

УДК 665.637.8

*А.О. Шрубок*

## МОДИФИКАТОРЫ СЫРЬЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Исследовано влияние продуктов пиролиза бурых углей, горючих сланцев на сырье процесса получения окисленных битумов. Показано, что введение модификатора оказывает влияние на кинетику процесса и физико-химические свойства получаемых продуктов.

### ***Введение***

Наиболее актуальными проблемами в производстве вяжущих на основе нефтяного окис-

ленного битума, является качество и долговечность получаемых материалов. Современные исследования, проводимые с целью решения ука-

© А.О. Шрубок, 2013

занных проблем, направлены на изыскание экономически обоснованных и наименее затратных методов совершенствования получения нефтяных окисленных битумов с заданными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками. На основе анализа литературных данных [1,2] было установлено, что наименее затратным способом воздействия на товарные свойства получаемых битумных материалов является применение модификаторов различной химической природы. Использование в качестве вяжущего материала в дорожном строительстве продуктов переработки твердых горючих ископаемых известно давно [3], однако, несмотря на высокие адгезионные и физико-механические свойства, дорожные материалы на их основе имеют также и ряд недостатков: низкая водоустойчивость, узкий диапазон пластичных свойств. Входящие в состав продуктов термопереработки горючих ископаемых фенолы способны ингибировать радикальные процессы окисления готового продукта, а наличие ненасыщенных соединений и соединений с полярными группами способствовать лучшей адгезии битумного вяжущего с минеральными наполнителями, что может оказать положительный эффект при использовании их в качестве модификаторов нефтяного сырья.

Данная работа направлена на поиск и разработку новых модификаторов нефтяного сырья на основе смол пиролиза горючих ископаемых, с целью совершенствования процесса получения окисленных битумов с улучшенными физико-химическими характеристиками.

**Экспериментальная часть**

Для установления влияния продуктов пиролиза горючих ископаемых на кинетику процесса получения окисленных битумов, в нефтяное сырье (гудрон производства ОАО «Нафтан», г. Новополоцк) при перемешивании вводили смолы пиролиза горючих ископаемых в количестве 0,5–5,0 мас.%, проводили процесс окисления полу-

ченного модифицированного сырья при температуре  $245 \pm 1^\circ\text{C}$ , расходе воздуха 1,4 л/мин и продолжительности окисления 8 ч с отбором проб каждые 2 ч. Основные свойства используемого нефтяного сырья и смол пиролиза горючих ископаемых представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

**Физико-химические свойства нефтяного гудрона производства ОАО «Нафтан»**

Показатель	Значение	
Относительная плотность, $\rho_{20}^{20}$	1,007	
Температура н. к., $^\circ\text{C}$	>450	
Пенетрация при $25^\circ\text{C}$ , 0,1 мм	>290	
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	34,3	
Групповой состав, мас. %: асфальтены	7,5	
	масла	68,4
	смолы	24,1

Для оценки кинетики процесса окисления и соответствия получаемых окисленных битумов требованиям качества по СТБ EN 1446 определяли групповой состав продуктов, температуру размягчения по методу кольца и шара, пенетрацию и индекс пенетрации. Степень замещенности, алифатичности и ароматичности рассчитывали по данным ИК-спектроскопии, выполненной на приборе Фурье-спектрометр «Nexus» (Thermo Nicolet, США) в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с обработкой данных на ЭВМ.

Результаты и их обсуждение. Для оценки кинетики процесса можно использовать такой показатель, как температура размягчения. Так, введение в нефтяное сырье смол пиролиза бурых углей оказывает ингибирующее действие на скорость процесса окисления, а смолы пиролиза сланцев – каталитическое (табл. 3). Это может быть обусловлено, различным химическим составом используемых смол пиролиза. Ингибирующее действие пиролизных смол бурых углей обусловлено высоким содержанием фенольных соединений, нена-

Таблица 2

**Физико-химические свойства пиролизных смол горючих ископаемых**

Показатель	Смола пиролиза бурых углей Лельчицкого углепровадения	Смола пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения	
Относительная плотность, $\rho_{20}^{20}$	0,9412	0,8964	
Температура н. к., $^\circ\text{C}$	75	66	
Содержание не растворяющихся в толуоле веществ, мас. %	0,095	0,08	
Содержание фенолов, мас. %	7,03	3,7	
Зольность пека, мас. %	1,1	0,03	
Фракционный состав, мас. %: легкая фракция (н.к.– $180^\circ\text{C}$ )	4,1	13,2	
	фенольная фракция ( $180\text{--}200^\circ\text{C}$ )	2,2	5,1
	нафталиновая фракция ( $200\text{--}227^\circ\text{C}$ )	4,6	3,6
	поглотительная фракция ( $227\text{--}270^\circ\text{C}$ )	9,8	16,4
	антраценовая фракция ( $270\text{--}360^\circ\text{C}$ )	38,6	21,0
	пек	37,6	39,9

Физико-химические свойства окисленных битумов

Сырье, используемое при получении битума	Показатели			
	$T_{разм.}, ^\circ C$	Пенетрация при $25^\circ C, 0,1 \text{ мм}$	Индекс пенетрации	$T_{хр.} (^*, ^\circ C)$
Нефтяной гудрон	55	64	0,60	-10,8
Нефтяной гудрон+1,5% смолы пиролиза бурых углей	54	64	0,37	-13,4
Нефтяной гудрон+3,0% смолы пиролиза бурых углей	53	67	0,25	-15,3
Нефтяной гудрон+5,0% смолы пиролиза бурых углей	51	78	0,22	-17,5
Нефтяной гудрон+1,5% смолы пиролиза горючих сланцев	55	75	1,05	-7,6
Нефтяной гудрон+3,0% смолы пиролиза горючих сланцев	56	72	1,16	-5,9
Нефтяной гудрон+5,0% смолы пиролиза горючих сланцев	57	70	1,30	-3,9

Примечание: \* – расчетная величина

Таблица 4

Относительные значения оптической плотности полос поглощения по ИК-спектрам окисленных битумов

Сырье для получения окисленного битума	$D_x/D_{1600}$					$D_{1462}/D_{720}$
	$D_{2900}$	$D_{1450}$	$D_{2728}$	$D_{1032}$	$D_{860}+D_{813}+D_{745}$	
Нефтяной гудрон	1,2	1,2	0,9	1,0	2,9	1,2
Нефтяной гудрон+1,5% смолы пиролиза бурых углей	1,4	1,3	0,9	0,9	3,4	1,6
Нефтяной гудрон+1,5% смолы пиролиза бурых углей (*)	1,7	1,4	0,8	0,9	2,7	1,8

Примечание: \* – результаты представлены для битума после старения в течение 5 ч

сыщенных соединений и полиароматических компонентов. Согласно полученным экспериментальным данным, введение в качестве модификатора смол пиролиза горючих ископаемых позволяет получать окисленные битумы улучшенного качества. При этом, с увеличением содержания смолы пиролиза бурых углей в исходном сырье снижается индекс пенетрации и увеличивается температура хрупкости, что свидетельствует об улучшенных эксплуатационных свойствах окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья по сравнению с битумом, полученным по традиционной технологии.

В случае применения в качестве модификатора смол пиролиза горючих сланцев, скорость процесса окисления возрастает с увеличением количества введенного модификатора, при этом увеличивается температура размягчения, индекс пенетрации и уменьшается температура хрупкости.

Таким образом, наибольший интерес представляет процесс получения битума из нефтяного гудрона, модифицированного пиролизной смолой бурых углей.

В табл. 4 приведены результаты измерений относительной оптической плотности полос поглощения, проведенных согласно [4].

Анализ относительных оптических плотностей  $D_x/D_{1600}$  и  $D_x/D_{720}$  полос поглощения битума, полученного по традиционной технологии, и битума, полученного из модифицированного гудрона, до и после старения в течение 5 ч показывает следующее:

– возрастает количество метиленовых групп в нафтеновых кольцах (т.к. возрастает отношения  $D_{2900}/D_{1600}$  и  $D_{1462}/D_{720}$ );

– в битуме, полученном на базе модифицированного гудрона несколько снижается содержание кислородсодержащих групп;

– модификация гудрона обеспечивает получение нефтепродукта с более высоким содержанием  $CH_3$ -групп, причем, число последних возрастает в процессе старения битума. В определенной степени это обусловлено образованием полизамещенных ароматических углеводородов.

#### Выводы

Результаты выполненных исследований позволили установить, что модификаторы на основе пиролизных смол горючих ископаемых оказывают влияние на кинетику процесса окисления, на свойства получаемых окисленных битумов, их структурную организацию и эксплуатационные свойства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поконова Ю.В. Нефтяные битумы. – СПб.: Синтез, 2005. – 154 с.
2. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. – М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008. – 117 с.
3. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. – М.: Транспорт, 1984. – 229 с.
4. Петров С.М. Модификаторы полифункционального действия для получения окисленных дорожных битумов с улучшенными свойствами: Автореф. дис...канд. техн. наук: 02.00.13 / Казанский гос. технол. ун-т. – Казнь, 2009. – 22 с.

Поступила в редакцию 29.04.2013