

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы Айнабекова Нуржана Бауыржановича на тему: «Регулирование структурных превращений в процессах производства модифицированных битумных материалов из остатков нефтей Казахстанских месторождений» представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе 8D07170–«Химическая технология органических веществ»

Нефтяные битумы благодаря ряду ценных эксплуатационных свойств и увеличивающимся масштабам производства являются одними из наиболее широко используемых в строительной индустрии продуктов нефтепереработки, особенно в дорожном строительстве. Их используют для строительства и ремонта дорожных и аэродромных покрытий, оснований полов промышленных зданий, стабилизации грунтов, защиты от коррозии металла и бетона, изготовления кровельных, гидро-, тепло- и пароизоляционных покрытий и материалов, защиты от радиоактивных излучений, в производстве лакокрасочных материалов и др.

Спрос на высококачественные нефтяные битумы имеет тенденцию к росту. Повышаются также требования к качеству вырабатываемых нефтебитумов, предъявляемые потребителями данного вида продукции.

В связи с тем, что битум долгое время считался в нашей стране не целевым, а побочным продуктом нефтепереработки, большинство вырабатываемых в РК битумов не удовлетворяют требованиям технических норм. Кроме того, неуклонно повышающиеся требования к качеству и эксплуатационным характеристикам материалов на основе битума уже не могут быть удовлетворены лишь за счет выбора сырья и совершенствования технологии производства битума.

Существенного улучшения свойств битума можно достичь введением в их состав наполнителей, поверхностно-активных веществ и различных модификаторов, в частности, полимеров и их отходов, т.е. получая битумно-полимерные композиции. Модификация битумов полимерами позволяет увеличить тепло-, морозо-, атмосферостойкость и стойкость к агрессивным средам, пластичности эластичность композиций.

Исследования, направленные на изучение новых местных сырьевых источников для производства высококачественных дорожных битумов, разработка и изучение основных принципов и закономерностей при подготовке сырья битумного производства и в процессе его окисления, а также при производстве товарной продукции, основанных на научном подходе к выбору и применению модифицирующих добавок и компонентов к битумам представляют собой весьма актуальную тему.

В большинстве случаев в качестве модификаторов битума используют полимеры. Себестоимость таких полимерно-модифицированных битумов достаточно высока. Поэтому актуальным является вопрос снижения себестоимости вяжущего за счёт вовлечения в состав битумных композиций

более дешёвых добавок, которые можно получать на основе различных техногенных отходов.

Целью исследования является регулирование структурных превращений в сырье и продуктах производства окисленных и модифицированных битумных материалов, отвечающих современным требованиям к качеству, из остатков некоторых нефтей Казахстанских месторождений.

Задачи исследования:

- исследование характеристик ряда остатков тяжелых нефтей различной глубины отбора, полученных при перегонке тяжелой высокосмолистой нефти Западного Казахстана и оценка возможностей их использования для производства высококачественных дорожных битумов;

- исследование группового химического состава сырья и его влияния на результаты процесса окисления битума и основных качественных показателей полученных битумов;

- обоснование выбора нефтяных остатков в наибольшей степени пригодных для получения высококачественных дорожных битумов;

- наработка лабораторных образцов окисленных битумов - основ для модифицирования, соответствующих маркам БНД 90/130; БНД 70/100; БНД 50/70;

- исследование структуры модифицированных битумов и установление механизма взаимодействия выбранных добавок с битумным вяжущим;

- подбор технологии совмещения битумов с деструктатами резиновых отходов и исследование процессов получения полимер резиносодержащих битумных вяжущих.

Методы и объекты исследования. Методология исследования заключалась в системном изучении физико-химических свойств, детального фракционного и химического составов исходных гудронов и битумов, полученных на их основе и базируется на фундаментальных и экспериментальных достижениях в области переработки тяжелых нефтяных остатков и нефтяных дисперсных систем. В работе для исследования свойств сырья битумного производства, битумных материалов и битумно-полимерных композиций использовались стандартные методы определения температуры размягчения на приборе «Кольцо и Шар» по ГОСТ 11506, температуры хрупкости по ГОСТ 11507-78, пенетрации по ГОСТ 11501, дуктильности по ГОСТ 11505. При выполнении работы были применены современные физико-химические методы исследования и анализа исходных и конечных продуктов: ИК-Фурье-спектроскопия (Shimadzu JR Prestige-21) и низковакуумная сканирующая электронная микроскопия (JEOLJSM-6490 LA). При обработке результатов экспериментальных исследований использованы методы математического моделирования и статистической обработки данных.

Объектами исследования являются: нефть месторождения Каламкас; остатки этой нефти, выкипающие выше 380, 400, 420°C; шинный регенерат из шинной крошки; модификатор битумов - сополимер этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом (ЭБГ); резиновая крошка с размерами 0,6–1,0 мм;

технический углерод (полученный утилизацией старых автопокрышек методом пиролиза) ТОО «ЭКО-Шина».

Основные положения, выносимые на защиту:

- совокупность новых данных об изменении структурно-группового состава битумов из остатков тяжелых нефтей Казахстана;
- результаты экспериментальных исследований зависимостей физико-химических свойств дорожных битумов от глубины отбора дистиллятных фракций тяжелой высокосмолистой Каламкаской нефти;
- рациональные составы модифицированных битумных и полимернобитумных вяжущих;
- результаты модификации битума шинным регенератом;
- результаты модификации битума техническим углеродом из изношенных шин;
- математическая модель производства битума модифицированного полимерными добавками;
- основные экономические показатели производства битумного материала модифицированного техническим углеродом ТОО «ЭКО-Шина».

Основные результаты исследования:

- определены оптимальные технические требования к сырью, на базе остатков переработки Каламкаской нефти, предназначенному для получения высококачественных дорожных битумов;
- технологические решения получения комбинированных полимерсодержащих добавок, их оптимальные концентрации для модифицирования свойств битумов с целью обеспечения их необходимым качеством;
- установление максимально возможного введения технического углерода из изношенных автошин в битум марки БНД 50/70 меньше (4% масс.). В битум марки БНД 70/100 имеется возможность вводить технический углерод из изношенных шин до 5% масс.;
- опытно-промышленные испытания модифицированных техническим углеродом ТОО «ЭКО-Шина» битумов марок БНД70/100 и БНД 50/70 на ТОО «Нефтехимстрой-Юг»;
- технология получения модифицированного битума, которая подтверждена патентами РК на полезную модель (№9179; и №9497);
- результаты предварительных технико-экономических расчетов, которые показывают, что экономическая эффективность производства битумных материалов, модифицированных техническим углеродом из изношенных автошин ТОО «ЭКО-Шина» составляет 34 334 136 тенге в год.

Обоснование новизны и важности полученных результатов:

- установлено, что окисленные битумы, полученные из вакуумного остатка Каламкаской нефти, выкипающих при температуре выше 380 и 400°C соответствуют нефтяному дорожному битуму марки БНД 70/100 по СТ РК 1373 – 2013. Остатки атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти Каламкаского месторождения рекомендуются в качестве самостоятельного сырья, компонента

сырья при производстве окисленных дорожных битумов или основы для получения модифицированных битумов на предприятиях Республики Казахстан;

- установлена взаимосвязь между групповым составом и показателями качества остаточных и окисленных битумов, полученных из различных остатков Каламкаской нефти. С увеличением смол и асфальтенов в остатках (17,4/7,7 при 380°C; 19,6/9,8 при 400°C; 22,5/12,4 при 420°C) увеличивается плотность (964,0 кг/м³ при 380°C; 969,2 кг/м³ при 400°C; 975,8 кг/м³ при 420°C), содержание общей серы (1,82 %масс. при 380°C; 1,97 % масс. при 400°C; 2,06 %масс. при 420°C), коксуемость по Конрадсону (8,5% при 380°C; 10,3% при 400°C; 11,4% при 420°C), температура вспышки (214°C при 380°C; 219°C при 400°C; 228°C при 420°C) и условная вязкость при 80°C (8,6 сек. при 380°C; 16,8 сек. при 400°C; 20,2 при 420°C);

- установлено, что оптимальная битумно-регенератная композиция (с содержанием шинного регенерата 20%) превосходит по комплексу свойств битум, модифицированный оптимальным содержанием ЭБГ (1,6%). Технология модификации битума регенератом менее длительна, экономически более выгодна и экологически эффективна, поскольку при этом утилизируются многотоннажные отходы изношенных автошин;

- установлена возможность применения технического углерода из изношенных автошин в качестве модификатора нефтяного битума. Рациональным количеством добавки следует считать 4% технического углерода из изношенных автошин для БНД50/70, а для БНД70/100 до 5%;

- предложен химический метод девулканизации резин для модификации битумов, в котором девулканизация происходит непосредственно в среде битума. При этом достигается основная цель - модификация битума линейным каучуком. В качестве девулканизирующих агентов используются соединения, состоящего из ДБУ и ТФФ (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен и компатибилизатор) весовое соотношение 1:1. Компатибилизатором является продукт перегонки нефти с температурой кипения выше 240°C.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в обосновании изменения группового химического состава гудронов при проведении окисления при различной продолжительности. Определены оптимальные технические требования к сырью на базе остатков переработки Каламкаской нефти, предназначенных для получения высококачественных битумов дорожных марок. Установлен рабочий диапазон условной вязкости сырья при 80°C, что составляет 8.6-16.8с.;

Данная работа имеет практическое значение при оптимизации рецептуры сырья битумного производства и в процессе его окисления, а также при производстве товарной продукции, для получения нефтяных битумных материалов с качеством, удовлетворяющим современным требованиям потребителей. Об эффективности применения использования технического углерода из изношенных автошин в качестве модифицирующих добавок свидетельствуют результаты проведенных промысловых испытаний, где установлено, что введение технического углерода из изношенных автошин оказывает различное влияние на разные битумы: снижает температуру

размягчения, улучшает эластичность битумного вяжущего, понижает пенетрацию на основе битума БНД70/100, а на основе битума БНД50/70 повышает, что приводит к изменению марки исходного битума, а также улучшает важный показатель низкотемпературных свойств – температуру хрупкости. Рациональным количеством добавки рекомендуется 4% технического углерода из изношенных автошин для БНД 50/70, а для БНД 70/100 до 5%. (акт испытаний на предприятии ТОО «Нефтехимстрой-Юг» битумов марок БНД70/100 и БНД 50/70. №99, 31.05.2024г.). Результаты работы также внедрены в учебный процесс по дисциплине «Современные и перспективные термолитические процессы нефтепереработки» (акт №89 от 29.05.2024г.). По результатам исследований получены 2 патента на полезную модель РК №9179; и №9497.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационная работа выполнена на кафедре «Технология неорганических и нефтехимических производств» в НАО «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова», научно-исследовательской лаборатории «Нефтехимия и композитные полимерные материалы» в рамках государственной бюджетной НИР Б-21-03-03: по теме «Разработка новых технологий и процессов переработки углеводородного сырья Республики Казахстан для получения моторных топлив и продуктов специального назначения с улучшенными эксплуатационными свойствами».

Научные данные диссертации основаны на результатах, полученных проведением экспериментальных работ и физико-химических исследований с применением современных исследовательских оборудований и приборов. Работы связанные с математическим моделированием и обработкой данных выполнены с использованием среды программирования MatLab.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации:

По теме диссертации опубликованы 13 научных работ, в том числе: 1 статья в международных научных изданиях, входящих в базу данных «Scopus», 3 статьи в изданиях, рекомендуемых уполномоченным органом, 7 статей в сборниках международных и республиканских конференций, 2 патента РК на полезную модель.

1. Статья «Bituminous modified materials from Kazakhstani oil field» в журнале *Advances in Polymer Technology* - подготовка обзора и анализ данных, получение и обработка результатов.

2. Статья «Выбор сырья для получения битумных материалов на основе местных ресурсов» в журнале «Известия НАН РК» - подготовка обзора и анализ литературных данных, получение и обработка результатов.

3. Статья «Influence of group chemical composition of highly viscous oil residues on quality of petroleum road bitumens» в журнале «Нефть и газ» - подготовка обзора и анализ литературных источников.

4. Статья «Use of carbon black as a modifier for petroleum bitumen» в журнале «Нефть и газ» - получение и обсуждение экспериментальных данных.

5. Статья «Модификацияланған битумды материалдарды өндіру» в сборнике 25-й международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых на тему «Химическая технология и биотехнология XXI века»

посвященная 30 летию Дня независимости Казахстана, а также 180 летию Ыбырая Алтынсарина, 110 летию Батырбека Биримжанова- подготовка обзора и анализ литературных источников.

6. Статья «Possibilities of regulating structural transformations using sulfur - bypassed oil product» в сборнике International Conference ICITE-2021 – подготовка обзора литературных источников.

7. Статья «Дорожные битумы из нефтей Казахстана» в сборнике Неделя науки СПбГМТУ-2021: сборник докладов Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+» - подготовка обзора литературных данных.

8. Статья «Значимость регулирования свойств сырья на эффективность производственных технологий получения битумов» в сборнике трудов МНТК «Актуальные проблемы морской энергетики» - поиск и анализ аналогов, подготовка обзора литературных источников.

9. Статья «Научно-технологические основы модификации свойств битумных материалов» в сборнике Неделя науки СПбГМТУ-2022: сборник докладов Всероссийского фестиваля науки «Наука 0+» - поиск и анализ аналогов, подготовка обзора литературных источников.

10. Статья «Изучение деструкции регенерата в процессе модификации битума» в трудах МНПК «Современные тренды высшего образования и науки в области химии и химической инженерии», посвященная 90-летию со дня рождения академика НАН РКЕ.М. Шайхутдинова - получение и обсуждение экспериментальных данных, поиск и анализ аналогов и прототипа.

11. Статья «Применения модифицированных битумных материалов казахстанских месторождений» в сборнике МНТК “Инновационные технологии и актуальные проблемы пищевой, химической и нефтегазовой промышленности” - получение и обсуждение экспериментальных данных.

12. Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф. Способ получения модифицированного битума. Патент на полезную модель №9197 РК, 2024.

13. Айнабеков Н.Б., Сагитова Г.Ф. Способ получения модифицированного битума. Патент на полезную модель №9497 РК, 2024.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 117 страницах компьютерного текста, включает 18 таблицы и 40 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка 170 использованных источников и приложений.