

На правах рукописи



Галиуллин Эдуард Александрович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ
ИЗ СВЕРХВЯЗКОЙ НЕФТИ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,
Фахрутдинов Рево Зиганшинович

Официальные оппоненты: **Рябов Валерий Германович**,
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», декан факультета химических технологий, промышленной экологии и биотехнологий (ХТФ)

Мухаматдинов Ирек Изаилович,
кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» старший, научный сотрудник НИЛ «Внутрипластовое горение» Института геологии и нефтегазовых технологий (ИГиНГТ)

Ведущая организация: Акционерное общество «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИ НП»)

Защита состоится «26» ноября 2020 года в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 212.080.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68 (зал заседаний Ученого совета, каб. 330)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=326222>

Автореферат разослан «__» сентября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук



Елена Анатольевна Емельянычева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. На сегодняшний день в России по-прежнему существует проблема обеспечения страны качественными битумными материалами для дорожного строительства. Это является одной из причин сокращения межремонтного срока эксплуатации дорог до 2-3 лет. Проблема получения дорожных битумов высокого качества во многих странах была решена целевым применением в битумном производстве высоковязких нефтей, таких как Венесуэльская. Высокое содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) при практически полном отсутствии твердых парафинов делает тяжелые нефти (ТН) благоприятным сырьем для производства дорожных битумов.

В Российской Федерации также имеется положительный опыт применения тяжелых нефтей в дорожном строительстве. В частности, в г. Санкт-Петербурге в течение 18 лет в качестве вяжущего применялся битум из тяжелой нефти Ярегского месторождения Республики Коми, что позволило значительно увеличить срок службы дорожного покрытия.

Республика Татарстан располагает значительными ресурсами ТН. На основании данных о свойствах ашальчинской сверхвязкой нефти (СВН) можно заключить, что ее потенциал для использования в традиционных процессах нефтепереработки достаточно низок ввиду высокого содержания серы, высокой плотности и вязкости, а также малого содержания светлых дистиллятов. Однако исходя из ее группового химического состава следует целесообразность использования ее в качестве сырья для получения дорожных битумов. Ужесточение требований к качеству дорожных битумов, в частности, по устойчивости к термоокислительному старению, ведет к необходимости изменения технологии их производства, поиску новых подходов.

Таким образом, разработка технологии производства дорожных битумов из сверхвязких нефтей является актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках федеральных и региональных программ:

- Постановление правительства РФ от 20 сентября 2017 года №1138. Федеральная целевая программа «Развитие транспортной системы России (2010–2020 годы)»;
- Программа развития нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан на 2015 - 2019 годы, утвержденная решением Совета Безопасности Республики Татарстан от 17 июня 2015 года (протокол от 23 июля 2015 года N ПР-219).

СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ ПРОБЛЕМЫ. Автор опирался на труды таких отечественных ученых как: Гун Р.Б., Грудников И.Б., Фрязинов В.В., Розенталь Д.А., Колбановская А.С., Михайлов В.В., Печеный Б.Г., Теляшев Э.Г., Кутьин Ю.А., Сюняев З.И., Поконова Ю.В., Худякова Т.С., Кемалов А.Ф., Туманян Б.П., Ганеева Ю.М., Гурарий Е.М., Хуснутдинов И.Ш. и других. Наряду с отечественными работами диссертант обращался к трудам зарубежных авторов, в той или иной степени касавшихся вопросов переработки тяжелых высоковязких нефтей: Анчита Х., Спейт Дж., Мушреф Х.Ш., Сантос Р., Каллос М.С., Мэйер Р, Йоргенсон П.

К моменту начала работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях отсутствовали сведения о влиянии состава и структуры битумов на показатель дуктильность при 0 °С, а также технологии «тонкослойного» окисления гудронов тяжелых нефтей.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Разработка технологии получения дорожных битумов из тяжелых нефтей на примере ашальчинской СВН, отвечающих современным требованиям к качеству. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Получение неокисленных (остаточных) битумов из СВН методами паротермической обработки, атмосферной перегонки с инертным газом, вакуумной перегонки;
- Разработка способа окисления гудронов СВН, основанного на усовершенствованной организации контакта фаз в реакторе;
- Подбор оптимального состава гудрона из ашальчинской СВН – сырья для получения окисленных битумов;
- Изучение влияния технологических параметров разработанного способа окисления на физико-химические показатели битумов и поиск оптимального режима;
- Исследование структурно-группового состава исходного сырья и получаемых битумов. Установление особенностей изменения группового химического состава битумов при различных режимах окисления;
- Изучение взаимосвязи группового химического состава и физико-химических показателей полученных из СВН битумов.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения диссертации доложены в ходе научно-практических конференций: Всероссийская научно-практическая кон-

ференция с международным участием «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе» (г. Казань, декабрь 2014 г.); Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2015» (г.Уфа, май 2015 г.); XI Всероссийская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» (г. Москва, РГУ нефти и газа, февраль 2016 г.); Материалы IX международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии» (г. Нижнекамск, апрель 2016 г.); Сборник тезисов IV Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) (г. Самара, ноябрь 2016 г.); Научно-практическая конференция «Нефтехимия Татарстана: наука, инновации, производство», в том числе секции «Нефтехимические процессы» (г. Казань, сентябрь 2018 г).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме исследования опубликовано 11 печатных работ в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, отражающих основных положения исследования, 6 тезисов докладов на научных конференциях, получен патент РФ на изобретение №2566775.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА.

- Установлено, что масла битумов, полученных «тонкослойным» окислением, характеризуются большей ароматичностью в сравнении с традиционным окислением, что повышает устойчивость получаемых битумов к старению;
- Выявлено, что растяжимость битумов при 0°С зависит от соотношения смол и масел в его составе. Определен характер этой зависимости.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ заключается в научном обосновании изменения группового химического состава гудронов при проведении окисления в «тонкослойном» режиме.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ. На примере ашальчинской СВН разработаны основы технологии «тонкослойного» окисления гудронов, позволяющей получать товарные дорожные битумы различных марок, отвечающие современным требованиям к качеству- ГОСТ 33133-2014 и СТО Автодор 2.1-2011. Полученные результаты подтверждены испытаниями в независимых дорожно-строительных лабораториях. Определены требования к сырью и подобран оптимальный режим для окисления с целью получения битумов из ашальчинской СВН. Установлено, что проведение окисления гудронов СВН в колонном аппарате, оснащённом специальными контактными устройствами, позволяет вести окисление

при сравнительно низких температурах, что обеспечивает формирование оптимального группового химического состава битумов.

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Объектами исследования в работе являются битумы, полученные из сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения с применением различных технологий. В работе для исследования группового химического состава и физико-химических показателей битумных материалов использовались стандартные методы испытания по ОСТ 153-39.2-048-2003, ГОСТ 1851-85, ГОСТ 33133-2014. Для изучения структурно-группового битумов в работе был применен инструментальный метод анализа- ИК-спектроскопия.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

- Совокупность новых данных об изменении структурно-группового состава битумов при различных режимах окисления;
- Особенности изменения группового химического состава гудронов при их окислении в «тонкослойном режиме»;
- Характер зависимости растяжимости битумов при 0°С от соотношений группового химического состава битумов;
- Перспективность технологии получения устойчивых к старению дорожных битумов из сверхвязких нефтей с применением процесса «тонкослойного» окисления.

СТЕПЕНЬ ДОСТОВЕРНОСТИ И АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных средств измерения и методов проведения исследований, подтверждена анализом научно-технической литературы.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА состоит в постановке цели и задач исследования, выборе объектов и методов исследования, непосредственном участии в проведении экспериментов, обобщении и обсуждении полученных результатов, формулировке основных научных положений и выводов, в опубликовании полученных результатов и апробации материалов диссертационной работы.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы. Работа содержит 134 страницы основного текста, 27 таблиц, 101 рисунок. Список использованной литературы включает 230 наименования.

Диссертация выполнена при поддержке ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим». Автор выражает благодарность Фарахову М.И., Кириченко С.М., Алексееву К.А. и Бурангуловой Р.Н. за содействие в выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных по теме диссертационной работы. Рассмотрены особенности состава и свойств тяжелых нефтей Республики Татарстан, в том числе ашальчинской СВН. Приведено сравнение различных способов получения и качества окисленных и неокисленных дорожных битумов. Сделан вывод о целесообразности использования ашальчинской СВН для получения дорожных битумов ввиду оптимального группового химического состава.

Во второй главе приведены характеристики исходного сырья; описаны использованные методы получения битумов и принципиальные схемы лабораторных установок; приведены методики анализов основных показателей качества дорожных битумов согласно требований ГОСТ 33133-2014 и стандартные методики анализа группового химического состава битумов, а также описание использованных инструментальных методов анализа.

Сырьем для получения битумов является ашальчинская сверхвязкая нефть. Результаты анализов группового химического состава и некоторых физико-химических показателей данной нефти приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Групповой химический состав и свойства ашальчинской СВН

Содержание, масс. %				Плотность при 20°С, кг/м ³	Содержание общей серы, % масс.
асфальтенов	смола	масел	парафинов		
6,0	20,8	72,1	1,1	960	4,6

В третьей главе приведены основные результаты проведенных экспериментов и анализов полученных продуктов. Для получения неокисленных (остаточных) битумов из ашальчинской СВН были применены процессы паротермической обработки, атмосферной перегонки с инертным газом и вакуумной перегонки.

Паротермический метод получения неокисленных битумов основан на противоточной обработке подогретого сырья перегретым водяным паром в насадочной колонне. К достоинствам метода можно отнести относительную простоту технологического оформления и малую продолжительность процесса. Недостатками являются высокие энергетические затраты и образование водонефтяной эмульсии.

Технология получения неокисленных битумов перегонкой сырья с подачей в куб колонны инертного газа для снижения парциального давления позволяет вести процесс при атмосферном давлении. Существенным недостатком процесса являются высокие затраты на подогрев и рециркуляцию инертного газа.

Процесс вакуумной перегонки нефти использовался как для получения неокисленных битумов, так и для наработки гудронов- сырья для последующего окисления. В таблице 2 приведены основные физико-химические показатели остаточных битумов из ашальчинской СВН, полученных вышеописанными способами.

Таблица 2 – Результаты анализов различных образцов неокисленных битумов

Показатели		Образцы битумов, полученных:					
		Паротермической обработкой		Перегонкой с инертным газом		Вакуумной перегонкой	
		БНД 50/70	БНД 70/100	БНД 70/100	БНД 100/130	БНД 50/70	БНД 70/100
Глубина проникания иглы, 0,1 мм	при 25°C	63	98	92	118	68	90
	при 0°C	10	18	19	26	15	19
Температура, °C	размягчения	51	47	48	45	51	47
	хрупкости	-13	-16	-17	-19	-13	-16
Растяжимость, см	при 25°C	75	80	>100	82	140	>100
	при 0°C	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2	0,5
Индекс пенетрации		-0,39	-0,24	-0,14	-0,25	0,1	-0,60

По результатам испытаний было установлено, что неокисленные битумы, полученные из ашальчинской СВН рассмотренными методами, характеризуются примерно одинаковым качеством и не отвечают требованиям стандарта по ряду показателей, что ограничивает нижний температурный предел их применения. В связи с тем, что окисленные битумы отличаются бóльшим интервалом пластичности дальнейшие исследования были посвящены окислению гудронов ашальчинской СВН в режиме, условно названном «тонкослойным». Процесс осуществляется в аппарате колонного типа, оснащённом специально разработанными контактными устройствами, предназначенными для продольного секционирования. Это обеспечивает равное время пребывания микрообъемов реакционной массы в зоне окисления. Разделение сечения реактора на сегменты также позволяет сохранить создаваемое в маточнике распределение воздуха по высоте аппарата. Также в колонне был организован рецикл реакционной массы для обеспечения требуемой глубины окисления наряду с продолжительностью процесса. Подобная организация процесса позволяет добиться развитой межфазной поверхности, что повышает эффективность теплообмена, предотвращает образование застойных зон.

Вышеописанный комплекс мер позволяет снизить температуру процесса окисления, что уменьшает риск переокисления и приводит к формированию битумов с оптимальным соотношением компонентов группового химического состава. На рисунке 1 представлены принципиальная схема процесса «тонкослойного» окисления и устройство реактора.

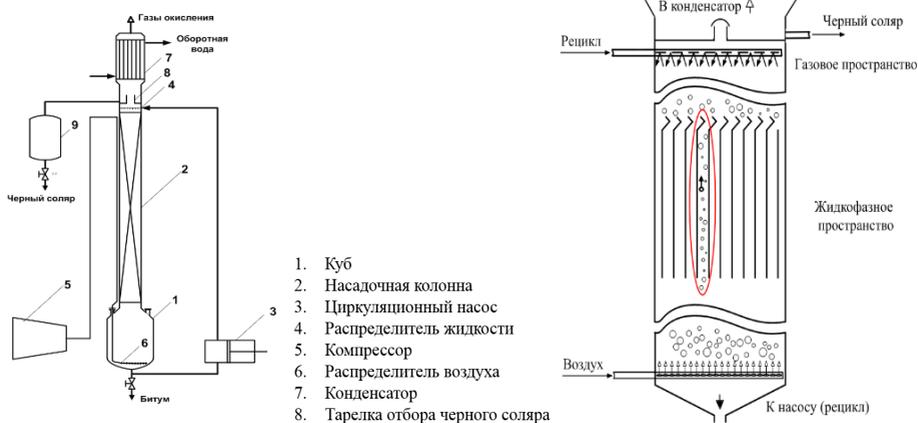


Рисунок 1 - Схема процесса «тонкослойного» окисления и устройство реактора

Результаты испытаний образцов неокисленного и окисленного в «тонкослойном» режиме битумов на соответствие требованиям ГОСТ 33133-2014 приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результатов анализов образцов окисленного и неокисленного битумов

Наименование показателя	Полученные образцы		Требования ГОСТ 33133-2014
	Неокисленный	Окисленный	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм при:	25°C	68	51-70 Не менее 18
	0°C	15	
Температура размягчения, °C	51	52,2	Не ниже 51
Растяжимость, см при:	25°C	140	Не менее 60 Не менее 3,5
	0°C	0,2	
Температура хрупкости, °C	-13	-24	Не выше -16
Температура вспышки, °C	Более 300	Более 300	Не ниже 230
Индекс пенетрации	0,1	-0,1	От -1 до +1
Изменение массы образца после старения, %	0,1	0,25	Не более 0,6
Изменение температуры размягчения после старения, °C	4	6	Не более 7
Температура хрупкости после старения, °C	-11	-18	Не выше -13
Растворимость, %	99,50	99,80	Не менее 99,0

По данным таблице 3 можно сделать вывод, что окисленные битумы, в сравнении с неокисленными, характеризуются более широким интервалом пластичности. Следует также отметить устойчивость обоих образцов к старению в тонкой пленке.

Для оценки влияния способа и параметров процесса на характер изменения группового химического состава и показатели качества битумов был проведен контрольный эксперимент по окислению гудрона ашальчинской СВН с температурой размягчения 31°C с получением битумов одной марки. Образец №1 был получен в реакторе «тонкослойного» окисления при температуре 220°C, продолжительность составила 5 ч. Образец №2, контрольный образец, был получен окислением сырья в пустотелой колонне при температуре 260°C, продолжительность составила 7,5 ч. Расход воздуха в обоих случаях составлял 5 л/мин·кг сырья, давление в колонне - атмосферное. Сравнение физико-химических свойств полученных битумов приведено в таблице 4

Таблица 4 – Данные анализов полученных из СВН окисленных битумов

Показатели		Образцы окисленных битумов		Требования ГОСТ 33133-2014
		Образец 1	Образец 2	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм	при 25°C	64	62	51-70
	при 0°C	24	20	Не <18
Температура, °C	размягчения	52,2	52,3	Не <51
	хрупкости	-24	-21	Не> -16
Растяжимость, см	при 25°C	116	80	Не <60
	при 0°C	3,7	3,4	Не <3,5
Индекс пенетрации		-0,1	-0,2	От -1,0 до
Температура вспышки, °C		Более 300	Более 300	Не ниже 230
Изменение массы после старения, %		0,25	0,6	Не более 0,6
Изменение температуры размягчения после старения, °C		6	8	Не более 7
Температура хрупкости после старения, °C		-18	-13	Не выше -13
Растворимость, %		99,80	97,88	Не менее 99

Из таблицы 4 видно, что образцы, полученные окислением в «тонкослойном» режиме, полностью соответствуют требованиям стандарта, обладают большим запасом по температуре хрупкости, глубине проникания иглы (пенетрации) при 0°C и растяжимости (дуктильности) при 25°C. Контрольный образец отличается неудовлетворительными значениями показателя растяжимость при 0°C. Кроме того, сле-

дует отметить более высокую устойчивость образца №1 к старению в тонкой пленке.

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния подготовки сырья и режимов работы установки «тонкослойного» окисления на основные физико-химические показатели получаемых битумов. Для подбора оптимального сырья для окисления на лабораторной установке вакуумной перегонки из СВН Ашальчинского месторождения были получены гудроны с различной глубиной отбора вакуумного газойля. Эксперименты по окислению полученных гудронов проводились в одинаковых условиях: температура составляла 220°C, давление атмосферное. Расход воздуха во всех экспериментах составлял 5 л/мин·кг сырья. На рисунке 2 приведены графики зависимостей отдельных (усреднённых) показателей качества полученных битумов от степени отгона дистиллятов из гудронов. Пунктиром на графиках обозначены предельно допустимые стандартом значения показателей для марки БНД 50/70.



Рисунок 2 – Зависимости пенетрации и дуктильности при 0°C, а также температуры хрупкости от глубины отбора вакуумного газойля из гудрона

Опираясь на полученные данные можно заключить, что глубину отбора вакуумного газойля из гудронов следует ограничивать, поскольку температура хрупкости для полученных образцов битумов повышается, а пенетрация при 0°C снижается по мере утяжеления гудрона. Для показателя растяжимость при 0°C существует область оптимальных значений глубины отбора дистиллятов на этапе подготовки сырья для окисления (~25-32 % масс.). Таким образом, для достижения наилучшего качества получаемых битумов следует ограничивать глубину отбора при подготовке сырья для окисления в пределах 30% масс. Выбранный гудрон использовался в дальнейших экспериментах по окислению.

Было исследовано влияние технологических параметров «тонкослойного» окисления гудронов ашальчинской СВН. На рисунке 3 приведены графики зависи-

мостей низкотемпературных показателей полученных битумов от температуры процесса окисления. Давление в окислительной колонне поддерживалось атмосферное, расход воздуха составлял 5 л/мин·кг сырья.

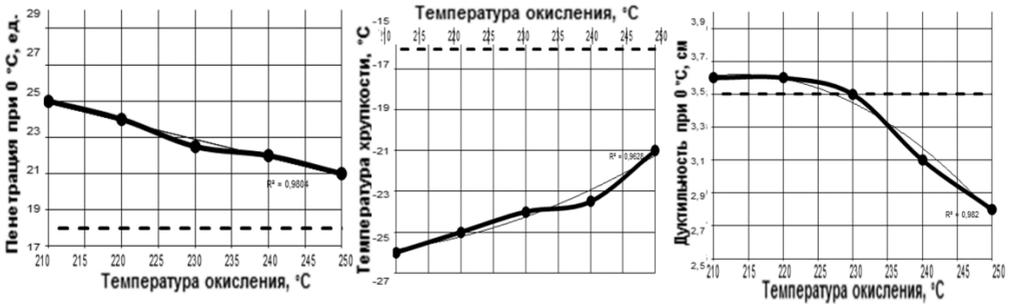


Рисунок 3 – Зависимости пенетрации и дуктильности при 0°С, а также температуры хрупкости от температуры окисления

По полученным данным, с увеличением температуры окисления в «тонкослойном» режиме в целом происходит ухудшение качества получаемых битумов. Уменьшаются показатели пенетрация и растяжимость при 0°С, повышается температура хрупкости. Как видно из графика, максимально допустимая температура окисления составляет 220°С.

На рисунке 4 приведены графики зависимостей отдельных характеристик битумов от давления в окислительной колонне. Температура окисления составляла 220 °С, расход воздуха поддерживался на уровне 5 л/мин·кг сырья.

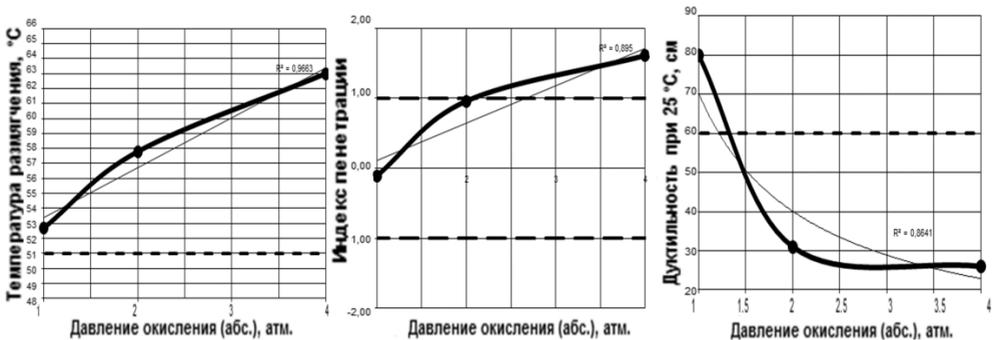


Рисунок 4 – Зависимость температуры размягчения, индекса пенетрации и дуктильности при 25°С от давления в колонне

Опираясь на полученные данные можно заключить, что давление в процессе «тонкослойного» окисления гудрона ашальчинской нефти в рассмотренном диа-

пазоне практически не оказывает влияния на низкотемпературные показатели, но при этом негативно сказывается на дуктильности при 25°C и индексе пенетрации.

В целом по результатам проведенных исследований было установлено, что наиболее чувствительным к изменению состава сырья и режимам окисления показателем является растяжимость при 0°C. Определены оптимальные условия, обеспечивающие наилучшее качество получаемых битумов: температура процесса окисления - 220°C, давление атмосферное, расход воздуха 5 л/мин·кг сырья.

В пятой главе приведены результаты исследования связи между групповым составом остаточных и окисленных битумов из ашальчинской СВН и их физико-химическими показателями. В таблице 6 представлены данные по групповому химическому составу исходной СВН, гудрона, а также битумов, полученных различными способами.

Таблица 6 – Групповой химический состав СВН, гудрона и полученных образцов

№	Объект	Содержание, % масс.		
		Асфальтенов	Смол	Масел
1	Исходная нефть	6	21	73
2	Гудрон (Тн.к.=425°C)	8	31	61
3	Неокисленные битумы	11	55	34
4	Окисленные в «тонкослойном» режиме:			
	4-1 При атмосферном давлении	24	26	50
	4-2 При избыточном давлении	32	16	52
5	Окисленный в пустотелой колонне	25	35	40

Как видно из таблицы, при получении гудронов и неокисленных битумов изменение группового химического состава происходит за счет концентрирования в продукте имеющихся в сырье САВ при снижении содержания масел. Согласно общепринятым представлениям о коллоидном строении битумов, полученные из ашальчинской СВН остаточные битумы обладают структурой II типа. Битумы II типа обладают небольшим интервалом пластичности и низким индексом вязкости, но при этом высокой растяжимостью в диапазоне пластичного состояния.

Следует отметить существенные отличия в составе окисленных образцов, полученных окислением в различных режимах. Так при проведении «тонкослойного» окисления (образец 4-1) в битумах сохраняется больше масел при равном содержании асфальтенов. Следует подчеркнуть, что в образцах, полученных окислением при мягком температурном режиме, отсутствуют карбены и карбоиды, тогда как в контрольном образце присутствует нерастворимый в бензоле остаток.

Битумы, полученные «тонкослойным» окислением при избыточном давлении, отличаются низким содержанием смол, и исходя из своего состава, обладают

структурой I типа. Их отличает пластичность в широком температурном диапазоне, полагая вязкостно-температурная зависимость и низкие значения растяжимости и когезии. Образцы, полученные «тонкослойным» окислением при атмосферном давлении, можно отнести к структуре III типа, который считается наиболее благоприятным для использования в качестве компонента дорожных покрытий.

В работе проведено установление взаимосвязи физико-химических показателей битумов с их групповым химическим составом. Для показателя растяжимость при 0°C была обнаружена взаимосвязь с отношением смол и масел (рисунок 5).

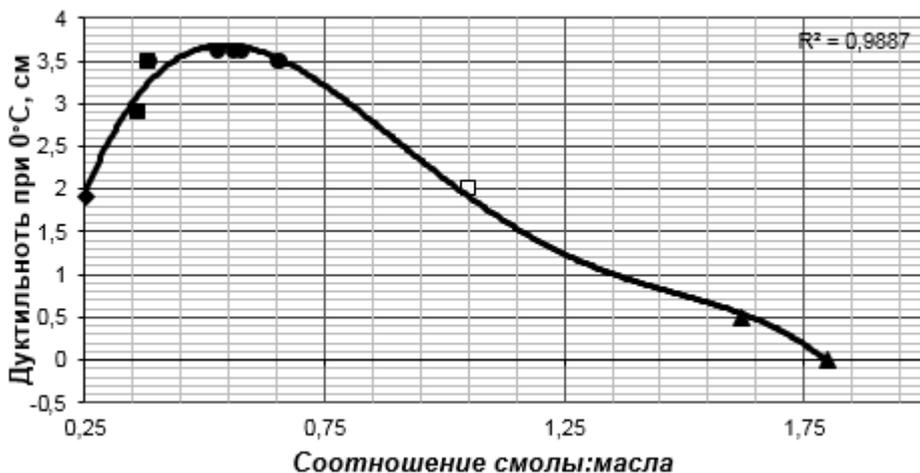


Рисунок 5 – Зависимость растяжимости при 0°C от соотношения смол и масел

На рисунке 5 наблюдается увеличение растяжимости при 0°C при переходе от образцов, полученных окислением под давлением, к окисленным в условиях атмосферного давления битумам, а затем резкое снижение для неокисленных образцов. Снижение показателя между окисленными и остаточными битумами, вероятно, вызвано дефицитом масел в последних. Соответствующие стандарту значения растяжимости при 0°C достигаются в диапазоне значений отношения смолы: масла $0,38 \div 0,66$ для битумов марок БНД 50/70 и БНД 70/100, полученных окислением в «тонкослойном» режиме в определенных ранее оптимальных условиях.

Коэффициенты корреляции для рассмотренных битумов достаточно высоки, несмотря на различные способы получения. По результатам исследования взаимосвязи группового химического состава и физико-химических показателей было установлено, что дорожные битумы из ашальчинской СВН обладают наилучшим качеством при соотношении асфальтены: смолы: масла, равном $(0,68 \div 1,4) : 1 : (1,5 \div 2,6)$.

В шестой главе представлены данные анализа структурно-группового состава асфальтенов, смол и масел, выделенных из гудронов ашальчинской СВН и полученных битумов: «тонкослойным» окислением (битум №1) и окислением в пустотелой колонне (битум №2, контрольный образец). На основе полученных ИК-спектров были рассчитаны спектральные коэффициенты, отражающие: Ал 1-3-алифатичность, Ар- ароматичность; Рз- разветвленность; Кн- конденсированность; Ок- окисленность.

В таблице 7 представлены усредненные значения спектральных коэффициентов для компонентов группового химического состава гудронов, и полученных из них окисленных битумов.

Таблица 7 – Спектральные коэффициенты компонентов гудрона и битумов

Компонент	Образцы	Ал1	Ал2	Ал3	Ар	Рз	Кн	Ок
Асфальтены	гудрон	1,53	1,60	1,49	0,49	1,91	0,71	0,20
	Битум №1	1,20	1,25	1,07	0,94	1,66	0,80	1,12
	Битум №2	0,89	0,95	0,76	1,28	1,20	1,36	1,31
Смолы	гудрон	1,75	2,17	1,62	0,41	2,01	0,60	0,1
	Битум №1	1,61	1,89	1,47	0,66	1,98	0,70	1,64
	Битум №2	1,46	1,71	1,35	0,89	1,54	0,86	1,14
Масла	гудрон	3,71	6,41	3,61	0,38	2,54	0,41	0,1
	Битум №1	3,42	6,25	3,23	0,28	2,69	0,40	0,48
	Битум №2	3,53	6,23	3,12	0,14	2,60	0,38	0,82

На основании полученных данных можно отметить различия в характере изменения структуры компонентов сырья при различной организации процесса окисления.

По данным ИК-анализа можно судить о большей степени преобразования асфальтенов контрольного образца (выше окисленность), а также о их более плотной «упаковке» (выше ароматичность и конденсированность, ниже алифатичность и разветвленность). В этом случае возникает риск образования более плотных веществ- карбенов и карбоидов, нежелательных компонентов в составе дорожных битумов.

Структурные различия образцов битумов, полученных различными способами, наиболее ярко проявляются для смол. По данным ИК-спектроскопии были выявлены выраженные пики в области кислородсодержащих групп, что свидетельствует о более глубоком протекании окисления. О более полном вовлечении смол в химические реакции при «тонкослойном» окислении можно судить и по изменению спектральных коэффициентов, в частности окисленность образца №1 выше.

На рисунке 6 приведены ИК-спектры масел, выделенных из исходного гудрона и полученных образцов битумов.



Рисунок 6 – ИК-спектры масел, выделенных из окисленных битумов и гудрона

Масла полученных битумов характеризуются снижением алифатичности приблизительно в равной степени, в сравнении с исходным сырьем. Разветвленность обоих образцов, напротив – повысилась. Ароматичность обоих образцов понизилась, при этом для образца 2 (контрольный образец, окисление в пустотелой колонне) это снижение проявляется в большей мере. Это свидетельствует о меньшем вовлечении наиболее активных ароматических соединений в составе масел в реакции поликонденсации при проведении окисления при более низких температурах. Конденсированность полученных битумов осталась практически неизменной в сравнении с гудроном.

Необходимо отметить значительно меньшую окисленность масел образца 1 в сравнении с образцом 2, что говорит о меньшем вовлечении масел в реакции окисления при проведении процесса в «тонкослойном» режиме, что было отмечено в главе 5. Устойчивость битумов к старению обеспечивается стабильностью их состава и структуры. Известно, что коллоидная стабильность битумов зависит от растворяющей способности масел по отношению к асфальтенам, которая, в свою очередь, коррелирует с их ароматичностью. Таким образом можно заключить, что битумы, полученные «тонкослойным» окислением, являются более устойчивыми к старению в связи с сохранением в составе их масел ароматических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных экспериментальных работ по получению и исследованию дорожных битумов из ашальчинской СВН были сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что неокисленные (остаточные) битумы, полученные из сверхвязкой нефти Ашальчинского месторождения, не отвечают требованиям к качеству по действующему стандарту;
2. Разработаны технологические основы процесса окисления в условиях развитой межфазной поверхности, обеспечиваемой контактными устройствами. Проведено исследование влияния технологических параметров на качество получаемых битумов, и определен оптимальный режим процесса;
3. Установлено, что технология «тонкослойного окисления» позволяет вести окисление в «мягких» условиях - при относительно низкой температуре и атмосферном давлении, без увеличения продолжительности процесса и вероятности переокисления;
4. Установлено, что глубина отбора вакуумных дистиллятов на этапе получения гудронов ашальчинской СВН не должна превышать 30% масс. на нефть.
5. По данным структурно-группового анализа определено, что при температурах окисления 220°C и ниже в маслах сохраняется больше ароматических соединений в сравнении с традиционным окислением, что повышает устойчивость получаемых битумов к старению;
6. Установлена взаимосвязь между групповым химическим составом и физико-химическими показателями качества дорожных битумов, полученных из ашальчинской СВН различными методами. Определен диапазон соотношений асфальтенов, смол и масел в составе дорожных битумов, обеспечивающий требуемое качество.

Результаты исследований, полученные в ходе выполнения данной работы, могут быть использованы при проектировании установок по получению дорожных битумов из сверхвязких нефтей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:***Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:***

1. Галиуллин, Э.А. Экспериментальное исследование получения неокисленных битумов из высоковязких нефтей методом термопарового воздействия / Э.А. Галиуллин, В.Ф. Хайрутдинов, Р.З. Фахрутдинов, С.М. Кириченко, М.И. Фарахов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 6. – С. 252-253.
2. Фарахов, М.И. Исследование процесса переработки тяжелой нефти методом термопарового воздействия / М.И. Фарахов, Р.З. Фахрутдинов, В.Ф. Хайрутдинов, С.М. Кириченко, Э.А. Галиуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 5. – С. 17-19.
3. Ганиева, Т.Ф. Вовлечение битуминозного песчаника в производство дорожно – строительных материалов / Т.Ф. Ганиева, Э.А. Галиуллин // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 4. – С. 198-199.
4. Фахрутдинов, Р.З. Влияние поляризуемых добавок на вязкостные свойства битуминозной нефти / Р.З. Фахрутдинов, Т.Ф. Ганиева, Р.Р. Каримова, Э.А. Галиуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 4. – С. 48-50.
5. Хамидуллин, Р.Н. Экспериментальные исследования перегонки тяжелых нефтяных остатков в среде инертного газа / Р.Н. Хамидуллин, Д.В. Ковальчук, Э.А. Галиуллин // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 20. – С. 111-113.
6. Галиуллин, Э.А. Новые технологии переработки тяжелых нефтей и природных битумов / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 4. – С. 47-51.
7. Галиуллин, Э.А. Обезвоживание нефтешламов термомеханическим методом / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов, Р. Джимасбе // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 4. – С. 55-57.
8. Галиуллин, Э.А. Исследование процесса паротермической обработки Ашальчинской нефти / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов, Р. Джимасбе // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 22. – С. 44-46.
9. Галиуллин, Э.А. Исследование влияния группового состава на показатели качества неокисленных и окисленных битумов, полученных из Ашальчинской сверхвязкой нефти / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов // Вестник технологического университета. – 2017. – 2017. – Т. 20, № 20. – С. 31-36.
10. Галиуллин, Э.А. Подходы к апрейдингу тяжелых нефтей / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов, Н.Ю. Башкирцева, Т.Ф. Ганиева // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 19. – С. 35-39.
11. Фарахов, М.И. Получение качественных дорожных битумов из тяжелых нефтей на примере ашальчинской сверхвязкой нефти Республики Татарстан / М.И. Фарахов, Р.С. Яруллин, Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов, С.М. Кириченко, К.А. Алексеев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2019. – № 7. – С. 10-16.

Патент

1. Способ получения неокисленного битума: пат. 2566775 Рос. Федерация. № 2014126853/05; заявл. 01.07.2014; опубл. 27.10.2015, Бюл. № 30, 6 с.

Статьи в сборниках научных трудов и тезисы докладов на научно-практических конференциях:

1. Галиуллин, Э.А. Экспериментальное исследование паротермической обработки высоковязких нефтей / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов, М.И. Фарахов, В.Ф. Хайрутдинов // Сборник материалов конференции. Том I: Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе». – Казань, 2014. – С. 32-36.
2. Галиуллин, Э.А. Технология паротермической обработки высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения республики Татарстан / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2015». – Уфа, 2015. – С. 115-117.
3. Галиуллин, Э.А. Технология первичной переработки тяжелых нефтей / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов, М.И. Фарахов // Материалы XI всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – Москва, 2016. – С. 206
4. Галиуллин, Э.А. Технология апгрейдинга тяжелых нефтей / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов, М.И. Фарахов // Материалы IX международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии». – Нижнекамск, 2016 г. – С. 136.
5. Галиуллин, Э.А. Поиск и исследование технологий получения качественных дорожных битумов из ашальчинской сверхвязкой нефти Республики Татарстан / Э.А. Галиуллин, М.И. Фарахов, Р.З. Фахрутдинов // Сборник тезисов IV Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения). – Самара, 2016. – С. 74-75.
6. Галиуллин, Э.А. Сравнительный анализ качества битумов, полученных из Ашальчинской тяжелой нефти по различным технологиям / Э.А. Галиуллин, М.И. Фарахов, Р.З. Фахрутдинов // Сборник тезисов XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – Москва, 2018. – С. 219.