

ЛИТЕРАТУРА

1. Пискунов И.В., Сайтов Р.И., Коньков Д.А. Анализ текущего состояния и тенденции рынка битумов в России // Нефтегазовая вертикаль. – 2024. – №8-9. – С.92-99.
2. Пискунов И.В., Зверева У.Г., Белоконь Н.Ю. и др. Опыт компании ЛУКОЙЛ в производстве высококачественных битумных материалов // Мир нефтепродуктов. - 2018. - №7. - С.13-20.
3. Поздняков В. В., Антонов С. А., Рудницкая Н. В. и др. Получение окисленных дорожных битумов PG марок из нефти Русского месторождения // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – №6. – С. 28-35.

УДК 665.777.4

Рудко В.А.

(Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II)

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНОГО ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА

Игольчатый кокс представляет собой высокоструктурированный анизотропный углеродный материал, обладающий способностью к графитации, являющийся единственным существующим прекурсором для производства крупнокускового искусственного графита, имеющий низкий коэффициент термического расширения и способность выдерживать высокие токовые нагрузки, возникающие в изготовленном из него графитированном электроде при плавке стального лома в дуговых сталеплавильных печах.

При разработке промышленной технологии получения нефтяного игольчатого кокса и дальнейшем освоении данной технологии на производстве важнейшей задачей является разработка метода оценки нефтяного сырья и установление критериев, на основании которых можно решить задачу по универсализации подходов к переработке нефтяного сырья и разработке технологий. Основоположником данного направления исследований является профессором Е.В. Смирдович из РГУ Нефти и газа им. И.М. Губкина, однако при этом оставались нерешенные вопросы по направленному изменению структурно-группового сырья для повышения его качества.

Нерешенным оставался и вопрос физико-химического описания нефтяного сырья игольчатого кокса как многокомпонентной углеводородной

системы. Наилучшим образом поведение сырья карбонизации может быть описано с позиции нефтяных дисперсных систем, в которых дисперсной фазой являются асфальтены, а дисперсионной средой – остальные компоненты, которую разработал профессор З.И. Сюняев из УГНТУ – начальник первой установки замедленного коксования в СССР.

Традиционный взгляд на решение проблемы корректировки углеводородного сырья – это осуществление ее посредством физической модификации без изменения структуры углеводородов (процесс фракционирования) или экстракционным способом (процессы депарафинизации или деасфальтизации). Существенно повысить качество игольчатого кокса при карбонизации нефтяного сырья, возможно модификацией добавками различного функционального назначения [1,2], однако из-за отсутствия понимания механизма действия добавок на процесс формирования мезофазы игольчатого кокса невозможно было подобрать универсальный подход и определиться с выбором той добавки, которая будет эффективно приводить к повышению качества.

С 2010-х гг. в СПГУ на кафедре ХТПЭ под руководством профессора Н.К. Кондрашевой (ученице З.И. Сюняева), проводилась поисковая работа по изучению процесса карбонизации низкосортного углеводородного сырья, нашедшая отражения в диссертационных работах ее аспирантов А.А. Бойцовой [3–5], М.Ю. Назаренко [6–8] и В.А. Рудко [9,10]. Толчком для развития процесса карбонизации с получением игольчатого кокса стали наши работы по изучению группового углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков и высокоароматизированных нефтепродуктов [11,12]. Далее была разработана термодинамическая модель описания стабильности многокомпонентных асфальтенодержащих углеводородных систем в Научном центре «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» на основании детального изучения молекулярной структуры асфальтенов с различной химической предысторией в соответствии с законами химической термодинамики.

Изучение углеводородного состава различных видов высокоароматизированного нефтяного сырья позволили сопоставить известные данные о действии добавок к сырью карбонизации и экспериментально подтвердить, что наиболее эффективной для повышения степени анизотропии игольчатого кокса является полистирол. Являясь полимерной добавкой, полистирол полностью расходуется в процессе карбонизации, деполимеризуясь на активные радикалы, которые вступают в реакцию на стадии формирования и развития мезофазы, и изменяют механизм – образуя фенантреноподобные и мостиковые структуры, что установлено на основании ЯМР-анализа. В результате в сыром игольчатом коксе возрастает доля ориентированной графитируемой фазы по

данным КР-спектроскопии, что и приводит к повышению степени анизотропии игольчатого кокса, например с 5,4 до 6,2 баллов микроструктуры.

Проведенные кинетические исследования процесса карбонизации нефтяного сырья, его компонентов при установленных режимных параметрах и составе сырья позволили разработать математическую модель процесса.

Полученные результаты экспериментальных исследований по установлению углеводородного состава различных видов высокоароматизированного нефтяного сырья, их коллоидной стабильности и сокарбонизации с полистиролом, а также проведенные работы по очистке игольчатых коксов от примесей прямым образом воздействовали на разработку технологии получения игольчатого кокса премиальных марок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mochida I. et al. Catalytic carbonization of aromatic hydrocarbons—IX // Carbon N. Y. 1980. Vol. 18, № 2. P. 131–136.
2. Bazhin V.Y. Structural modification of petroleum needle coke by adding lithium on calcining // Coke Chem. 2015. Vol. 58, № 4. P. 138–142.
3. Boytsova A., Kondrasheva N., Ancheyta J. Pyrolysis Kinetics of Heavy Oil Asphaltenes under Steam Atmosphere at Different Pressures // Energy & Fuels. 2018. Vol. 32, № 2. P. 1132–1138.
4. Kondrasheva N.K., Baitalov F.D., Boitsova A.A. Comparative assessment of structural-mechanical properties of heavy oils of timanopchorskaya province // J. Min. Inst. 2017. Vol. 225. P. 320–329.
5. Kondrasheva N.K., Vasil'ev V. V., Boitsova A.A. Study of Feasibility of Producing High-Quality Petroleum Coke from Heavy Yarega Oil // Chem. Technol. Fuels Oils. 2017. Vol. 52, № 6. P. 663–669.
6. Nazarenko M.Y., Kondrasheva N.K., Saltykova S.N. Sorptional properties of fuel shale and spent shale // Coke Chem. 2017. Vol. 60, № 2. P. 86–89.
7. Nazarenko M.Y., Kondrasheva N.K., Saltykova S.N. Surface reactivity of fuel shales from the Baltic basin // Coke Chem. 2016. Vol. 59, № 5. P. 196–199.
8. Nazarenko M.Y., Kondrasheva N.K., Saltykova S.N. The effect of thermal transformations in oil shale on their properties // Tsvetnye Met. 2017. P. 29–33.
9. Kondrasheva N.K., Rudko V.A., Nazarenko M.Y. Influence of Pressure in the Coking of Heavy Oil Tar and Asphalt on the Coke Properties and Structure // Coke Chem. 2018. Vol. 61, № 12. P. 483–488.
10. Kondrasheva N. et al. Influence of parameters of delayed asphalt coking process on yield and quality of liquid and solid-phase products // J. Min. Inst. 2020. Vol. 241. P. 97.

11. Рудко В.А. и др. Изучение углеводородного и микроэлементного состава и свойств сырья и продуктов процесса замедленного коксования // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 38 (64). Р. 69–75.

12. Efimov I., Povarov V.G., Rudko V.A. Use of Partition Coefficients in a Hexane–Acetonitrile System in the GC–MS Analysis of Polyaromatic Hydrocarbons in the Example of Delayed Coking Gas Oils. 2021.

УДК 665.775.4

Дуброва М.В., Шрубок А.О.
(Белорусский государственный
технологический университет)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВТОРИЧНОГО ПЭТ-ПОРОШКА НА ВЯЗКОСТЬ СБС-МОДИФИЦИРОВАННОГО БИТУМА

СБС-модифицированные битумы характеризуются повышенной эластичностью и долговечностью, улучшенными водоотталкивающими свойствами и широким интервалом пластичности. Для формирования равномерной полимерной сетки в объеме битума содержание модификатора на основе сополимеров стирола и бутадиена (СБС) должно составлять около 3–4 мас. %. Введение такого количества недешевого полимера в нефтяное вяжущее приводит к значительному увеличению его стоимости.

В работах [1, 2] показано, что использование в качестве компонентов полимерно-битумных вяжущих вторичного полимерного сырья позволяет снизить их себестоимость и улучшить экологическую ситуацию за счет вовлечения в процесс переработки полимерных отходов. Известно, что отходы полиэтилентерефталата образуются в больших количествах и могут выступать перспективным сырьем для производства модифицированных битумов. Ранее было установлено [2], что добавление к СБС-модифицированному битуму ПЭТ-порошка приводит к увеличению его пенетрации, улучшению низкотемпературных свойств и, как результат, возрастанию интервала пластичности вяжущего.

Добавление в битум полимерного компонента приводит к повышению его вязкостных характеристик, что может усложнить процесс приготовления полимерно-битумного вяжущего и распределения в нем полимерного модификатора, что в последующем окажет негативное влияние на удобоукладываемость и уплотняемость асфальтобетонных смесей на основе модифицированного битума. Для создания оптимальных условий приготовления модифицированного вяжущего за счет полного распределения и набухания полимера в объеме битума, улучшения