

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 665.637.88

ШРУБОК
Александра Олеговна

**ОКИСЛЕННЫЕ БИТУМЫ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ГУДРОНА**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

Минск, 2016

Научная работа выполнена в учреждении образования
«Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель **Грушова Евгения Ивановна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Наумова Галина Васильевна**, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории экотехнологий государственного научного учреждения «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси»;

Ткачев Сергей Михайлович, кандидат технических наук, доцент, начальник аналитического отдела ОАО «Нафтан»

Оппонирующая организация Государственное научное учреждение «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «15» ноября 2016 года в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.23.01 при государственном научном учреждении «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси».

Адрес: 220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10, e-mail: nature@ecology.basnet.by, тел. 267-41-40, факс 267-24-13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного научного учреждения «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси».

Автореферат разослан «12» октября 2016 года.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат технических наук



С. И. Коврик

ВВЕДЕНИЕ

Повышение технического уровня современных транспортных средств, рост дорожных сетей в районах с резкими колебаниями температур обуславливает необходимость увеличения объема производства дорожных битумов и улучшения их эксплуатационных характеристик. Однако внедрение на нефтеперерабатывающих предприятиях процессов, направленных на углубление переработки нефти, приводит к резкому ухудшению группового состава нефтяных остатков, используемых в качестве сырья для процессов получения дорожных вяжущих. Наиболее целесообразным с технологической и экономической точек зрения способом решения этой проблемы является использование реагентов-модификаторов для регулирования структуры и группового состава нефтяных дисперсных систем (НДС), в частности нефтяных гудронов, используемых для получения окисленных битумов. Применение модификаторов не требует изменений в промышленных процессах, так как аппаратное оформление процесса остается практически неизменным, расход модификатора мал, а пределы варьирования свойств окисленных битумов могут быть весьма значительными. В Республике Беларусь технология получения окисленного битума из модифицированного гудрона пока не нашла применения, что обусловлено относительно высокой стоимостью известных реагентов и отсутствием их производства на территории республики.

В связи с вышеизложенным, исследование процессов окисления гудрона и свойств окисленных битумов из модифицированного сырья, поиск и разработка модификаторов для нефтяных остатков из доступного отечественного сырья являются актуальными и представляют интерес с научной и практической точек зрения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Диссертационная работа выполнена в одном из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг. (п. 2.1. Направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей «структура–свойства», супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров; постановление Совета Министров Республики Беларусь № 585 от 19.04.2010) на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов УО «Белорусский государственный технологический университет» в

рамках следующих государственных программ: ГБ 26–151 «Разработка эффективных методов переработки побочных и остаточных нефтепродуктов нефтеперерабатывающих заводов Республики Беларусь в ценное сырье основного органического и нефтехимического синтеза» (ГР №20064106, 2006–2010 гг.), по заданию ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси» БС 10–412 «Анализ и исследование свойств жидких продуктов пиролиза бурых углей» (ГР № 20102468, 2010 г.), ГБ 11–115 «Создание прогрессивных технологий получения конкурентоспособных изделий из модифицированных промышленных термопластов и эластомеров; рециклинга полимеров; жидкого топлива и сырья для нефтехимии на основе нефтяных остатков» (ГР № 20111566, 2011–2013 гг.), государственной программы научных исследований «Природно-ресурсный потенциал 2011–2015 гг.», задание 1.12 «Теоретическое и экспериментальное обоснование технологий регулирования физико-химических, тепломассообменных и физико-механических процессов при использовании и переработке твердых горючих ископаемых» по договору БС 12–422 «Химический анализ жидких продуктов пиролиза бурых углей и горючих сланцев» (ГР № 20122449, 2012 г.), в соответствии с грантом Министерства образования Республики Беларусь ГБ 29–032 «Исследование влияния структурообразования в нефтяных дисперсных системах на качество получаемых из них битумов» (ГР №20090761, 2009 г.), грантом Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Х12М–051 «Разработка модификаторов коллоидной структуры нефтяных дисперсных систем производства битумных материалов» (ГР №20122075, 2012–2014 гг.), ГБ 14–169 «Разработка аддитивов для модификации структуры асфальтенов – полимерной основы нефтебитумов» (ГР №20141327, 2014–2015 гг.).

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – разработка способов получения битумов с заданными характеристиками для дорожного строительства на основе интенсификации процесса окисления нефтяных гудронов добавками модификаторов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить критерии выбора модификаторов для процесса окисления гудрона;
- установить влияние концентрации и природы модификаторов нефтяного сырья на скорость окисления гудрона;
- установить особенности структурообразования окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья;
- получить зависимости реологических и физико-химических свойств окисленных битумов от природы и концентрации модификаторов;

– разработать способы получения окисленных битумов, позволяющие интенсифицировать процесс окисления гудрона и улучшить физико-химические и реологические свойства окисленных битумов за счет использования модификаторов.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являлись нефтяные дисперсные системы (гудрон, окисленные битумы) и вещества, используемые в качестве модификаторов нефтяных дисперсных систем (кобальтсодержащий шлам из реактора окисления циклогексана ОАО «Гродно Азот», соли металлов переменной валентности (железа, кобальта), жидкие продукты пиролиза бурых углей и горючих сланцев, тяжелая нефтяная пиролизная смола, углеродсодержащая добавка – алмазосодержащая шихта НПО «СИНТА»).

Предмет исследования – структура, реологические и физико-химические свойства нативных и модифицированных нефтяных дисперсных систем и продуктов их окисления.

Научная новизна. Впервые для регулирования скорости процесса окисления гудрона и структурно-группового состава окисленных битумов использованы кобальтсодержащий шлам, стеарат железа (III), смолы пиролиза бурых углей и горючих сланцев, пиролизная нефтяная смола, углеродсодержащая добавка.

Впервые установлено, что энергия активации вязкого течения мальтенов нефтяных систем (нефть, мазут, гудрон, битум) различной дисперсности составляет 9,9–12,8 кДж/моль.

Рассчитаны энергии активации вязкого течения окисленных битумов из модифицированных гудронов в связано-структурированном (100–210 кДж/моль) и свободно-структурированном состоянии (75–120 кДж/моль) в интервале температур 60–120°C.

Предложены новые модификаторы нефтяного гудрона (кобальтсодержащий шлам, смола пиролиза бурых углей), позволяющие интенсифицировать процесс окисления и улучшить качественные характеристики битумов (вязкость, пенетрацию, температуру размягчения и хрупкости) для дорожного строительства.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимости константы скорости окисления гудрона кислородом воздуха от концентрации модификаторов, позволяющие установить, что скорость окисления увеличивается в 1,2–4,0 раза при добавлении 0,005–0,010 мас. % (в пересчете на кобальт) кобальтсодержащего шлама или 0,05–5,00 мас. % стеарата железа, или 0,05–5,00 мас. % смол пиролиза горючих сланцев, или 0,05–5,00 мас. % тяжелой нефтяной смолы, или 0,06–0,22 мас. % углеродсодержащей добавки.

2. Оптимальные концентрации модификаторов (кобальтсодержащий шлам, смола пиролиза бурых углей, тяжелая нефтяная смола), которые при введении в нефтяной гудрон, обеспечивают получение битума с улучшенными физико-химическими свойствами (вязкость, пенетрация, температуры размягчения и хрупкости).

3. Параметры нефтяных дисперсных систем (нефть, мазут, гудрон, битум), включающие энергию активации вязкого течения дисперсионной среды (9,9–12,8 кДж/моль), эффективный радиус частиц дисперсной фазы (186–211 нм), соотношение дисперсной фазы к дисперсионной среде (1 : 1,5–3), позволяющие оценить устойчивость нефтяной системы.

4. Количественные характеристики фазовых состояний окисленных битумов (энергия активации вязкого течения) из модифицированного сырья в интервале температур 60–120°C, составляющие в связанно-структурированном и свободно-структурированном состоянии 100–210 и 75–120 кДж/моль соответственно.

5. Способы получения окисленных битумов из модифицированных гудронов, позволяющие:

– сократить продолжительность процесса окисления гудрона в 1,2–1,4 раза при введении 0,005–0,010 мас. % (в пересчете на кобальт) кобальтсодержащего шлама;

– улучшить эксплуатационные характеристики (пенетрацию, температуру размягчения и хрупкости, термоокислительную стабильность) при введении 1,0–5,0 мас. % смол пиролиза горючих ископаемых.

Личный вклад соискателя ученой степени. Соискатель ученой степени принимал участие в поиске, систематизации и анализе научно-технической литературы по теме диссертации, получении всех научных результатов. Совместно с научным руководителем, доктором технических наук, профессором Грушовой Е. И., соискатель участвовал в формулировке проблемы, постановке цели, выборе и разработке способов ее решения, планировании и проведении исследований, подготовке публикаций; интерпретировал экспериментальные данные и формулировал выводы.

Апробация результатов диссертации и информация об использовании ее результатов. Основные результаты проведенных научных исследований представлены и обсуждены на I Міжнародна (III Всеукраїнська) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2008 г.); XVII and XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, 2009 year, Moscow, 2013 year); IV Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2010 г.); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически без-

опасные технологии» (Минск, 2010 г.); Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии – ПИРХТ–2010» (Воронеж, 2010 г.); III, IV Международной научно-технической конференции «АИСТ–2011» и «АИСТ–2013» (Минск, 2011 г., 2013 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.); Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2011 г., 2015 г.); Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (Минск, 2011 г.); II Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014 г.); IV Всероссийской конференции по химической технологии «ХТ'12» (Москва, 2012 г.); Международной научно-технической конференции «Новейшие технологии в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2012 г.); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2012 г.); XIV Международной научно-технической конференции «Научоемкие химические технологии – 2012» (Тула, 2012 г.); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плёт, 2016 г.); III Международной научно-технической конференции «Прогресс в технологии переработки горючих ископаемых и химмотологии топливно-смазочных материалов» (Днепропетровск, 2013 г.); 60 и 61-й научно-технической конференции студентов и магистрантов (Минск, 2009, 2010 гг.); 75, 76, 77, 78 и 79-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ по итогам НИР (Минск, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015 гг.).

Результаты проведенных исследований внедрены в учебный процесс в виде дополнительного материала к лекционному курсу и лабораторному практикуму по дисциплине «Химия и технология переработки нефти и газа».

Опубликование результатов диссертации. Основные результаты диссертации изложены в 35 научных работах, из которых: 10 статей в научных изданиях Российской Федерации и Республики Беларусь (3,52 авторских листа), включенных в Перечень научных изданий, утвержденных ВАК; 8 статей в сборниках материалов международных и республиканских научных конференций; тезисы 15 докладов; 2 патента Республики Беларусь. Общий объем публикаций составляет 5,93 авторских листа.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 190 страниц, работа содержит 37 рисунков на 18 страницах, 32 таблицы на 17 страницах,

16 приложений. Библиографический список на 23 страницах включает 222 источников, 35 публикаций соискателя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

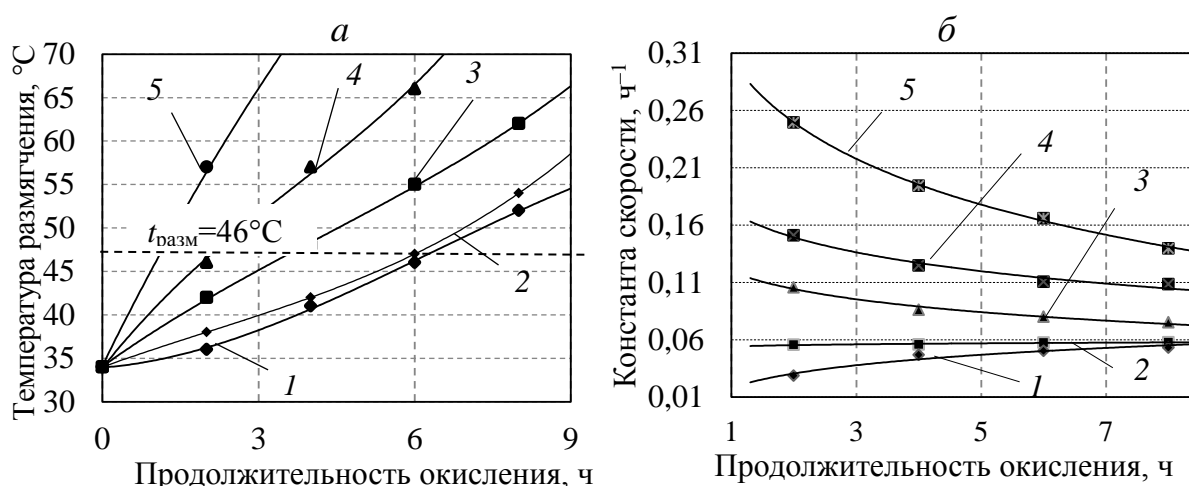
В первой главе рассмотрены физико-химические основы технологии получения окисленных битумов из модифицированного нефтяного гудрона. Проанализированы современные представления о структуре и свойствах НДС. Показано, что структура НДС предопределяет ее физико-химические свойства. На основе анализа литературных данных о структурных и физико-химических свойствах окисленных битумов предложен комплекс наиболее информативных характеристик, достаточный для оценки качества нефтяного битума. Рассмотрены особенности двух способов применения добавок в производстве окисленных битумов: модификация нефтяного сырья для процесса окисления и модификация готового битума, позволившие выявить положительные стороны первого способа. Предложено разделять добавки по способу их воздействия на НДС в процессе переработки на 2 группы: модификаторы, проявляющие свойства катализаторов в процессе окисления, и модификаторы, изменяющие соотношение дисперсная фаза (ДФ) : дисперсионная среда (ДСр). Для объективной оценки эффективности применения конкретного модификатора необходимо иметь четкие представления о механизме воздействия его как на НДС в условиях переработки, так и на эксплуатационные свойства готового битума. На основе анализа литературных данных сформулированы основные направления исследования.

Во второй главе представлены описания объектов и методологии исследования. Объектами исследования служили НДС (гудрон, продукты окисления гудрона – окисленные битумы) и модификаторы нефтяного сырья. В качестве модификаторов, проявляющих свойства катализаторов, исследованы соли металлов переменной валентности (стеарат железа (III), октоат кобальта, нафтенат кобальта) и отходы производства (ОАО «Гродно Азот»), содержащие в составе соли кобальта. При выборе модификаторов структуры НДС учитывали их сродство по групповому составу к смолам и маслам (ДСр) – смолы пиролиза бурых углей Лельчицкого и Житковичского месторождений, горючих сланцев Туровского месторождения, смеси бурых углей и горючих сланцев, тяжелая нефтяная смола, – и асфальтенам (ДФ) – алмазосодержащая шихта производства НПО «СИНТА», г. Минск. Оптимальная концентрация исследованных модификаторов, обусловленная технологическими и экономическими требованиями, не превышала 10 мас. %.

Анализ нефтяного сырья и окисленных битумов проводился по стандартным методикам (СТБ EN 12591–2010, ГОСТ 18180–72, ГОСТ 3900–85). Физико-химические свойства модификаторов определяли в соответствии с требованиями стандартов (ГОСТ 7847–73, ГОСТ 18995.2–73, ASTM D 2887, ГОСТ 28583–90). В работе использованы современные методы исследования (солювентно-адсорбционный метод, оптические методы исследования (фотоэлектроколориметр КФК-3, спектрофотометр СФ-26), вискозиметрия (капиллярный вискозиметр ВПЖ-2, ротационный вискозиметр Brookfield DV-II+IV Pro), ИК-спектроскопия (Фурье-спектрометр NexusESP ThermoNicolet), термогравиметрия (TGA/DSC-1/1600 HF MettlerToledo), электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV JEOL)). Экспериментальные данные обрабатывали статистически с привлечением современного программного обеспечения (Microsoft Excel, MathCad).

В третьей главе приведены результаты исследования влияния модификации гудронов на скорость его окисления (технологические параметры процесса: $t_{\text{окисл}} = 245^\circ\text{C}$, $Q_{\text{возд}}^{\text{н.у.}} = 1,0 \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{т})$). Изучены зависимости температуры размягчения битумов и константы скорости процесса от продолжительности окисления.

Модификаторы первой группы, содержащие соли металлов переменной валентности, в зависимости от концентрации в сырье по-разному влияют на процесс окисления. Установлено (рисунок 1), что при модифицировании гудрона стеаратом железа (III) скорость процесса окисления возрастает с увеличением концентрации модификатора в сырье. При введении в гудрон 1,5–5,0 мас. % стеарата железа (III) время окисления может быть сокращено в 1,3–4,0 раза.

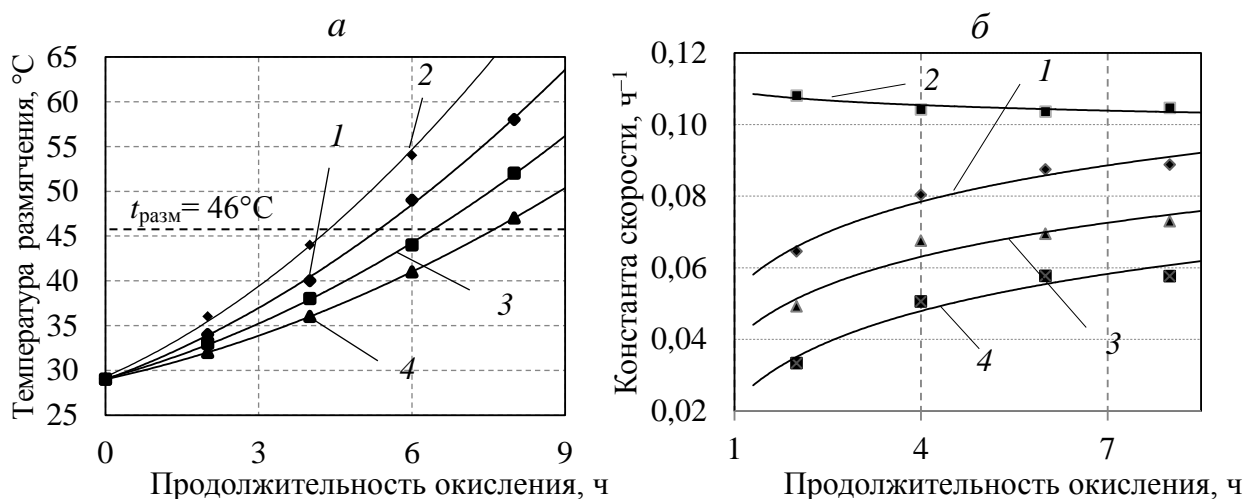


1, 2, 3, 4, 5 – окисленный битум из гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) в количестве 0; 0,5; 1,5; 3,0 и 5,0 мас. % соответственно

Рисунок 1. – Зависимость температуры размягчения окисленных битумов (а), полученных из гудрона, модифицированного стеаратом железа (III), и константы скорости (б) от продолжительности окисления

Действие на процесс окисления кобальтсодержащих модификаторов (нафтената кобальта, октоата кобальта и кобальтсодержащего шлама) неоднозначно: при малых концентрациях кобальта в нефтяном сырье модификаторы катализируют процесс окисления, а при больших – ингибируют. Введение в нефтяное сырье нафтената кобальта в количестве 0,005–0,090 мас. % или октоата кобальта в количестве 0,038–0,075 мас. % (здесь и далее концентрация указана в пересчете на кобальт) оказывает каталитическое действие на процесс окисления и позволяет сократить время окисления в 1,3 раза.

В случае использования кобальтсодержащего шлама максимальную каталитическую активность модификатор проявляет при содержании в сырье 0,005 мас. %, а при высоких концентрациях (свыше 0,01 мас. %) скорость процесса окисления снижается (рисунок 2).



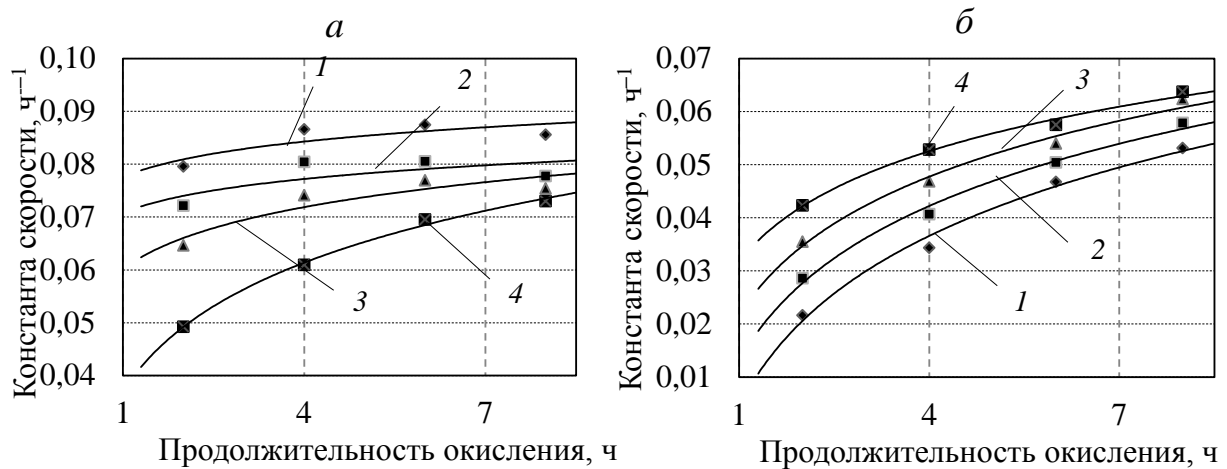
1, 2, 3, 4 – окисленный битум из гудрона, модифицированного кобальтсодержащим шламом в количестве 0; 0,005; 0,01 и 0,05 мас. % соответственно

Рисунок 2. – Зависимость температуры размягчения окисленных битумов (а), полученных из гудрона, модифицированного кобальтсодержащим шламом, и константы скорости (б) от продолжительности окисления

Одним из факторов, влияющим на интенсивность процесса окисления нефтяного сырья, является соотношение в нефтяной системе ДСр и ДФ, которое определяет групповой состав нефтяного сырья и качественные характеристики получаемых битумов.

Для изменения соотношения ДСр : ДФ в гудрон вводили модификаторы второй группы, обладающие сродством к одной из фаз НДС: смолы пиролиза нефтяного сырья и твердых горючих ископаемых, имеющие сродство к ДСр, и алмазосодержащую шихту, основным компонентом которой является углерод, имеющий сродство к твердым частицам ДФ.

Согласно данным рисунка 3, смола пиролиза бурых углей снижает скорость окисления.



1, 2, 3, 4 – окисленный битум из гудрона, содержащего 0; 1,5; 3,0 и 5,0 мас. % модификатора соответственно

Рисунок 3. – Зависимость константы скорости окисления нефтяного гудрона, модифицированного смолой пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения (*а*) и смолой пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения (*б*), от продолжительности окисления

Ингибирующее действие смолы пиролиза бурых углей обусловлено содержанием в ней более 7,0 мас. % фенолсодержащих и непредельных соединений. При введении как смол пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения, так и смол пиролиза бурых углей Житковичского месторождения, в количестве 3,0 мас. % константа скорости процесса снижается в 1,6 раз в начале окисления, что свидетельствует об одинаковом механизме действия смол пиролиза бурых углей. Использование модификатора на основе смол пиролиза бурых углей ингибирует процесс окисления, что оказывает влияние на такие качества получаемых нефтяных битумов, как пластичность и стойкость к термоокислительному старению.

Смолы пиролиза нефтяного сырья и горючих сланцев из-за высокого содержания ароматических углеводородов увеличивают скорость процесса окисления (рисунок 3). Применение смол пиролиза горючих сланцев приводит к возрастанию константы скорости окисления в 1,3–2,7 раз с увеличением количества введенного модификатора. Аналогичные зависимости были получены и при модификации нефтяного гудрона тяжелой нефтяной смолой и алмазосодержащей шихтой.

Введение в нефтяной гудрон высокодисперсного углеродсодержащего модификатора (алмазосодержащей шихты) приводит к увеличению скорости окисления в результате возрастания дисперсности за счет образова-

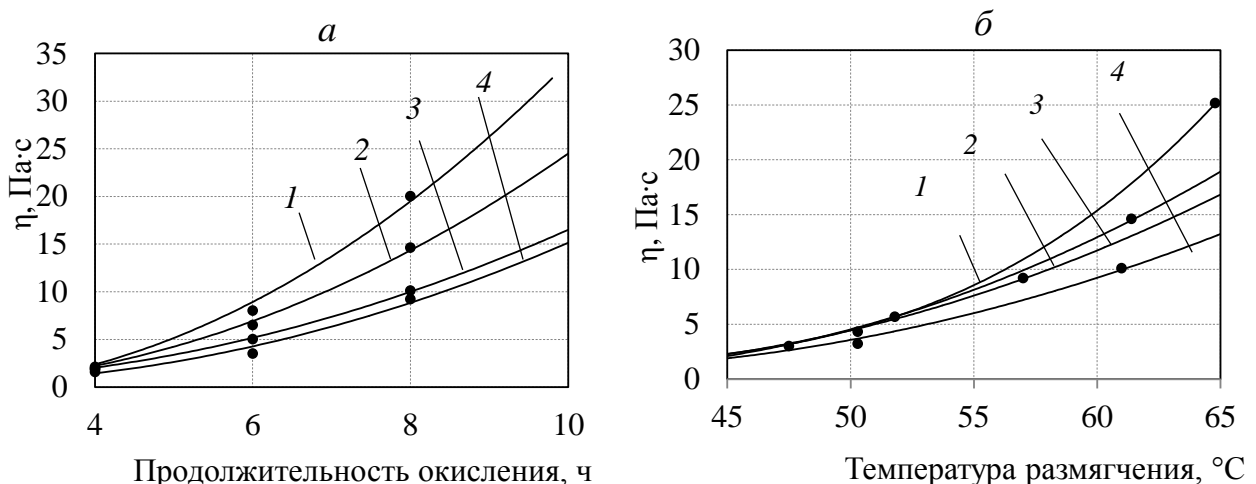
ния дополнительных зародышей ДФ и участия в процессе металлов переменной валентности (железа, меди), входящих в состав шихты.

В четвертой главе представлены результаты исследований структурной организации окисленных НДС, полученных из традиционного и модифицированного сырья. Установлено, что введение в сырье модификаторов оказывает влияние не только на кинетику процесса окисления, но и на дисперсность и реологические свойства окисленных битумов.

Исследование с помощью оптических методов размеров частиц ДФ показало, что с увеличением содержания асфальтенов в НДС возрастает эффективный радиус частиц, а увеличение соотношения ДСр : ДФ за счет разбавления НДС моноциклическими ароматическими углеводородами приводит к снижению эффективного радиуса частиц ДФ.

Устойчивость НДС в значительной степени определяется структурой ДСр, т.е. количеством и природой смол и масел (мальтенов). Для определения энергии активации вязкого течения дисперсионной среды НДС были определены кинематические вязкости растворов мальтенов из нефтепродуктов в гептане при 293–313 К и рассчитаны энергии активации вязкого течения растворов. Установлено, что энергия активации вязкого течения мальтенов составляет 9,9–12,8 кДж/моль и при превращении гудрона в окисленный битум изменяется незначительно. Следовательно, молекулярное силовое поле ДСр, основным компонентом которого являются углеводороды, для исследуемых систем практически постоянно.

С увеличением продолжительности окисления и расхода модификатора вязкость окисленных битумов из модифицированного смолой пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения гудрона уменьшается (рисунок 4).

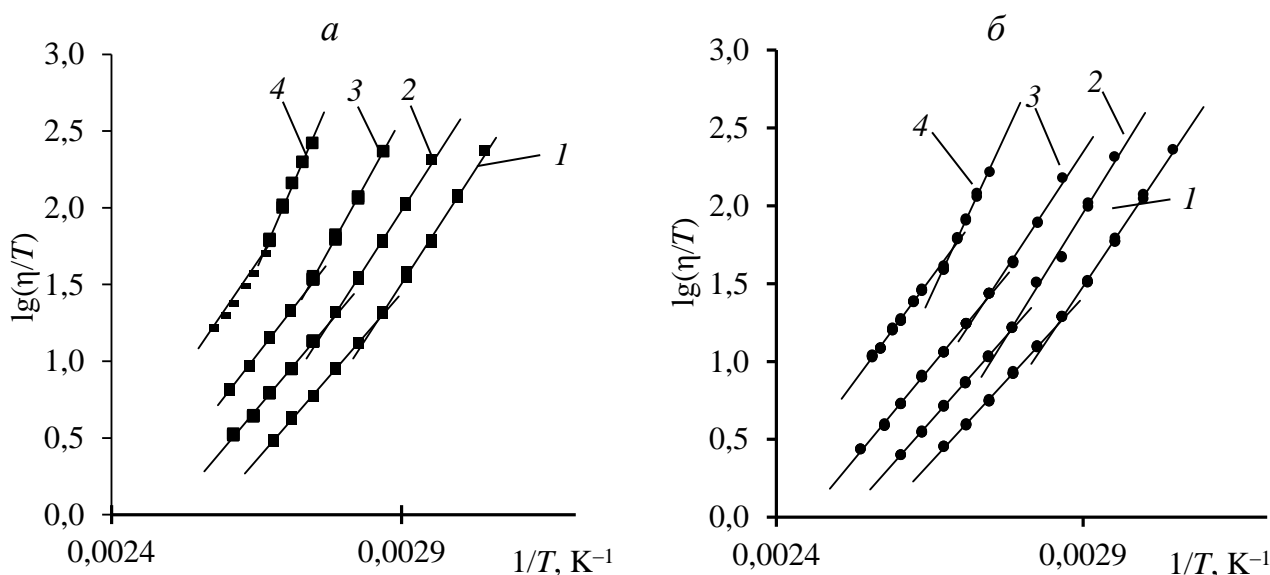


1; 2, 3, 4 – окисленный битум из гудрона, модифицированного смолой пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения 0; 1,5; 3,0 и 5,0 мас. % соответственно

Рисунок 4. – Зависимость вязкости битумов от продолжительности окисления (*а*) и температуры размягчения битумов (*б*)

Введение 3,0 мас. % указанного модификатора обеспечивает снижение вязкости битума после 8 ч окисления практически в 2 раза по сравнению с битумами, полученными из гудрона, не содержащего модифицирующей добавки.

Установлено, что для окисленных битумов характерен переход из связано-структурированного в свободно-структурированное состояние в интервале температур 60–120°C (рисунок 5).



a – окисленный битум, полученный из нефтяного гудрона; *б* – окисленный битум, полученный из гудрона, модифицированного 1,5 мас. % смолы пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения

1, 2, 3, 4 – продолжительность окисления 2, 4, 6 и 8 ч соответственно

Рисунок 5. – Вязкостно-температурные кривые окисленных битумов

Для окисленных битумов в свободно- и связано-структурированном состояниях были рассчитаны энергии активации вязкого течения (таблица 1), определяющие среднюю энергию межмолекулярного взаимодействия. Введение смолы пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения в нефтяной гудрон приводит к снижению энергии активации вязкого течения окисленных битумов (таблица 1).

Для битумов в связано-структурированном состоянии величина энергии активации вязкого течения составляет 100–210 кДж/моль, а в свободно-структурированном – 75–120 кДж/моль для всех исследуемых систем.

Способность компонентов НДС образовывать частицы ДФ различных размеров во многом обусловлена строением и количеством их структурных фрагментов. Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние исследуемых модификаторов гудрона на структурно-групповой состав усредненной молекулы полученных окисленных битумов.

Таблица 1. – Энергия активации вязкого течения окисленных битумов

Нефтяная дисперсная система	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль									
	Свободно-структурированное состояние					Связано-структурированное состояние				
	Время окисления, ч:					Время окисления, ч:				
	0	2	4	6	8	0	2	4	6	8
Окисленный битум из гудрона	75	83	86	93	106	100	110	114	131	168
Окисленный битум, полученный из гудрона, содержащего 1,5 мас. % смолы пиролиза бурых углей	75	81	85	91	102	100	110	114	118	162
Окисленный битум, полученный из гудрона, содержащего 3,0 мас. % смолы пиролиза бурых углей	75	81	85	90	100	100	110	114	115	150
Окисленный битум, полученный из гудрона, содержащего 5,0 мас. % смолы пиролиза бурых углей	75	80	84	89	98	100	110	114	132	122

Были определены спектральные коэффициенты (таблица 2), где D_x – оптическая плотность исследуемой полосы поглощения, а D_{1600} – плотность полосы сравнения, в качестве которой использовали полосу при 1600 см^{-1} (C=C связь ароматического кольца).

Таблица 2. – Относительные значения оптической плотности полос поглощения по ИК-спектрам окисленных битумов

Сырье для получения окисленного битума	D_x/D_{1600}					D_{1462}/D_{720}
	D_{2900}	D_{1462}	D_{2728}	D_{1032}	D_{860+} D_{813+} D_{745}	
Нефтяной гудрон	1,2	1,2	0,9	1,0	2,9	1,2
Нефтяной гудрон + 1,5 мас. % смолы пиролиза бурых углей	1,4	1,3	0,9	0,9	3,4	1,6
Нефтяной гудрон + 1,5 мас. % смолы пиролиза бурых углей *)	1,7	1,4	0,8	0,9	2,7	1,8

*) Результаты представлены для битума после старения в течение 5 ч.

Модификация гудрона приводит к увеличению алифатических фрагментов, содержащих С–Н связь в CH_3 – и $-\text{CH}_2$ – группах алкановых и циклоалкановых структур, в группах CH_3 – на кольцах ароматических структур, снижению количества С–Н связей в ароматических кольцах, что можно объяснить образованием конденсированных ароматических структур, содержащих несколько алкильных заместителей в кольце.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния модификации нефтяного гудрона на качественные характеристики получаемых окисленных битумов.

Получена совокупность данных о реологических, структурных и эксплуатационных свойствах битумов из модифицированного сырья. Установлено, что добавки, воздействующие на соотношение компонентов НДС (смолы пиролиза горючих ископаемых), являются модификаторами полифункционального действия. Анализ изменения значений температуры размягчения ($\Delta t_{\text{разм}}$), пенетрации ($\Delta \Pi$), индекса пенетрации ($\Delta \text{ИП}$), температура хрупкости ($\Delta t_{\text{хр}}$) и дисперсности окисленных битумов показал, что изменяя количество введенного модификатора при прочих равных условиях проведения процесса можно получать битумы с различными эксплуатационными характеристиками. Возрастание температуры размягчения окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья, обусловлено увеличением количества ДФ в процессе окисления (таблица 3).

В случае использования тяжелой нефтяной смолы наблюдается возрастание количества асфальтенов при незначительном изменении температуры размягчения, что обусловлено перестройкой структуры НДС. Уменьшение количества ДСр обуславливает снижение пластичности окисленных битумов.

Стоит отметить, что использование в качестве модификатора углеродсодержащей добавки как компонента ДФ приводит к увеличению пенетрации с ростом соотношения ДФ : ДСр, что свидетельствует об упорядоченности ее структуры.

Результат воздействия модификатора зависит от типа модификатора и его концентрации в сырье. Введение 0,005 – 0,010 мас. % кобальтсодержащего шлама мало влияет на термоокислительную стабильность получаемых окисленных битумов и значения эксплуатационных характеристик находятся в пределах требований стандартов (СТБ EN 12591, ГОСТ 9548 и ГОСТ 6617).

Таблица 3. – Свойства окисленных битумов, полученных из модифицированного гудрона

Окисленный битум из нефтяного гудрона, содержащего в качестве модификатора	Количество модификатора, мас. %	$\Delta t_{\text{разм}},$ °C	$\Delta\Pi,$ $\times 0,1$ мм	$\Delta\text{ИП}$	$\Delta t_{\text{хр}},$ °C	ДФ/ ДСр
стеарат железа (III)	1,50	13,6	-31,3	1,2	22,0	0,35
нафтенат кобальта	1,80	5,9	-11,1	0,7	10,6	–
тяжелая нефтяная смола	1,50	1,0	-4,3	-0,3	-1,0	0,39
смола пиролиза бурых углей Житковичского месторождения	1,50	0,1	0,1	-0,2	-2,6	0,22
смола пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения	1,50	1,2	11,0	0,5	3,2	0,30
алмазосодержащая шихта	0,15	0,9	-9,0	0,3	-3,8	0,27
кобальтсодержащий шлам	0,005	1,9	-13,1	-0,3	0,3	–
кобальтсодержащий шлам	0,01	0,9	6,1	-0,3	0,9	–
кобальтсодержащий шлам	0,05	-3,1	22,9	-0,3	4,9	–
смола пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения	1,50	-1,6	3,4	-0,1	-0,8	0,22
смола пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения	3,00	-2,0	1,8	-0,3	-2,6	0,23
смола пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения	5,00	-6,0	12,1	-0,6	-8,7	0,18

Примечание – В качестве окисленного битума-прототипа использовали битум из немодифицированного сырья ($t_{\text{разм}} = 52,1^\circ\text{C}$; $\Pi = 75,1 \times 0,1$ мм; $\text{ИП} = 0,6$; $t_{\text{хр}} = -13,7^\circ\text{C}$; отношение ДФ к ДСр = 0,2).

При использовании 0,05 мас. % кобальтсодержащего шлама и смол пиролиза бурых углей в концентрациях 1,5–5,0 мас. % наблюдается увеличение термоокислительной стабильности окисленных битумов (таблица 4). Компаундирование готовых окисленных битумов с 0,01 мас. % кобальтсодержащего шлама позволяет увеличить остаточную пенетрацию на 9,6% после 15 ч старения и снизить изменение температуры размягчения на 8,3%.

Установлено, что кобальтсодержащий шлам в больших концентрациях (более 0,01 мас. %) незначительно снижает скорость окисления, а получаемые окисленные битумы обладают улучшенной пластичностью и термоокислительной стабильностью.

Таблица 4. – Термоокислительная стабильность окисленных битумов

Окисленные битумы, полученные из нефтяного сырья, содержащего в качестве модификатора	Термоокислительная стабильность		
	изменение массы после прогрева, мас. %	изменение температуры размягчения, °С	остаточная пенетрация, %
без модификатора	-0,13	4,6	76,5
0,005 мас. % кобальтсодержащего шлама	-0,09	4,1	75,2
0,01 мас. % кобальтсодержащего шлама	-0,08	4,0	75,0
0,05 мас. % кобальтсодержащего шлама	-0,07	4,0	78,0
1,5 мас. % смолы пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения	-0,07	3,9	75,5
3,0 мас. % смолы пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения	-0,12	3,6	76,6
5,0 мас. % смолы пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения	-0,08	3,1	77,4

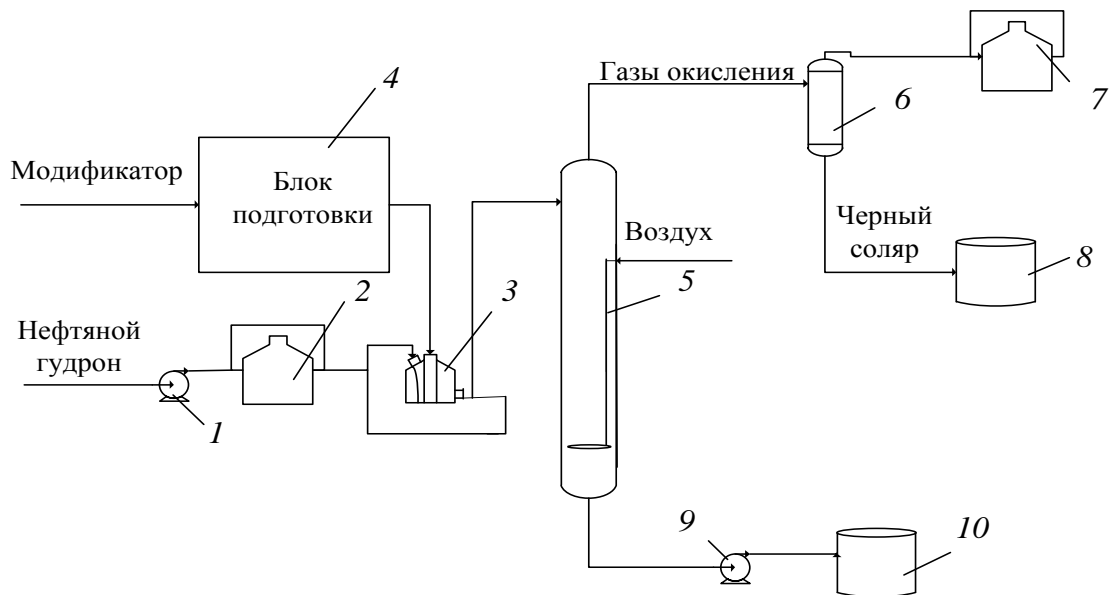
Использование смол пиролиза горючих ископаемых не только интенсифицирует процесс окисления, но и позволяет получать окисленные битумы с более низкой температурой хрупкости и более высоким индексом пенетрации и дисперсностью по сравнению с известным модификатором. Введение в гудрон смол пиролиза бурых углей улучшает пластичность и термоокислительную стабильность получаемых битумов.

В шестой главе приведены рекомендации по практическому применению результатов исследования в совершенствовании процесса окисления и улучшения качественных показателей окисленных битумов.

Разработанные и защищенные патентами РБ (патент РБ №14164, патент РБ №18482) способы получения битумов позволяют использовать модификаторы на базе отечественного сырья (кобальтсодержащий шлам, смола пиролиза бурых углей) и являются менее энергоемкими за счет сокращения продолжительности окисления или увеличения срока эксплуатации получаемых на их основе покрытий.

Для получения окисленного битума на базе промышленной технологии предложена принципиальная технологическая схема, включающая блок подготовки модификатора и смешения его с сырьем (рисунок 6).

Для промышленной реализации разработанных способов получения окисленного битума не требуется внесения существенных конструктивных изменений в реакционные узлы промышленных установок.



1 – насос; *2* – печь; *3* – смеситель-гомогенизатор; *4* – блок подготовки;
5 – окислительная колонна; *6* – газосепаратор; *7* – печь дожига; *8* – емкость;
9 – насос; *10* – емкость готового продукта

**Рисунок 6. – Принципиальная технологическая схема
 получения окисленных битумов**

Установлено, что наиболее эффективными и доступными модификаторами являются кобальтсодержащий шлам, смолы пиролиза бурых углей, тяжелая нефтяная смола.

Введение в нефтяной гудрон 0,005–0,010 % мас. кобальтсодержащего шлама или 1,5–5,0 % мас. тяжелой нефтяной смолы позволяет сократить время окисления и увеличить термоокислительную стабильность получаемых окисленных битумов.

Окисление битума из нефтяного гудрона, модифицированного 1,5–5 мас. % смолой пиролиза бурых углей, проходит с меньшей скоростью за счет ингибирующего действия фенолов, входящих в состав смол, но позволяет получать битум с более низким индексом пенетрации (уменьшение на 1,36) и более высокой термоокислительной стабильностью битумов при 163°C (уменьшение изменения температуры размягчения на 2,5°C, массы на 0,06 г, увеличение остаточной пенетрации на 2–6%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты

1. Показано, что наибольшее влияние на скорость окисления нефтяных гудронов кислородом воздуха оказывают модификаторы, содержащие металлы переменной валентности. Скорость процесса окисления нефтяных гудронов увеличивается в 1,2–4,0 раза при добавлении 0,005–0,010 мас. %

(в пересчете на кобальт) кобальтсодержащих или 0,05–5,00 мас. % железосодержащих модификаторов. Введение более 0,100 мас. % (в пересчете на кобальт) кобальтсодержащих модификаторов в нефтяное сырье ингибирует процесс окисления, а более 5,00 мас. % железосодержащих модификаторов – приводит к ухудшению пластичных свойств и увеличению температуры хрупкости окисленных битумов.

Использование в качестве модификаторов 0,50–5,00 мас. % смол пиролиза горючих сланцев или 0,50–5,00 мас. % тяжелой нефтяной смолы, или 0,06–0,22 мас. % углеродсодержащей добавки интенсифицирует процесс окисления в 1,2–1,4 раза. Смола пиролиза бурых углей замедляет процесс окисления в 1,3–1,4 раза при содержании в нефтяном сырье 0,50–5,00 мас. % [4–10, 15, 17, 18, 24, 26–28, 30–34].

2. Определены закономерности влияния концентрации и природы модификаторов при введении в нефтяные гудроны на основные физико-химические показатели окисленных битумов, позволявшие установить эффективные для промышленного использования модификаторы:

– 0,005–0,010 мас. % (в пересчете на кобальт) кобальтсодержащего шлама или 0,06–0,22 мас. % углеродсодержащей добавки увеличивает вязкость окисленного битума в 1,2–1,3 раза. При этом температура хрупкости окисленных битумов понижается на 4–9°C при увеличении температуры размягчения битума не более чем на 4°C и возрастании пенетрации на 10–30%;

– 0,50–5,00 мас. % смолы пиролиза бурых углей снижает вязкость окисленного битума в 1,2–2,0 раза. При этом температура размягчения битума понижается на 3–5°C, пенетрация возрастает на 30%, температура хрупкости снижается на 9–12°C [3–10, 12, 14, 17, 18, 22, 24, 25, 28–30, 34, 35].

3. Впервые экспериментально установлены характеристики структурного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы в нефтяных дисперсных системах: энергия активации вязкого течения дисперсионных сред для различных типов нефтяных дисперсных систем (нефть, мазут, гудрон, битум) составляет 9,9–12,8 кДж/моль при соотношении дисперсной фазы к дисперсионной среде 1 : 1,5–3 и эффективном радиусе частиц дисперсной фазы от 186 нм (гудроны) до 211 нм (битумы) [1, 2, 11, 13, 16, 19–21, 23, 29, 30].

4. Установлено, что в интервале температур 60–120°C для окисленных битумов имеет место фазовый переход из связано-структурированного состояния (энергия активации вязкого течения окисленных битумов составляет 100–210 кДж/моль) в свободно-структурированное (энергия активации вязкого течения битумов составляет 75–120 кДж/моль) [1, 6, 11, 13, 14, 18, 22, 23, 26, 28–30].

5. Впервые научно обоснованы два новых способа получения окисленных битумов из модифицированных гудронов. По первому способу продолжительность процесса окисления нефтяных гудронов сокращается в 1,2–1,4 раза при использовании 0,005–0,010 мас. % (в пересчете на кобальт) кобальтсодержащего модификатора. По второму способу достигается улучшение эксплуатационных характеристик окисленных битумов (увеличение пенетрации на $22 \times 0,1$ мм при снижении температуры размягчения не более чем на 5°C , снижение температуры хрупкости на $9\text{--}12^{\circ}\text{C}$, увеличение остаточной пенетрации после старения на 10%) при использовании 1–5 мас. % смолы пиролиза бурых углей [2, 17, 23, 24, 28–35].

Рекомендации по практическому использованию результатов

К использованию рекомендуются новые модификаторы гудрона на основе отечественного сырья:

- кобальтсодержащий шлам – отход производства капролактама в ОАО «Гродно Азот» (0,005–0,010 мас. % в пересчете на кобальт), позволяющий за счет увеличения скорости окисления снизить продолжительность процесса окисления нефтяных гудронов в 1,2–1,4 раза. Приоритет разработанного ресурсосберегающего способа получения окисленных битумов защищен патентом Республики Беларусь №14164;

- смола пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения (1,0–5,0 мас. %) для получения окисленных битумов с улучшенными эксплуатационными характеристиками: снижается вязкость в 1,2–2,0 раза, возрастает пенетрация в 1,2–1,6 раза при снижении температуры размягчения не более чем на 5°C , снижается температура хрупкости на $9\text{--}12^{\circ}\text{C}$, увеличивается термоокислительная стабильность. Приоритет разработанного способа получения окисленных битумов защищен патентом Республики Беларусь № 18482;

- тяжелая нефтяная смола (1,5–5,0 мас. %), позволяющая интенсифицировать процесс окисления за счет сокращения времени окисления в 1,2–1,4 раза. Качественные показатели окисленного битума, модифицированного тяжелой нефтяной смолой, соответствуют требованиям СТБ EN 12591–2010 (акт о наработке опытной партии и ее лабораторном испытании на ПУП «Нефтебитумный завод» № 01/4–301 от 19.10.2014).

ООО «Нефтетрейдэкспорт», ИООО «Кровельный завод «ТехноНИКОЛЬ», ОАО «МНПЗ» представили справки, подтверждающие практическую значимость предлагаемых модификаторов.

Согласно расчетам, выполненным в ИООО «Кровельный завод «ТехноНИКОЛЬ», экономический эффект при получении окисленных битумов из нефтяного сырья, модифицированного 1,5 мас. % тяжелой нефтя-

ной смолой производства ОАО «Лесохимик», составит 580,6 млн руб. (в ценах на октябрь 2013 г.) за счет сокращения продолжительности окисления в 1,2 раза.

Предложена принципиальная технологическая схема получения окисленных битумов из модифицированного нефтяного сырья, которая без существенных материальных и капитальных затрат может быть реализована на отечественных промышленных установках (например, в ООО «Нефтетрейдэкспорт», ИООО «Кровельный завод «ТехноНИКОЛЬ», ПУП «Нефтебитумный завод»).

Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов УО «Белорусский государственный технологический университет» (акты от 26.12.2013 и 04.02.2016).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи

1. Исследование ассоциативных структур нефти и битума / Е. И. Грушова, М. А. Тимошкина, А. О. Шрубок, А. И. Юсевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 58–60.

2. Грушова, Е. И. Исследование свойств нефтяных дисперсных систем / Е. И. Грушова, А. О. Шрубок, А. И. Юсевич // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 58–60.

3. Состав смолы термохимического разложения бурых углей Лельчицкого месторождения / П. Л. Фалюшин, Е. И. Грушова, М. В. Дударчик, В. М. Крайко, А. О. Шрубок // Труды БГТУ. – 2011. – № 4 (142). – С. 114–118.

4. Использование отходов производства циклогексанона при получении окисленных битумов / А. И. Юсевич, А. О. Шрубок, Е. И. Грушова, Н. Р. Прокопчук // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 2. – С. 25–29.

5. Шрубок, А. О. Окисленные битумы из модифицированного сырья / А. О. Шрубок, Е. И. Грушова, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. – 2012. – № 4 (143). – С. 92–95.

6. Шрубок, А. О. Влияние модифицирующей добавки на процесс получения окисленного битума / А. О. Шрубок, Е. И. Грушова // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 5. – С. 383–389.

7. Шрубок, А. О. Смола пиролиза как модификатор нефтяного сырья процесса окисления / А. О. Шрубок, Е. И. Грушова, И. Т. Жибуль, В. Н. Фарафонов, А. С. Шариф // Природопользование. – Сб. науч. тр. / Ин-т природопользования НАН Беларуси. – Минск, 2013. – Вып. 23. – С. 216–221.

8. Шрубок, А. О. Модификаторы сырья процесса окисления на основе жидких продуктов пиролиза / А. О. Шрубок // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 149–151.

9. Грушова, Е. И. Термохимическая переработка смесевых композиций на основе горючего сланца и бурого угля / Е. И. Грушова, А. О. Шрубок, В. М. Дударчик, В. М. Крайко, Н. Б. Асадчий // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – С. 58–60.

10. Шрубок, А. О. Модификация нефтяного гудрона высокодисперсной углеродсодержащей добавкой / А. О. Шрубок, Е. И. Грушова, Т. Н. Пасько // Труды БГТУ. – 2013. – № 4 (144). – С. 13–17.

Материалы конференций

11. Шрубок, А. О. Влияние активирующих добавок на структуру окисленных битумов / А. О. Шрубок, А. Аболхассанбенги // 60-я науч.-техн. конф. студентов и магистрантов : сб. науч. работ, Минск, 20–25 апр. 2009 г./ Белорус. гос. технол. ун-т; редкол. : Э. Т. Крутько [и др.]. – Минск, 2009. – Ч. 2. – С. 325–327.

12. Шрубок, А. О. Характер изменения свойств битума в процессе окисления / А. О. Шрубок, Н. П. Сапранькова, А. Аболхассанбенги // 61-я науч.-техн. конф. студентов и магистрантов : сб. науч. работ, Минск, 19–24 апр. 2010 г./ Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: Э. Т. Крутько [и др.]. – Минск, 2010. – Ч. 2. – С. 125–127.

13. Шрубок, А. О. Регулирование свойств нефтяных дисперсных систем с помощью активирующих добавок / А. О. Шрубок, А. С. Шариф, Е. И. Грушова // Проблемы и инновационные решения в химической технологии : материалы науч.-практ. конф., Воронеж, 30 июня – 2 июля 2010 г. / Воронеж. гос. технол. акад. ; под общ. ред. В. И. Корчагина. – Воронеж, 2010. – С. 124–127.

14. Совершенствование технологии производства и улучшение свойств нефтяных битумов / Е. И. Грушова, А. И. Юсевич, А. О. Шрубок, О. В. Куис, А. С. Шариф, А. Аболхассанбенги// Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2010 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол. : И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2010. – С. 47–50.

15. Шрубок, А. О. Окисление нефтяного гудрона в присутствии отходов производства капролактама / А. О. Шрубок, Е. И. Грушова, А. И. Юсевич // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления : материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 23–

24 нояб. 2011 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2011. – С. 234–236.

16. Влияние активации прямой перегонки нефти на свойства гудрона как сырья для производства битума / А. О. Шрубок, А. Аболхассанбенги, Е. И. Грушова, А. С. Шариф // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 55-летию Тюмен. гос. нефтегазового ун-та, Тюмень, 19–20 окт. 2011 г. / Тюмен. гос. нефтегазовый ун-т ; редкол. : О. Ф. Данилов [и др.]. – Тюмень, 2011. – С. 236–238.

17. Шрубок, А. О. Получение битумов из гудрона, модифицированного нанодобавками / А. О. Шрубок, Е. И. Грушова // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 нояб. 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол. : И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2012. – Ч. 1. – С. 262–264.

18. Шрубок, А. О. Модификация нефтяного сырья в производстве окисленных битумов / А. О. Шрубок // Нефть и газ Западной Сибири 2015 : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Тюмень, 15–16 окт. 2015 г. / Тюмен. гос. нефтегазовый ун-т ; редкол. : О. Ф. Данилов [и др.]. – Тюмень, 2015. – С. 235–237.

Тезисы докладов

19. Шрубок, А. О. Вискозиметрическое исследование агрегации компонентов нефтяных остатков / А. О. Шрубок, М. А. Тимошкина, А. И. Юсевич // I Міжнародна (III Всеукраїнська) конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології : зб. тез. доповідей, Київ, 23–25 квітня 2008 г. / укладач: О. В. Гайдай. – Київ, 2008. – С. 77.

20. Shrubok, A. O. The study of structure formation of petroleum dispersed systems used as feed for compounded bitumen production / A. O. Shrubok, E. I. Grushova, A. I. Usevich, M. A. Timoshkina // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia : abstracts, V. 2, Kazan, June 29 – July 3, 2009 / Kazan State Technological University. – Kazan, 2009. – P. 413.

21. Шрубок, А. О. Применение экстракции при исследовании нефтяных дисперсных систем / А. О. Шрубок, Е. И. Грушова, А. И. Юсевич // Каталог докладов IV Междунар. конф. «Экстракция органических соединений», Воронеж, 20–24 сент. 2010 г. / Воронеж. гос. технол. акад.; редкол.: Я. И. Коренман. – Воронеж, 2010. – С. 354.

22. Шрубок, А. О. Регулирование термоокислительной стабильности битумов / А. О. Шрубок, Е. И. Грушова, Н. П. Сапранькова // Альтерна-

тивные источники сырья и топлива : тезисы докладов III Междунар. науч.-техн. конф. «АИСТ-2011», Минск, 24–26 мая 2011 г. / Ин-т химии новых материалов НАНБ; редкол. : В. Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2011. – С. 63.

23. Шрубok, А. О. Изменение энергии активации вязкого течения битумов в процессе окисления гудрона / А. О. Шрубok, Е. И. Грушова, А. И. Юсевич, Н. П. Сапранькова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл., Волгоград, 25–30 сент. 2011 г. : в 4 т. / Волгогр. гос. техн. ун-т; редкол. : С. М. Алдошин [и др.]. – Волгоград, 2011. – Т. 2: Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – С. 667.

24. Шрубok, А. О. Регулирование технологичности процесса окисления гудрона / А. О. Шрубok, Е. И. Грушова // XIV Междунар. науч.-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии-2012» : тез. докл., Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле, 21–25 мая 2012 г. / Моск. гос. ун-т тонких хим. технологий им. М. В. Ломоносова. – М., 2012. – С. 175.

25. Шрубok, А. О. Групповой химический состав окисленных битумов, полученных из модифицированных гудронов / А. О. Шрубok, Е. И. Грушова // IV Всерос. конф. по хим. технологии, Всерос. молодеж. конф. по химической технологии, Всерос. школа по хим. технологии для молодых ученых и специалистов. Технология полимеров и композиционных материалов. Катализ в химической технологии : Химическая технология : сб. тез. докл. / Ин-т общ. и неорган. химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ин-т хим. физики им. Н. Н. Семенова РАН ; под ред. Ю. А. Заходяевой, В. В. Беловой. – М., 2012. – С. 146–148.

26. Шрубok, А. О. Окисление гудрона в присутствии модифицирующих добавок – компонентов каменноугольной смолы / А. О. Шрубok, Е. И. Грушова // Технология органических веществ : тез. 76-й науч.-техн. конф. проф-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 13–20 февр. 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; под ред. И. М. Жарского. – Минск, 2012. – С. 56. – Деп. в ГУ «БелИСА» 25.04.2012, № Д201225.

27. Шрубok, А. О. Кобальтсодержащие соединения как катализаторы процесса окисления гудрона / А. О. Шрубok, Е. И. Грушова, С. В. Нестерова // IV Рос. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии», посвящ. 100-летию со дня рождения проф. З. А. Дорогочинского : сб. тез., Звенигород, 18–21 сент. 2012 г. – Звенигород, 2012. – С. 270.

28. Шрубok, А. О. Пластификация тяжелых нефтяных остатков смолами пиролиза твердых горючих ископаемых / А. О. Шрубok, Е. И. Грушова // Альтернативные источники сырья и топлива : тез. докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. «АИСТ-2013», Минск, 28–30 мая 2013 г. / Ин-т химии новых материалов НАНБ ; редкол. : В. Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2013. – С. 62.

29. Шрубok, А. О. Коллоидные и реологические свойства окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья / А. О. Шрубok // Abstracts of XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Moscow, June 24–28, 2013. – Moscow, 2013. – P. 396.

30. Шрубok, А. О. Окисленные битумы из гудрона, модифицированного смолами пиролиза / А. О. Шрубok, Е. И. Грушова, А. Н. Паськова, В. М. Крайко, В. М. Дударчик, А. Ю. Юркевич // Технология орг. в-в : тез. 78-й науч.-техн. конф. проф.-преподав. состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 3–13 февр. 2014 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; под ред. И. М. Жарского. – Минск, 2014. – С. 38.

31. Грушова, Е. И. Получение окисленных битумов из гудронов, содержащих модификаторы-катализаторы / Е. И. Грушова, А. О. Шрубok, А. Н. Паськова // II Рос. конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» : тез. докл. конгресса, 2–5 окт. 2014, Самара / Институт катализа СО РАН.– Новосибирск, 2014. – С. 254.

32. Получение окисленного битума на основе нефтяного гудрона, содержащего аддитив-модификатор / Н. Н. Малевич, Е. И. Грушова, А. И. Юсевич, А. О. Шрубok, А. Ю. Юркевич // Технология орг. в-в : тез. 79-й науч.-техн. конф. проф.-преподав. состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 2–6 февр. 2015 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; под ред. И. М. Жарского. – Минск, 2015. – С. 57.

33. Шрубok, А. О. Исследование кинетики окисления нефтяного гудрона, содержащего добавки солей кобальта / А. О. Шрубok, Е. И. Грушова, А. И. Юсевич // Всерос. науч. конф. «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» : сб. трудов конф., Плес, 27 июня – 3 июля 2016 г. / ФГБОУ ВО Иванов. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – С. 265–267.

Патенты

34. Способ получения окисленного битума:пат. ВУ 14164 / А. И. Юсевич, В. М. Дашкевич, А. О. Шрубok, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова, Н. Р. Прокопчук. – Оpubл. 30.04.2011.

35. Способ получения битума : пат. ВУ 18482 / А. О. Шрубok, Е. И. Грушова, А. И. Юсевич. – Оpubл. 30.08.2014.

РЭЗІЮМЭ

Шрубок Аляксандра Алегаўна

Акісленыя бітумы з мадыфікаванага гудрону

Ключавыя словы: нафтавая дысперсная сістэма, нафталы гудрон, мадыфікатар, акісленне, інтэнсіфікацыя, акісленыя бітумы, структурны стан, энергія актывацыі вязкага цячэння, тэмпература размякчэння, пранікненне, тэмпература крохкасці, структурна-групавы аналіз, энергаэфектыўнасць.

Мэта працы: распрацоўка спосабаў атрымання бітумаў з зададзенымі характарыстыкамі для дарожнага будаўніцтва на аснове інтэнсіфікацыі працэсу акіслення нафтавых гудронаў дадаткамі мадыфікатараў.

Метады даследавання і выкарыстаная апаратура: сальвентна-адсарбцыйны метады, аптычныя метады даследавання (фотаэлектракаларыметр КФК-3, спектрафатометры СФ-26), вісказіметрыя (капілярны вісказіметр ВПЖ-2, ратацыйны вісказіметр Brookfield DV-II + IV Pro), ІЧ-спектраскапія (Фур'е-спектрометр Nexus ESP Thermo Nicolet), тэрмагравіметрыя (TGA/DSC-1/1600 HF Mettler Toledo), электронная мікраскапія (сканавальны электронны мікраскоп JSM-5610 LV JEOL), стандартныя метадыкі выпрабаванняў і ацэнкі якасці нафтапрадуктаў. Апрацоўка эксперыментальных дадзеных ажыццяўлялася з прыцягненнем сучаснага праграмага забеспячэння (Microsoft Excel, MathCad).

Атрыманыя вынікі і іх навізна: для рэгулявання хуткасці працэсу акіслення гудрону і структурна-групавога складу акісленых бітумаў выкарыстаны кобальт- і жалезаутрымоўвальныя мадыфікатары, смолы піролізу бурых вуглёў і гаручых сланцаў, піролізная нафтавая смала, вугляродутрымоўвальная дабаўка. Разлічаны энергіі актывацыі вязкага цячэння акісленых бітумаў з мадыфікаваных гудронаў. Прапанаваны новыя спосабы атрымання акісленых бітумаў для дарожнага будаўніцтва з мадыфікаванай нафтавай сыравіны.

Рэкамендацыі па выкарыстанні: вызначаны аптымальныя канцэнтрацыі мадыфікатараў (кобальтутрымоўвальны шлам, смала піролізу бурых вуглёў Лельчыцкага радовішча, цяжкая нафтавая смала), якія пры ўвядзенні ў нафталы гудрон забяспечваюць інтэнсіфікацыю працэсу акіслення і атрымання дарожнага бітуму з палепшанымі эксплуатацыйнымі характарыстыкамі.

Галіна ўжывання: прадпрыемствы, якія ажыццяўляюць вытворчасць дарожнага бітуму акісленнем нафтавага гудрону.

РЕЗЮМЕ

Шрубок Александра Олеговна

Окисленные битумы из модифицированного гудрона

Ключевые слова: нефтяная дисперсная система, нефтяной гудрон, модификатор, окисление, интенсификация, окисленные битумы, структурное состояние, энергия активации вязкого течения, температура размягчения, пенетрация, температура хрупкости, структурно-групповой анализ, энергоэффективность.

Цель работы: разработка способов получения битумов с заданными характеристиками для дорожного строительства на основе интенсификации процесса окисления нефтяных гудронов добавками модификаторов.

Методы исследования и использованная аппаратура: сольвентно-адсорбционный метод, оптические методы исследования (фотоэлектроколориметр КФК-3, спектрофотометр СФ-26), вискозиметрия (капиллярный вискозиметр ВПЖ-2, ротационный вискозиметр Brookfield DV-II+IV Pro), ИК-спектроскопия (Фурье-спектрометр NexusESP ThermoNicolet), термогравиметрия (TGA/DSC-1/1600 HF MettlerToledo), электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV JEOL), стандартные методики испытаний и оценки качества нефтепродуктов. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с привлечением современного программного обеспечения (Microsoft Excel, MathCad).

Полученные результаты и их новизна: для регулирования скорости процесса окисления гудрона и структурно-группового состава окисленных битумов использованы кобальт- и железосодержащие модификаторы, смолы пиролиза бурых углей и горючих сланцев, пиролизная нефтяная смола, углеродсодержащая добавка. Рассчитаны энергии активации вязкого течения окисленных битумов из модифицированных гудронов. Предложены новые способы получения окисленных битумов для дорожного строительства из модифицированного нефтяного сырья.

Рекомендации по использованию: определены оптимальные концентрации модификаторов (кобальтсодержащий шлам, смола пиролиза бурых углей Лельчицкого месторождения, тяжелая нефтяная смола), которые при введении в нефтяной гудрон, обеспечивают интенсификацию процесса окисления и получение дорожного битума с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Область применения: предприятия, осуществляющие производство дорожного битума окислением нефтяного гудрона.

SUMMARY

Shrubok Aleksandra O.

Oxidized bitumen from modified tar

Keywords: petroleum dispersed system, tar, modifier, oxidation, intensification, oxidized bitumen, structural state, the activation energy of viscous flow, softening point, penetration, fragility temperature, structural-group analysis, energy efficiency.

The object-matter of the research is to develop methods of obtaining bitumen with specified characteristics for road construction based on the intensification of the tar oxidation by modifiers.

Methods of research and use of equipment: solvent-adsorption method, optical methods of investigation (photoelectrocolorimeter KFK-3 Spectrophotometer SF-26), viscosimetry (capillary viscometer IWF-2, rotary viscometer Brookfield DV-II + IV Pro), infrared spectroscopy (Fourier spectrometer Nexus ESP Thermo Nicolet), thermogravimetry (TGA / DSC-1/1600 HF Mettler Toledo), electron microscopy (SEM JSM-5610 LV JEOL), standard test method and evaluation of the quality of petroleum products. The experimental data was carried out by using modern software (Microsoft Excel, MathCad).

The results and their novelty: cobalt and iron modifier, resin pyrolysis of brown coal and shale oil, pyrolysis oil resin, carbon-containing additive have been used to regulate the rate of tar oxidation and structural-group composition of the oxidized bitumen. Activation energies of the viscous flow of oxidized bitumen from modified tar have been calculated. New methods of obtaining oxidized bitumen from the modified tar for road construction have been proposed.

Recommended application: the research provides the optimal concentration of the modifier (cobalt sludge, pyrolysis resin from lignite of Lelchitsy deposits, heavy petroleum resin), which provide intensification of the oxidation process and obtaining bitumen with improved performance at introduction in petroleum tars.

Field of application: enterprises engaged in the production of bitumen by oxidation of petroleum tar.

Научное издание

Шрубок Александра Олеговна

**ОКИСЛЕННЫЕ БИТУМЫ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ГУДРОНА**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

Ответственный за выпуск А. О. Шрубок

Подписано в печать 10.10.2016. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,7. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 60 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.