

ДОРОЖНЫЙ БИТУМ С ТЕХНОГЕННЫМ МОДИФИКАТОРОМ



Н.К. ИШМУХАМЕДОВА*,
доктор технических наук,
главный научный сотрудник,
<https://orcid.org/0000-0001-8764-6979>

НАО «Атырауский университет нефти и газа им. Сафи Утебаева»,
Республика Казахстан, 060027, г. Атырау, ул. М. Баймуханова, 45–а

Для получения нефтяных битумов использована экономически нерентабельная для переработки высокосмолистая нефть месторождения Каражанбас в качестве добавки к гудрону смеси нефтей Мартыши + Мангыстау. В качестве модифицирующего и пластифицирующего агента использован техногенный модификатор – элементная сера (отход Тенгизского нефтегазоперерабатывающего комплекса), а также введены различные индукционные моменты, которые являются дополнительным источником структурообразования окисляемого исходного сырья.

Нефть месторождения Каражанбас, хоть и экономически нерентабельна для переработки, но является уникальной по компонентному составу. Она содержит большое количество высокомолекулярных и смолисто-асфальтовых компонентов (смола 24,18% и асфальтенов 4,85%), склонных к ассоциативным взаимодействиям и структурообразованию. Асфальтены, в свою очередь, являются стабилизаторами роста молекулярной массы и, в целом, вносят значительный вклад при повышении технологических параметров целевого продукта – битума. Механизм действия элементной серы заключается в том, что при диспергации с реакционной смесью происходит увеличение выделения кислых газов, таких как: H_2S , CO , SO_2 , что объясняется увеличением скоростей реакции поликонденсации и уплотнения. Этим самым скорость реакции осернения битума в реакционной системе увеличивается. С течением времени интенсивность выделения газов падает из-за постепенного

*Автор для переписки. E-mail: nasima.ishmuhamedova@mail.ru

уменьшения скоростей и дальнейшего прекращения реакций уплотнения и поликонденсации. Структура битума стабилизируется.

В качестве дополнительного объекта структурообразователя были использованы индукционные моменты. В результате создания индукционных моментов увеличивался объем реакционноспособных моноциклоароматических и бициклоароматических углеводородов (что было подтверждено показателями инструментального анализа), которые способствуют ускорению процесса образования высокомолекулярных соединений, что приводит к повышению молекулярного веса окисляемого исходного сырья, благодаря чему улучшаются технологические параметры получаемого битума. Техногенная сера и индукционные моменты в тандеме оказывают суммарный эффект на физико-механические характеристики создаваемого нефтяного битума.

Резюмируя вышеизложенные результаты экспериментальных работ, следует отметить, что, выбирая расчетное количество исходного сырья, добавок и варьируя различными индукционными моментами, можно получить битум марки БН 80/120, а это дает возможность утилизировать техногенные отходы, что является экономически и экологически целесообразным.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нефть месторождения Каражанбас, гудрон, модификатор, индукционные моменты.

ТЕХНОГЕНДІ МОДИФИКАТОРЫ БАР ЖОЛ БИТУМЫ

Н.К. ИШМУХАМЕДОВА, техника ғылымдарының докторы, бас ғылыми қызметкер, <https://orcid.org/0000-0001-8764-6979>

«Сафи Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті» КЕАҚ,
Қазақстан Республикасы, 060027, Атырау қ, М. Баймұханов көшесі, 45-а

Мұнай битумдарын игеру үшін Мартыши + Маңғыстау мұнай қоспасының гудронына қосымша ретінде Қаражанбас кен орнының жоғары шайырлы мұнайын қайта өңдеу үшін экономикалық рентабельді емес мұнай пайдаланылды. Модификациялаушы және пластификациялаушы агент ретінде техногендік модификатор – элементті күкірт (Теңіз мұнай-газ өңдеу кешенінің қалдықтары) қолданылды, сондай-ақ тотықтандырылатын бастапқы шикізаттың құрылым түзілуінің қосымша көзі болып табылатын түрлі индукциялық сәттер енгізілді.

Қаражанбас кен орнының мұнайын өңдеу үшін экономикалық тиімсіз болса да, компоненттік құрамы бойынша бірегей болып табылады. Ол жоғары молекулалық және шайыр-асфальтендік компоненттердің (шайырлар 24,18% және асфальтендер 4,85%) ассоциативті өзара іс-қимылға және құрылым жасауға бейім. Асфальтендер өз кезегінде молекулалық массаның өсуін тұрақтандырғыштар болып табылады және тұтастай алғанда мақсатты өнім – битумның технологиялық параметрлерін арттыруда елеулі үлес қосады. Элементтік күкірттің әсер ету механизмі реакциялық қоспамен диспергация кезінде H_2S , CO , SO_2 сияқты қышқыл газдардың бөлінуінің артуы жүреді, бұл поликонденсация және тығыздау реакцияларының жылдамдықтарының артуымен түсіндіріледі. Бұл реакциялық жүйеде битум күкірттену реакциясының жылдамдығы артады. Уақыт өте келе газдардың бөліну қарқындылығы жылдамдықтардың біртіндеп азаюынан, тығыздау және поликонденсация реакцияларының одан әрі тоқтатылуына байланысты құлайды. Битум құрылымы тұрақтанады.

Құрылым құрушының қосымша объектісі ретінде индукциялық сәттер қолданылды. Индукциялық сәттерді құру нәтижесінде жоғары молекулалық қосылыстардың пайда болу процесін жылдамдатуға ықпал ететін реакциялық қабілетті моноциклоароматикалық және бициклоароматикалық көмірсутектердің көлемі артты (бұл аспаптық талдау көрсеткіштерімен расталған), бұл тотықтандырылатын бастапқы шикізаттың молекулалық

салмағының артуына алып келеді, осының арқасында алынатын битумның технологиялық параметрлері жақсарады. Техногенді күкірт және тандемдегі индукциялық сәттер өзiрленетiн битумның физикалық-механикалық сипаттамаларына жиынтық әсер етеді.

Жоғарыда баяндалған эксперименталды жұмыстардың нәтижелерін түйіндей келе, бастапқы шикізаттың, қоспалардың есептік санын таңдай отырып және әртүрлі индукциялық сәттермен талдау жасап БН 80/120 маркалы битум алуға болатынын атап өткен жөн, бұл техногенді қалдықтарды кәдеге жаратуға мүмкіндік береді, бұл экономикалық және экологиялық мақсатқа сай болып табылады.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: Қаражанбас мұнайы, аудрон, модификатор, индукциялық сәттер.

ROAD BITUMEN WITH A MAN-MADE MODIFIER

N.K. ISHMUHAMEDOVA, Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher,
<https://orcid.org/0000-0001-8764-6979>

«Atyrau Oil and Gas University named after Safi Uterbayev» NJSC
 Republic of Kazakhstan, 060027, Atyrau, M. Baimukhanov st., 45–a

In this work, for the development of oil bitumens, the high-tar oil of the Karazhanbas field, which is economically unprofitable for processing, is used as an additive to the tar of a mixture of oils of Martyshi + Mangystau. As a modifying and plasticizing agent, a technogenic modifier – elemental sulfur (waste from the Tengiz oil and gas processing complex) was used, and various induction moments were introduced, which are an additional source of structure formation of the oxidized feedstock.

The Karazhanbas oil field, although economically unprofitable for processing, is unique in its component composition. It contains a large number of high-molecular and resinous-asphaltene components (resins 24, 18% and asphaltenes 4, 85%) prone to associative interactions and structure formation. Asphaltenes, in turn, are stabilizers of molecular weight growth, and, in general, make a significant contribution to improving the technological parameters of the target product-bitumen. The mechanism of action of elemental sulfur is that when dispersed with a reaction mixture, there is an increase in the release of acid gases, such as: H₂S, CO, SO₂, which is explained by an increase in the rates of polycondensation and compaction reactions. This increases the rate of reaction of bitumen sulphurization in the reaction system. Over time, the intensity of gas release decreases due to a gradual decrease in the rates and further cessation of compaction and polycondensation reactions. The structure of the bitumen stabilizes.

Induction moments were used as an additional object of the structure builder. The creation of the induction factors increased the amount of reactive monocularity and bicyclogermacrene hydrocarbons (as confirmed by the indicators of instrumental analysis) that accelerate the formation of high molecular compounds, which leads to increased molecular weight of oxidizable starting material, thereby improving the technological parameters of the resulting bitumen. Technogenic sulfur and induction moments in tandem have a combined effect on the physical and mechanical characteristics of the developed bitumen.

Summarizing the above results of experimental work, it should be noted that by choosing the calculated amount of raw materials, additives and varying various induction moments, you can get bitumen of the BN 80/120 brand, and this makes it possible to dispose of man-made waste, which is economically and environmentally appropriate.

KEY WORDS: Karazhanbas oil, tar, modifier, induction moments.

Проблема повышения качества дорожных покрытий весьма важна для казахстанского дорожного строительства, поскольку интенсивность ввода новых автомагистралей по программе «Нұрлы жол» напрямую связана с требуемым объемом затрат на ежегодный ремонт дорожных покрытий и определяется им. В этой ситуации достаточно остро ставятся вопросы производства качественных дорожных битумов, обеспечивающих значительное увеличение долговечности асфальтобетонных покрытий.

Основным процессом производства битумов в странах СНГ является окисление – продувка гудронов воздухом при температурах 230–300°C и продолжительности 12 часов. Процесс окисления останется основным, по крайней мере, в ближайшей перспективе, так как углубление переработки нефти, способствующее переходу на получение битумов, прежде всего, дорожных, в процессе глубокой вакуумной перегонки происходит медленно. Следует отметить, что действующему в СНГ стандарту лучше соответствуют битумы процесса окисления [1]. Основными факторами, определяющими свойства окисленных битумов, являются групповой состав исходного сырья и технологические параметры окисления, а также способ изменения качественных показателей окисленных битумов за счет введения модификаторов, структурообразователей в исходное сырье [2]. Невысокая пластичность окисленных битумов, полученных только из гудрона, обусловлена повышенным содержанием асфальтенов, образующих достаточно жесткую структурную сетку, поэтому структурирование битума осуществляется в большей мере за счет смол, чем за счет асфальтенов [3].

Следует отметить, что дорожные вяжущие, традиционно производимые на Павлодарском НПЗ по обычной технологии окисления, в силу ряда причин становятся все более малопригодными для строительства долговечных дорожных покрытий. Они характеризуются недостаточной устойчивостью к процессам окислительного старения, обладают невысокими значениями показателя растяжимости (до и после старения), плохо сцепляются с минеральными материалами кислого характера, что приводит к выщелачиванию отдельных частиц дорожного покрытия под действием нагрузок [4, 5].

Данная работа является продолжением исследований [6]. Для разработки нефтяных битумов использованы: гудрон смеси нефтей Мартыши + Мангыстау с температурой размягчения 24°C, вакуумный остаток > удалит пробел 450°C высокосмолистой нефти (ВСН) месторождения Каражанбас, модификатор – элементная сера Тенгизского нефтегазоконденсатного завода и дополнительный структурообразователь – индукционные моменты.

Гудрон смеси нефтей Мартыши + Мангыстау 1:1, имеющий следующие характеристики, представлен в *таблице 1*.

Физико-химические параметры обезвоженной и обессоленной высокосмолистой нефти месторождения Каражанбас и нефти месторождения Каламкас в качестве сравнительного анализа представлены в *таблице 2*.

Таблица 1 – Гудрон смеси нефтей Мартыши + Мангыстау

Параметры	Показатели
Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³	966,5
Молекулярная масса	675
Коксуемость, масс, %	5,8
Содержание, масс, %	
Элементный состав:	
углерод	83,8
водород	13,6
сера	0,3
Компонентный состав:	
масла	67,3
смолы	23,4
асфальтены	8,1

Таблица 2 – Физико-химические характеристики нефтей

Показатели	Месторождения нефтей	
	Каражанбас	Каламкас
Глубина залегания, м	285–290	845–858
Удельный вес, ρ_4^{20}	0,9418	0,9217
Молекулярная масса	384	285
Содержание, % мас.:		
смола	24,18	12,14
асфальтенов	4,85	1,48
парафина	1,50	3,18
Элементный состав, % масс.:		
C	82,51	84,10
H	11,79	12,00
N	0,85	0,64
S	2,55	1,62
O	2,30	1,64
Выход фракций, % мас.:		
НК – 200°C	6,00	14,76
200–250°C	3,00	5,43
250–300°C	6,84	8,36
300–350°C	10,11	11,21
350–400°C	5,13	6,86
400–450°C	12,15	4,38

Из таблицы 2 следует, что выбранная каражанбасская нефть в качестве добавки к гудрону для получения нефтяного битума, в отличие от нефти месторождения Каламкас, отличается повышенной смолистостью (24,18% мас.) и асфальтенов (4,85% мас.) Следует отметить, что асфальтены, в свою очередь, являются стабилизаторами роста молекулярной массы и, в целом, вносят определенную лепту при улучшении технологических параметров получаемого битума [7–9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс окисления гудрона и вакуумного остатка $>450^{\circ}\text{C}$ высокосмолистой нефти проводили в барботажном реакторе при термостатировании $200\text{--}210^{\circ}\text{C}$, удельном расходе воздуха $1,8\text{--}2$ л/мин•кг.

В процессе окисления реакционная смесь была два раза подвергнута индукционной обработке. Процесс окисления исходного сырья был завершен при достижении битумным вяжущим температуры по КиШ $28\text{--}30^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную смесь деконтировали в лабораторный смеситель и дали остыть до $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$. После достижения вышеупомянутой температуры включили обогрев и при интенсивной диспергации внесли расплавленную серу. Термостатирование реакционной смеси колебалось в пределах допустимой нормы работы с элементной серой. Время диспергации зависит от готовности получаемого целевого продукта.

Следует отметить немаловажную роль индукционных моментов. В результате создания индукционных моментов увеличивается объем реакционноспособных бициклоароматических и полициклоароматических углеводородов (что было подтверждено показателями инструментального анализа), которые способствуют ускорению процесса образования высокомолекулярных соединений, что приводит к повышению молекулярного веса окисляемого сырья, благодаря чему улучшаются технологические характеристики получаемого битума.


Технологические параметры битумного вяжущего представлены в *таблице 3*.

Таблица 3 – Результаты испытаний образца нефтяного битума, полученного в условиях лаборатории

Наименование	ГОСТ 22245–90	Битум марки БН 80/120
Глубина проникания иглы, см при 25°C при 0°C , не менее	91–130 28	105 30
Температура размягчения, $^{\circ}\text{C}$ не менее	43	48
Растяжимость, см, не менее: при 25°C при 0°C	65 4,0	66,5 4,2
Температура вспышки, $^{\circ}\text{C}$, не менее	230	230
Температура хрупкости, $^{\circ}\text{C}$, не более	- 17	-15

Из данных *таблицы 3* следует, что в результате данной работы был получен нефтяной битум со следующими технологическими характеристиками: пенетрацией при $25\text{--}105^{\circ}\text{C}$; температурой размягчения 48°C ; дуктильностью при 25°C , $66,5$ см; температурой вспышки 230°C и температурой хрупкости минус 15°C , что соответствует ГОСТ 22245–90 на марку битума БН 80/120.

Таким образом, большое содержание в нефти Каражанбас высокомолекулярных компонентов, склонных к ассоциативным взаимодействиям и структурообразованию в тандеме с гудроном смеси нефтей Мартыши + Мангыстау с добавлением техно-

генного модификатора – элементарной серы и введенных индукционных моментов, приводит к повышению технологических параметров целевого продукта – битумного вяжущего, а также дает возможность рационально утилизировать побочные продукты нефтепереработки, что является экономически и экологически целесообразным. 

REFERENCES

- [1] Грудников И.Б. *Нефтяные битумы. Процессы и технологии производства*. Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ; 2015. 288 с. [Grudnikov I. B. *Oil bitumens. Production processes and technologies*. Ufa: Publishing house GUP INKhP RB; 2015. 288 p. (In Russ.)]
- [2] Шрубок А.О., Грушова Е.И. Особенности жидкофазного окисления нефтяного гудрона в присутствии модификаторов. *Нефтехимия*. 2017; 57(5):545–550. [Shrubok A. O., Grushova E.I. Features of liquid-phase oxidation of oil tar in the presence of modifiers. *Neftekhimiya / Petroleum Chemistry* 2017; 57(5):545–550. (In Russ.)]
- [3] Ишмухамедова Н.К., Дюсенгалиев К.И. Окисление гудрона в присутствии высокосмолистой нефти. *Химия и технология топлив и масел*. 1990; 8:14–15. [Ishmukhamedova N.K., Dyusengaliev K. I. Oxidation of tar in the presence of high-tar oil. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel / Chemistry and technology of fuels and oils*. 1990; 8:14–15. (In Russ.)]
- [4] Печеный В.Г. *Битумы и битуминозные композиции*. Москва; 1990. 256 с. [Pecheny V.G. *Bitumens and bituminous compositions*. Moscow; 1990. 256 p. (In Russ.)]
- [5] Кутын Ю.А., Хайрутдинов И.Р., Имашев У.Б. и др. Рациональные направления производства дорожных битумов. *Башкирский химический журнал*. 1996; 3(3):27–32. [Kutin Yu. A., Khairutdinov I. R., Imashev U. B. and others. Rational directions of road bitumen production. *Bashkirskij himicheskij zhurnal / Bashkir chemical journal*. 1996; 3(3):27–32. (In Russ.)]
- [6] Ishmukhamedova N.K., Akzhigitov A.S., Ismukhanbetov R.G., Abilkhairov A.I. Патент РК № 33196, 2018. Sposob polucheniya bituma [Method for obtaining bitumen] Patent KZ, no. 33196, 2018.
- [7] Лесер Д. Коллоидная структура битума: последствия для реологии и механизмов модификации битума. *Коллоидный журнал*. 2009; 145:42–82. [Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: consequences on rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Kolloidnyj zhurnal / Colloid Journal* 2009; 145: 42–82. (In Russ.)]
- [8] Лу С., Ределиус П. Состав и характеристика восков, выделенных из битумов. *Энергетика и топливо*. 2006; 20:653–660. [Lu X., Redelius P. Compositional and characterization of waxes isolated from bitumens. *Энергетика и топливо / Energy & Fuel*. 2006; 20:653–660. (In Russ.)]
- [9] Stachowiak C., Vigue J.-R., Grolier J.-P.E. et al. Effect of n-alkanes on asphaltene structuring in petroleum oils. *Langmuir*. – 2005. – № 21. – P. 4824–4829.]