

Исследование физико-механических свойств битумного вяжущего из нефтешламового гудрона для дорожного строительства

¹***КРОПАЧЕВ Петр Александрович**, к.т.н., доцент, kropachev-54@mail.ru,

²**ТКАЧ Евгения Владимировна**, д.т.н., профессор, ev_tkach@mail.ru,

¹**САДУАКАСОВА Жансулу Сергазиевна**, докторант, zhansulu.saduakasova@mail.ru,

¹**РАХТАЕВ Абилгазы Серикович**, магистр, старший преподаватель, alex_ra_s@mail.ru,

¹**ИМАНОВ Едил Куттыбаевич**, магистр, старший преподаватель, e.imanov@kstu.kz,

¹НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова»,

пр. Н. Назарбаева, 56, Караганда, Казахстан,

²НИУ «Московский государственный строительный университет», Ярославское шоссе, 26, Москва, Россия,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Авторами рассматриваются востребованные практикой вопросы утилизации нефтяных отходов для получения битумных вяжущих, широко применяемых в дорожном строительстве. Для решения этой актуальной задачи необходимы исследования химического состава и физико-механических свойств получаемого из нефтешламового гудрона битумного вяжущего. Целью исследования являются подбор оптимальных условий фракционного разделения компонентов нефтешлама с выделением гудрона, а также определение технологических условий получения из гудрона качественного дорожного битума. Проведен физико-химический анализ проб нефтешламов. Произведен поэтапный отбор продукта перегонки с дальнейшим его физико-химическим анализом. Подобраны основные технологические параметры производства битумного вяжущего. Изучены физико-механические свойства полученных образцов битума и установлены соответствующие их марки согласно действующему в Казахстане стандарту. Методами инфракрасной спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии проб гудрона получены удовлетворительные показатели по наличию асфальтеновых соединений, способствующих повышению качества дорожного покрытия. Анализ результатов исследований показал перспективность технологий переработки нефтешлама с целью получения гудрона – исходного сырья для производства дорожного битума. Использование нефтяного шлама в качестве сырья для производства дорожного битума экономически выгодно ввиду относительной дешевизны продукта и технологической простоты процессов дистилляции отходов нефти и окисления гудрона.

Ключевые слова: переработка нефтяных отходов, нефтешламы, гудрон, дистиллят, фракционное разделение, битумное вяжущее, дорожное строительство, адгезия, физико-химический анализ проб, спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, атомно-силовая зондовая микроскопия.

Введение

В настоящее время в отстойниках нефтепромышленных предприятий Казахстана накопились и продолжают скапливаться миллионы тонн отходов в виде нефтяного шлама – пастообразной массы влажностью 65-85%. Ежегодно накапливаются более 1,5 миллиона тонн таких отходов. В отсутствие эффективной технологии утилизации нефтешламы являются источниками загрязнения окружа-

ющей среды. При этом необходимость снижения себестоимости битума для дорожного строительства требует привлечения более дешевого сырья, в числе которых одним из перспективных является использование продуктов из нефтешлама. Наличие в нем значительного количества смол, серы и асфальтенов делает его относительно недорогим сырьем при производстве дорожных битумов. В процессе переработки нефтешлама

получают кислый гудрон для производства битума и асфальтобетона.

Использование нефтешлама в качестве сырья для получения окисленных битумов для дорожного строительства наряду с практической значимостью также решает проблему охраны окружающей среды.

Для решения задачи по наиболее эффективному использованию нефтешламов в целях получения качественного дорожного битума проведены исследования по подбору оптимальных условий фракционного разделения основных составляющих данного сырья с выделением гудрона. Затем были определены технологические условия получения из гудрона пригодного для дорожно-строительных работ битумов.

В качестве исходного сырья в исследованиях использованы нефтешламы месторождения «Жетыбай» Мангистауской области Казахстана, представляющие из себя черную вязкую массу с консистенцией смеси воска с механическими примесями в виде минеральных составляющих грунта [1].

Изучение физическо-механических свойств полученных образцов гудрона и битума определялось с использованием контрольно-аналитических приборов, согласно действующим в Казахстане стандартам [2-6] в аккредитованной лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы исследования» и НИЦ «Прикладная химия» КарУ им. Е.А. Букетова, а также испытательной лаборатории АО «Дорстройматериалы» г. Караганды.

Фракционное разделение нефтешлама на составляющие производилось по мере температуры кипения при стандартном и разряженном атмосферном давлении в условиях температур: 20-200°C, 200-300°C и 300-350°C.

Для установления структуры соединений, которые содержатся в продуктах нефтяной дистилляции, использован метод инфракрасной спектроскопии – ИК Фурье спектроскопии. За счет пропуска инфракрасных частот и валентного колебания соединений происходит процесс измерения длины волн, либо частоты, при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения. Оно показывает наличие в молекулах образца определенных фрагментов органических веществ.

Анализ качественного и количественного состава образцов фракций нефтешлама произведен методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе.

Анализ продуктов дистилляции нефтешлама выполнен методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Для получения битумного вяжущего для дорожного строительства применен способ окисления гудрона атмосферным кислородом при различных параметрах температурного воздействия на ранее полученный продукт дистилляции нефтешлама.

Испытания образцов полученного из кислого гудрона дорожного битума на соответствие действующим в Казахстане ГОСТ выполнены стандартными методами, включая атомно-силовую зондовую микроскопию.

Как показали результаты по фракционному разделению нефтешлама в реакторе, дистилляция паров (кристаллизационной воды) светло-жёлтого цвета, включающего смесь серосодержащих меркаптанов нефти, произошла при температурах 150-180°C. При этом выход данной фракции составил 3% от массы исходного сырья.

При температурах 250-300°C образовалась коричневая, густая и вязкая жидкость с выходом 10-16% от общей массы.

При достижении температуры 300°C наличие выделяемых нефтепродуктов прекратилось. Следующий этап фракционирования нефтешлама реализован под вакуумом при 0,8-1,0 атм. При нагреве в интервале температур 300-350°C в колбоприемнике выявлен прозрачный масляный дистиллят с желтым оттенком, без запаха. Выход указанного продукта составил 10%.

В итоге в сосуде реактора с учетом потерь по массе в процессе фракционирования сырья осталось в среднем 300 г густого гудрона.

В процессе пробоподготовки, после сушки в жидкостном термостате и сушильном шкафу, оснащённом терморегулятором, получен образец гудрона для анализа физико-механических свойств.

Таким образом, в результате фракционного разделения нефтешлама и после выпаривания воды получены следующие основные фракции (см. таблицу 1 [1]):

- при температурах 150-180°C выделен водный азеотроп с летучими фракциями нефти выходом 3% от массы;

- при температурах 250-300°C и 300-350°C (под вакуумом) выделены масляобразные нефтяные продукты из нафтеновых кислот и частично – легких асфальтенов, с выходом указанных фракций 10-16% соответственно;

- при температурах свыше 400°C получена нелетучая черная, гудроноподобная масса выходом 65-70%.

Результаты инфракрасной спектроскопии полученного образца гудрона представлены на рисунке 1. На нем данные инфракрасной спектроскопии указывают наличие звеньев ароматических колец, что свидетельствует о

Таблица 1 – Результаты фракционного разделения нефтешлама

№ п/п	Интервал температур кипения (испарения), °С	Выход, %	Группа	Примечания
1	до 50	-	-	не выделяются фракции в интервале температуры от 50°С до 150°С
2	50-100			
3	100-150			
4	150-200	1-3	алканы	выделяется кристаллизационная вода светло-желтого цвета со смесью серосодержащих меркаптанов нефти и специфическим запахом
5	200-250	10	алифатические углеводороды	
6	250-300	16		
7	300-350	10	масла	
8	свыше 400	65	гудрон	



Рисунок 1 – Инфракрасный спектр остаточного гудрона

наличии асфальтеновых соединений.

По результатам высокоэффективной жидкостной хроматографии образца гудрона изучено содержание в нем асфальтеновых соединений (рисунок 2). Ориентир по показателю оптической фотометрии дает объективный результат о наличии исследуемых соединений в составе образца. Аутентифицировано 9 компонентов содержанием 27% от массы исследуемого образца, со временем удержания 4-6 мин.

Для получения битумного вяжущего применен способ окисления гудрона атмосферным кислородом при разных параметрах температурного воздействия на ранее полученный продукт дистилляции нефтешлама.

Гудрон помещали в перегонный аппарат, оснащенный нагревательным элементом и сливным краном для спуска полученного битума, а также патрубком для подачи кислорода.

Материал нагревался до температур 250-

Таблица 3 – Адгезия образцов дорожного битума к щебню

Образец	Адгезия к щебню, баллы
БНД 70/100	3
БНД 100/130	4

разце битума марки БНД 100/130 вяжущий материал в большем объеме сорбировался с щебнем. Это способствовало образованию гидрофобного слоя, препятствующего удалению битума из щебня. В итоге получена более высокая адгезия данного битума к щебню.

По результатам исследований образцов битума методом атомно-силовой зондовой микроскопии выявлены «пчелоподобные» асфальтеновые структурные образования, которые обеспечивают высокие эксплуатационные характеристики асфальтобетонного дорожного покрытия. При этом в образцах битума марки 100/130 их явно больше (см. рисунок 3).

Заключение

Исследования условий фракционного разделения составляющих нефтешлама в реакторе с выделением гудрона и физическо-механических свойств получаемого из него битумного вяжущего выявили следующие:

шее:

1. Подобраны наиболее доступные технологические параметры для производства битумного вяжущего из нефтешлама.

В интервале температур до 200°C выделяется присутствующая и кристаллизационная вода с выходом до 3% от массы исходного сырья.

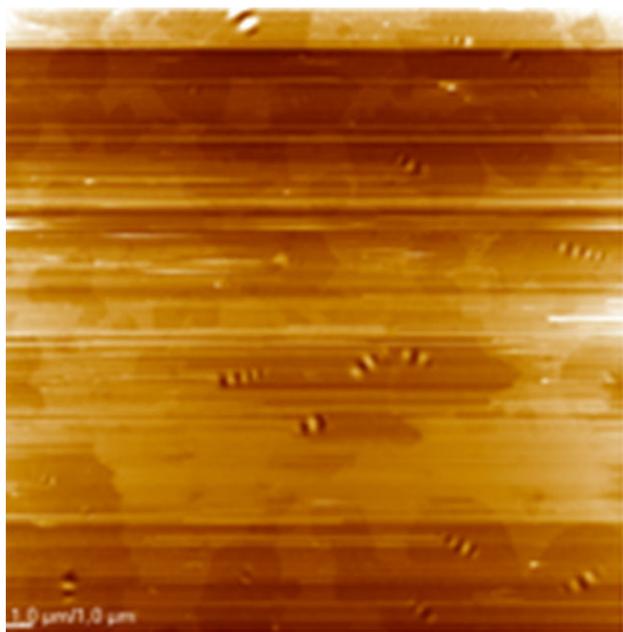
В интервале температур 250-300°C выделяются фракции C₁₅-C₃₀ до 10-16%, соответствующие по параметрам парафинам, ароматическим и циклическим соединениям.

При перегонке под вакуумом в интервале температур 300-350°C выделяются масла с выходом до 10% от массы исходного сырья. Полученные продукты являются смесью жирных кислот, пригодные для производства смазочных материалов (с добавлением присадок).

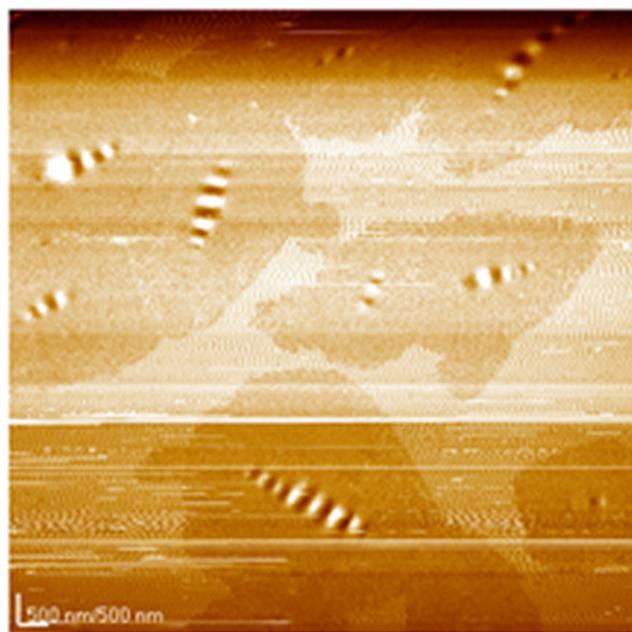
После перегонки свыше 400°C образуется гудрон – исходное сырье для производства различных, в первую очередь – дорожных битумов.

2. Проведена работа по окислению атмосферным кислородом гудрона в интервалах температур 200-220°C и 250-280°C.

3. С использованием стандартных методов исследования качества битумных смесей [2,3] установлены характерные марки для полученных конечных продуктов окисления гудрона. При воздействии температуры в интервалах 250-280°C марка полученного битума соответствует БНД 70/100, в интер-



Образец БНД 70/100



Образец БНД 100/130

Рисунок 3 – Асфальтеновые структурные образования в образцах дорожного битума марок БНД 70/100 и БНД100/130

валах 200-220°C – БНД 100/130.

4. Адгезия образцов битума к щебню показала средний результат 3-4 балла по пятибалльной шкале. При этом данный показатель у битума марки БНД 100/130 выше, чем у битума марки БНД 70/100 в связи с неполной сорбцией покрытого битумом БНД 70/100 щебня еще на этапе кипячения.

5. При изучении связующих звеньев и центров в исследуемых образцах пленок битума обнаружены асфальтеновые структурные образования, которые способны формировать клатратно-субстратную связь между мезапорами минеральной части, тем самым сорбируемость щебня происходит с образованием более крепких координационных

связей.

6. Использование нефтешлама в качестве сырья для производства нефтяного битума в промышленном масштабе способно решить задачу по обеспечению важнейшим сырьем для качественного асфальтобетонного дорожного полотна.

7. Для более полной характеристики полученных из нефтешлама битумного вяжущего необходимо провести дальнейшие исследования по получению из них асфальтобетонной смеси и изучения их физико-механических свойств, а также провести исследования модифицированных битумов с целью улучшения их эксплуатационных свойств [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отчет по НИР по теме «Качественный и количественный физико-химический анализ проб нефтепродуктов с месторождения «Жетыбай» Мангистауской области» на 2021 г. – Караганда: КарУ имени Е.А. Букетова, 2021. – 27 с.
2. ГОСТ 11501-78 Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – М.: Стандартинформ, 2005. – 7 с.
3. ГОСТ 11506-73 Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.
4. ГОСТ 12801-98 Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. – М.: МНТКС (Межгосударственная научно-техническая комиссия по стандартизации, техническому нормированию и сертификации в строительстве), 1999. – 63 с.
5. ГОСТ 31015-2002 Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичные. Технические условия. – М.: МНТКС (Межгосударственная научно-техническая комиссия по стандартизации, техническому нормированию и сертификации в строительстве), 2003. – 26 с.
6. СТ РК 1225-2019 Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия. – Нур-Султан: Госстандарт, 2019. 33 с.
7. Кропачев П.А., Садуакасова Ж.С., Темиргазиев Б.С. Асфальтбетонның тозуға төзімділігін арттыру үшін полимерлі модификаторларды қолдану (Применение полимерных модификаторов для повышения износоустойчивости асфальтобетона) // Труды Международной научно-практической конференции «XVI Сагиновские чтения. Интеграция науки, образования и производства». Часть 3. Караганда, 2024. С. 86-88.

Жол құрылысына арналған мұнай шламы гудронынан дайындалған битум тұтқыр затының физика-механикалық қасиеттерін зерттеу

- ¹***КРОПАЧЕВ Петр Александрович**, т.ғ.к., доцент, kropachev-54@mail.ru,
²**ТКАЧ Евгения Владимировна**, т.ғ.д., профессор, ev_tkach@mail.ru,
¹**САДУАКАСОВА Жансулу Сергазиевна**, докторант, zhansulu.saduakasova@mail.ru,
¹**РАХТАЕВ Абилгазы Серикович**, магистр, аға оқытушы, alex_ra_s@mail.ru,
¹**ИМАНОВ Едил Куттыбаевич**, магистр, аға оқытушы, e.imanov@kstu.kz,
¹«Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті» КеАҚ, Н. Назарбаев даңғылы, 56, Қарағанды, Қазақстан,
²«Мәскеу мемлекеттік құрылыс университеті» ҰЗУ, Ярославль тас жолы, 26, Мәскеу, Ресей,
*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Авторлар жол құрылысында кеңінен қолданылатын битумды байланыстырғыштарды алу үшін мұнай қалдықтарын кәдеге жарату мәселелерін қарастырады. Осы өзекті мәселені шешу үшін мұнай шламынан алынған битум тұтқыр заттың химиялық құрамы мен физикалық-механикалық қасиеттерін зерттеу қажет. Зерттеудің мақсаты-мұнай шламының компоненттерін, гудрон бөле отырып фракциялық бөлудің оңтайлы шарттарын таңдау, сондай-ақ гудроннан сапалы жол битумын алудың технологиялық шарттарын анықтау. Мұнай шламдарының сынамаларына физика-химиялық талдау жүргізілді. Дистилляция өнімін одан әрі физика-химиялық талдаумен кезең-кезеңмен іріктеу жүргізілді. Битум тұтқырын өндірудің негізгі технологиялық параметрлері таңдалды. Алынған битум үлгілерінің физикалық-механикалық қасиеттері зерттелді және Қазақстанда қолданыстағы стандартқа сәйкес олардың тиісті маркалары белгіленді. Инфрақызыл спектроскопия және гудрон сынамаларының жоғары тиімді сұйық хроматографиясы әдістерімен жол төсемінің сапасын арттыруға ықпал ететін асфальтенді қосылыстардың болуы бойынша қанағаттанарлық көрсеткіштер алынды. Зерттеу нәтижелерін талдау жол битумын өндіру үшін бастапқы шикізат – гудрон алу мақсатында мұнай шламын өңдеу технологияларының перспективасын көрсетті. Мұнай шламын жол битумын өндіру үшін шикізат ретінде пайдалану өнімнің салыстырмалы арзандығына және мұнай қалдықтарын дистилляциялау мен гудронның тотығу процестерінің технологиялық қарапайымдылығына байланысты экономикалық тұрғыдан тиімді.

Кілт сөздер: мұнай қалдықтарын қайта өңдеу, мұнай шламы, гудрон, дистиллят, фракциялық бөлу, битумды байланыстырғыш, жол құрылысы, адгезия, сынамаларды физикалық-химиялық талдау, спектрометрия, жоғары тиімді сұйық хроматография, атомдық-күштік зонд микроскопиясы.

Investigation of The Physico-Mechanical Properties of Bitumen Binder from Oil Sludge Tar for Road Construction

- ¹***KROPACHEV Pyotr**, Cand. of Tech. Sci., Associate Professor, kropachev-54@mail.ru,
²**TKACH Evgeniya**, Dr. of Tech. Sci., Professor, ev_tkach@mail.ru,
¹**SADUAKASSOVA Zhansulu**, Doctoral Student, zhansulu.saduakasova@mail.ru,
¹**RAKHTAYEV Abilgazy**, Master's Degree, Senior Lecturer, alex_ra_s@mail.ru,
¹**IMANOV Yedil**, Master's Degree, Senior Lecturer, e.imanov@kstu.kz,
¹NPJSC «Abylkas Saginov Karaganda Technical University», N. Nazarbayev Avenue, 56, Karaganda, Kazakhstan,
²NRU «Moscow State University of Civil Engineering», Yaroslavl Highway, 26, Moscow, Russia,
*corresponding author.

Abstract. The authors consider the issues of utilization of oil waste in demand in practice for the production of bitumen binders widely used in road construction. To solve this urgent problem, it is necessary to study the chemical composition and physical and mechanical properties of the bitumen binder obtained from oil sludge tar. The aim of the study is to select the optimal conditions for the fractional separation of oil sludge components with the release of tar, as well as to determine the technological conditions for obtaining high-quality road bitumen

from tar. A physico-chemical analysis of oil sludge samples was carried out. A step-by-step selection of the distillation product was carried out with its further physico-chemical analysis. The main technological parameters of bitumen binder production have been selected. The physical and mechanical properties of the obtained bitumen samples have been studied and their corresponding grades have been established in accordance with the standard in force in Kazakhstan. By the methods of infrared spectroscopy and high-performance liquid chromatography of tar samples, satisfactory indicators were obtained for the presence of asphaltene compounds that contribute to improving the quality of the road surface. The analysis of the research results showed the prospects of oil sludge processing technologies in order to obtain tar, the raw material for the production of road bitumen. The use of oil sludge as a raw material for the production of road bitumen is economically advantageous due to the relative cheapness of the product and the technological simplicity of the processes of distillation of oil waste and tar oxidation.

Keywords: *recycling of oil waste, oil sludge, tar, distillate, factional division, bitumen binder, road construction, adhesion, physico-chemical analysis of samples, spectrometry, high performance liquid chromatography, atomic force probe microscopy.*

REFERENCES

1. Otchet po NIR po teme «Kachestvennyj i kolichestvennyj fiziko-himicheskij analiz prob nefteproduktov s mestorozhdeniya «Zhetybaj» Mangistauskoj oblasti» na 2021 g. – Karaganda: KarU imeni E.A. Buketova. 2021. – 27 p.
2. GOST 11501-78 Bitумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – Moscow: Standartinform, 2005. – 7 p.
3. GOST 11506-73 Bitумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кол'цу и шару. – Moscow: Standartinform, 2008. – 7 p.
4. GOST 12801-98 Materialy na osnove organicheskikh vyazhushchih dlya dorozhnogo i aerodromnogo stroitel'stva. Metody ispytaniy. – Moscow: MNTKS (Mezhgosudarstvennaya nauchno-tehnicheskaya komissiya po standartizacii, tekhnicheskomu normirovaniyu i sertifikacii v stroitel'stve), 1999. – 63 p.
5. GOST 31015-2002 Smesi asfal'tobetonnye i asfal'tobeton shchebenochno-mastichnye. Tekhnicheskie usloviya. – Moscow: MNTKS (Mezhgosudarstvennaya nauchno-tehnicheskaya komissiya po standartizacii, tekhnicheskomu normirovaniyu i sertifikacii v stroitel'stve), 2003. – 26 p.
6. ST RK 1225-2019 Smesi asfal'tobetonnye dorozhnye, aerodromnye i asfal'tobeton. Tekhnicheskie usloviya. – Nur-Sultan: Gosstandart, 2019. 33 p.
7. Kropachev P.A., Saduakasova Zh.S., Temirgaziev B.S. Asfal'tbetonnyң tozuға tәzimdiligin arttyru yshin polimerli modifikatorlardy қoldanu (Primenenie polimernyh modifikatorov dlya povysheniya iznosoustojchivosti asfal'tobetona) // Trudy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «XVI Saginovskie chteniya. Integraciya nauki, obrazovaniya i proizvodstva». Chast' 3. Karaganda, 2024. Pp. 86-88.