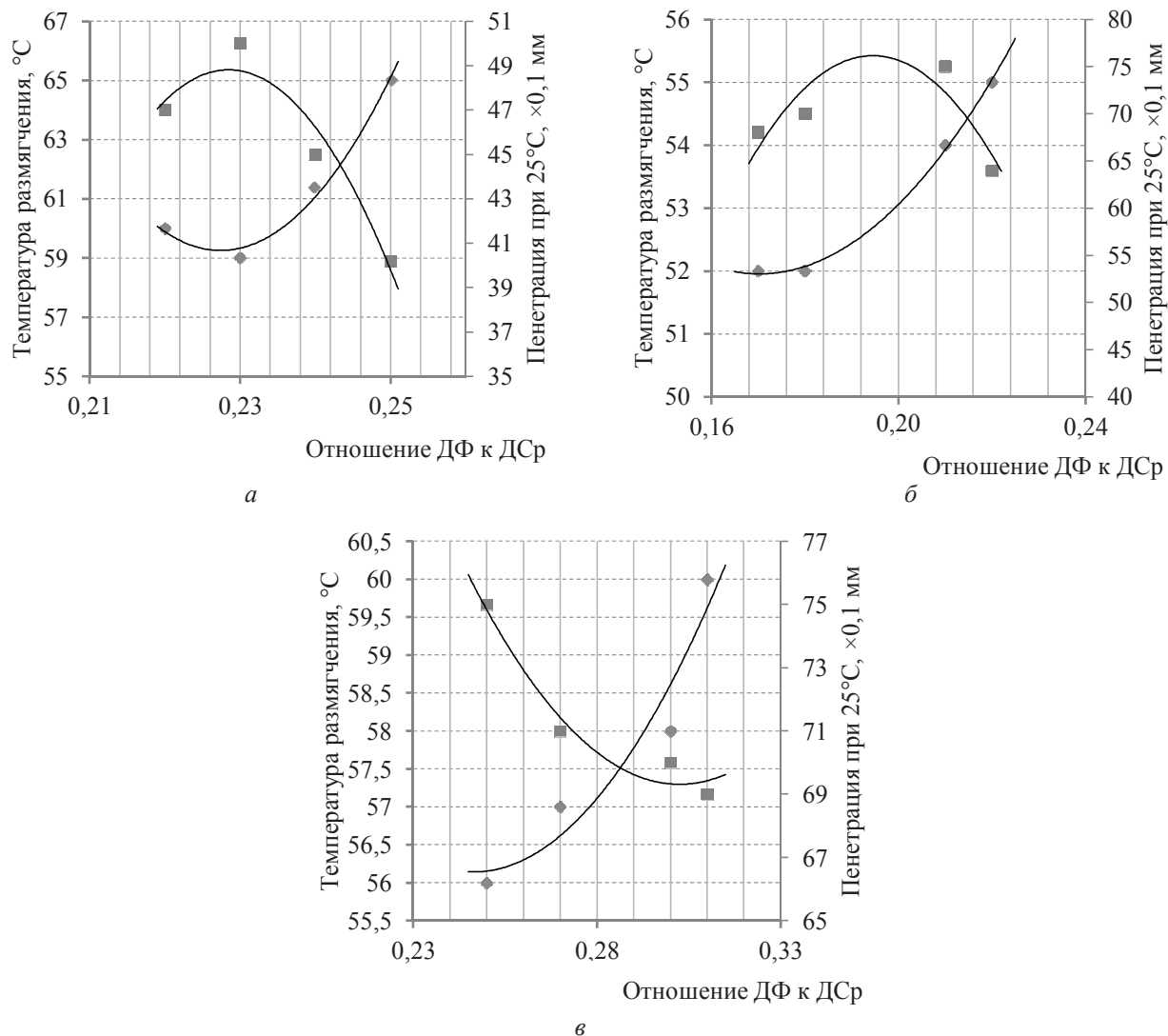


Рис. 3. Взаимосвязь эксплуатационных и структурных характеристик окисленных битумов, полученных из гудрона в присутствии:
а – СБУ-1; б – СБУ-2; в – СГС

Заключение. Таким образом, на основе стандартных и современных методов испытаний нефтепродуктов исследован структурно-групповой состав окисленных битумов, полученных из гудрона, содержащего модифицирующие добавки. Установлен характер влияния смол пиролиза горючих ископаемых на структурную организацию нефтяной дисперсной системы окисленных битумов, зависящий от природы и количества вве-

денного модификатора. Выявлена взаимосвязь между эксплуатационными и структурными характеристиками окисленных битумов. Битумы, полученные окислением нефтяного гудрона в присутствии смол пиролиза бурых углей, характеризуются большей степенью замещенности и разветвленности парафиновых групп, что будет способствовать их адгезии на поверхности минеральных наполнителей [3].

Литература

1. Грудников И. Б., Ипполитов Е. В., Грудникова Ю. И. Технология производства битумов. От инженерного искусства к науке // Химия и технология топлив и масел. 2004. № 6. С. 16–22.
2. Мурашкина А. В., Мещерякова Е. А., Лихтерова Н. М. Влияние технологических параметров процесса окисления гудронов на показатели качества битумов // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5, № 4. С. 63–69.
3. Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
4. Шрубок А. О., Грушова Е. И., Нестерова С. В. Окисленные битумы из модифицированного сырья // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 92–95.

5. Шрубок А. О., Грушова Е. И. Влияние модифицирующей добавки на процесс получения окисленного битума // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 5. С. 383–389.
6. Окисленные битумы из гудрона, модифицированного смолами пиролиза / А. О. Шрубок [и др.] // Технология орган. в-в: тезисы 78-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. Минск, 2014. С. 38.
7. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гос. ТЕХИздат, 1962. 888 с.
8. Шрубок А. О. Модификаторы сырья процесса окисления на основе жидких продуктов пиролиза // Вопросы химии и химической технологии. 2013. № 3. С. 149–151.
9. Колбановская А. С., Михайлова В. В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 284 с.

References

1. Grudnikov I. B., Ippolitov E. V., Grudnikova Yu. I. Technology of bitumen production. From engineering to science. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oil], 2004, no. 6, pp. 16–22 (In Russian).
2. Murashkina A. V., Meshcheryakova E. A., Likhterova N. M. Influence of technological parameters of tar oxidation process on bitumen quality indicators. *Vestnik MITKhT* [Herald of MITHT], 2010, vol. 5, no. 4, pp. 63–69 (In Russian).
3. Syunyaev Z. I., Syunyaev R. Z., Safieva R. Z. *Neftyanyye dispersnyye sistemy* [Oil dispersed systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 226 p.
4. Shrubok A. O., Grushova E. I., Nesterova S. V. Oxidized bitumen from modified raw materials. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2012, no. 4: Chemistry, organic substances technology and biotechnology, pp. 92–95 (In Russian).
5. Shrubok A. O., Grushova E. I. Effect of a modifying additive on the blown-asphalt manufacture process. *Neftekhimiya* [Petroleum chemistry], 2012, vol. 52, no. 5, pp. 383–389 (In Russian).
6. Shrubok A. O., Grushova E. I., Pas'kova A. N., Krayko V. M., Dudarchik V. M., Yurkevich A. Yu. Oxidized bitumen from tar modified with pyrolysis resins. *Tekhnologiya organ. v-v: tezisy 78-y nauch.-tekhn. konf. professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov* [Technology of organic substances: the theses of the 78th scientific-technical. conf. prof.-taught., scientific employees and post-graduate students]. Minsk, 2014, p. 38 (In Russian).
7. Rybak B. M. *Analiz nefti i nefteproduktov* [Analysis of oil and oil products], Moscow, Gos. Tekhizdat Publ., 1962. 888 p.
8. Shrubok A. O. Modifiers of raw materials of oxidation process based on liquid pyrolysis products. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2013, no. 3, pp. 149–151 (In Russian).
9. Kolbanovskaya A. S., Mikhaylov V. V. *Dorozhnyye bitумы* [Road bitumen]. Moscow, Transport Publ., 1973. 284 p.

Информация об авторах

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rala@tut.by

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Information about the authors

Shrubok Aleksandra Olegovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rala@tut.by

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Поступила 26.04.2017