

PECULIARITIES OF USING ELEMENTAL SULFUR AS A MODIFIER IN THE PRODUCTION OF SILVER-BITUMINE BINDERS

Saidakhmedov I.M.¹, Saidakhmedov E.E.² (Republic of Uzbekistan)

¹Saidakhmedov Igamberdli Mukhtarovich - Doctor of Technical Sciences, Professor, Advisor, IP LLC "PETROMARUZ UZBEKISTAN";

²Saidakhmedov Elerbek Egamberdievich - Doctor of Technical Sciences, Deputy Chairman of the Board - Head of Department, DEPARTMENT OF PREPARATION AND DEEP PROCESSING OF OIL AND GAS, JSC "O'ZLITINEFTGAZ", TASHKENT, REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Abstract: the article considers the problem of studying the features of obtaining petroleum bitumen by modifying technical sulfur. BND 60/90 grade oil road bitumen and granulated sulfur from the Fergana Oil Refinery were chosen as the objects of study.

Keywords: bitumen, sulfur, granulated sulfur, physical and chemical properties.

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ КАК МОДИФИКАТОРА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРОБИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

Сайдахмедов И.М.¹, Сайдахмедов Э.Э.² (Республика Узбекистан)

¹Сайдахмедов Игамбердли Мухтарович – доктор технических наук, профессор, советник, ИП ООО «PETROMARUZ UZBEKISTAN»;

²Сайдахмедов Элёрбек Эгамбердиевич – доктор технических наук, заместитель председателя Правления - руководитель департамента, департамент подготовки и углубленной переработки нефти и газа, АО «O'ZLITINEFTGAZ», г. Ташкент, Республика Узбекистан

Аннотация: в статье рассмотрена задача по изучению особенностей получения нефтяных битумов модифицированием технической серой. В качестве объектов исследования были выбраны нефтяной дорожный битум марки БНД 60/90 и гранулированная сера Ферганского НПЗ.

Ключевые слова: битум, сера, гранулированная сера, физико-химические свойства.

В условиях дальнейшего расширения сети и модернизации автомобильных дорог в Республике Узбекистан прогнозируется значительный рост потребления нефтяного битума в ближайшие годы. Это потребует увеличения производства нефтяных дорожных битумов с улучшенными характеристиками, что должно решаться как за счет интенсификации действующих битумных производств, так и за счет улучшения свойств нефтяных битумов с использованием различных добавок и модификаторов.

В качестве последних в мировой практике все большее внимание уделяется вовлечению в нефтяной битум дешевой и доступной серы, открывающей перспективы развития серобитумных дорожных вяжущих и сокращения расхода битума [1, 2]. При этом целесообразность модифицирования дорожных битумов серой обусловлена ее уникальными свойствами, доступностью и низкой стоимостью, что позволяет увеличить объемы производства нефтяных битумов, улучшить ряд показателей их качества [3, 4]. Для условий республики техническая сера является недорогим и многотоннажным побочным продуктом нефте- и газоперерабатывающих производств и ее производство постоянно увеличивается. Применение технической серы для модификации битумов экономически целесообразно и позволяет одновременно решать экологические проблемы.

С учетом вышеизложенного, нами поставлена задача по изучению особенностей получения нефтяных битумов модифицированием технической серой.

В качестве объектов исследования были выбраны нефтяной дорожный битум марки БНД 60/90, как наиболее многотоннажный из производимых нефтяных битумов и гранулированная сера Ферганского НПЗ, основные физико-химические свойства которых представлены в табл. 1 и 2, соответственно.

Таблица 1. Основные физико-механические свойства нефтяного дорожного битума БНД 60/90

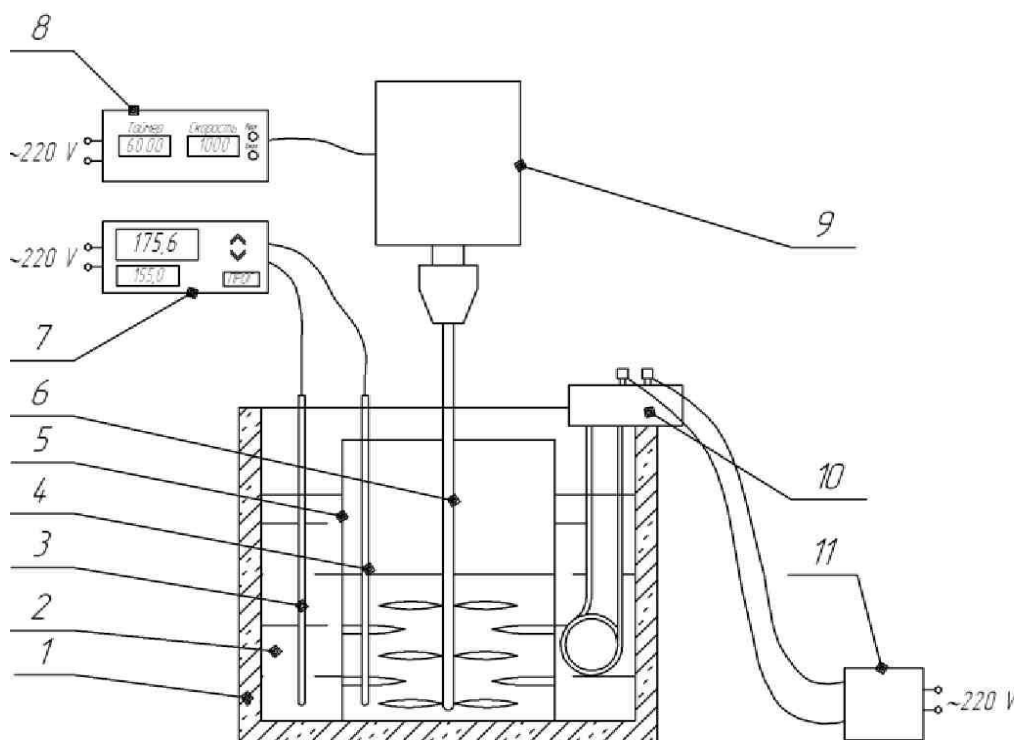
| № | Наименование показателей | Значения |
|----|--|----------|
| 1. | Глубина проникания иглы, 0,1мм: при 25 °С при 0 °С | 81 23 |

| | | |
|----|--|-----------|
| 2. | Растяжимость, см: при 25 °С при 0 °С | 58 4,2 |
| 3. | Температура размягчения, °С | 49 |
| 4. | Температура хрупкости, °С | -17 |
| 5. | Интервал пластичности | 66 |
| 6. | Коэффициент структуры | 1,14 |

Таблица 2. Основные характеристики технической серы

| Показатель | Температура, °С | |
|---------------------------------|-----------------|--------|
| | 20 | 150 |
| 1. Плотность, кг/м ³ | 2050 | 1760 |
| 2. Цвет | желтый | желтый |
| 3. Прочность при сжатии, МПа | 12 - 22 | - |
| 4. Температура плавления, °С | 119 | - |
| 5. Вязкость, Па·с | - | 0,1 |
| 6. Температура кипения, °С | 444,8 | - |
| 7. Теплоемкость, кДж/кг | 0,7 | 1,84 |
| 8. Степень чистоты, % | 99,9 | - |

Серобитумные вяжущие получали в лабораторной емкости, снабженной перемешивающим устройством и электрообогревом. Принципиальная схема установки для получения модифицированных нефтяных битумов представлена на рис. 1.



1 - баня изолированная, 2 - масло силиконовое ПМС, 3 - карман для термопары, измерение температуры в масле, 4 - карман для термопары, измерение температуры в битуме, 5 - емкость с битумом, 6 - мешалка лопастная, 7 - измеритель температуры, 8 - блок регулирования двигателем, 9 - электродвигатель, 10 - нагреватель электрический ТЭН, 11 - лабораторный автотрансформатор.

Рис. 1. Схема лабораторной установки получения модифицированных битумных вяжущих

Приготовление серосодержащих битумов осуществляли перемешиванием при температуре 135-140°С и скорости вращения пропеллерной мешалки 500 об/мин, продолжительность перемешивания составила 30 мин. Количество серы в битуме изменялось от 1 до 20 % мас. После термообработки смесей, их выдерживали в течении 24 часов и затем определяли свойства модифицированных битумов.

Выбор температурного диапазона обусловлен тем, что при превышении вышеуказанной температуры наблюдается интенсивное выделение токсичных газов, ниже - не происходит химического взаимодействия серы с нефтяным остатком. Скорость реакции заметно возрастает при повышении

температуры до 175°C, когда сера присутствует в смеси в виде линейного полимера. Исследование химического состава серобитумных вяжущих методом ИК-спектроскопии показало, что в процессе получения серосодержащего вяжущего при температуре 180 - 200°C линейные молекулы серы взаимодействуют с непредельными углеводородами, которые постоянно образуются в результате реакции дегидратации. Происходит сшивание молекул и образование сетчатых структур, что ведёт к резкому возрастанию вязкости и теплоустойчивости серобитумных вяжущих.

Свойства исследованных образцов серосодержащих битумов определяли по методикам, принятым для испытания вязких дорожных битумов. Основные физико-механические свойства серосодержащих битумов даны в табл. 3.

Таблица 3. Основные физико-механические свойства серосодержащих битумов

| Показатели | Содержание серы в битуме, %мас. | | | | | |
|--|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Глубина проникания иглы, 0,1мм: при 25 °С при 0 °С | 82 | 83 | 84 | 80 | 75 | 69 |
| | 24 | 25 | 24 | 22 | 20 | 17 |
| Растяжимость, см: при 25 °С при 0 °С | 60 | 62 | 63 | 57 | 55 | 51 |
| | 4,9 | 5,1 | 5,3 | 5,2 | 4,2 | 3,9 |
| Температура размягчения, °С | 55 | 54 | 53 | 49 | 47 | 44 |
| Температура хрупкости, °С | -19 | -21 | -20 | -17 | -15 | -14 |
| Интервал пластичности, °С | 74 | 75 | 72 | 66 | 62 | 68 |
| Коэффициент структуры | 1,23 | 1,21 | 1,14 | 1,16 | 1,13 | 1,33 |
| Потеря массы после прогрева | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 |

Как видно из таблицы, добавление серы приводит к изменению основных физико-механических свойств нефтяного битума. Это свидетельствует об изменении структуры битума.

Характер изменения показателя пенетрации нефтяного битума от содержания серы носит экстремальный характер. В пределах концентрации до 5 % значение пенетрации увеличивается с 81 до 84 ед. Дальнейшее увеличение содержания серы снижает данный показатель до значения меньше, чем для исходного битума, то есть сера начинает инициировать реакции поликонденсации в битуме, и происходит увеличение твердости битума. Увеличение значений пенетрации объясняется, по-видимому, способностью серы при определенных концентрациях пластифицировать структуру битума, а снижение значений пенетрации свидетельствует о ее способности структурировать систему. Это обусловлено влиянием процессов взаимодействия серы с битумом.

Зависимость низкотемпературных свойств нефтяных битумов от содержания серы также носит экстремальный характер. Так, температура хрупкости битума при добавлении серы до 5 % уменьшается с минус 17 °С до минус 20 °С, что является положительным эффектом. Однако при дальнейшем увеличении содержания серы температура хрупкости повышается на 4°C и для битума, содержащего серу в количестве 20%, значение этой температуры составляет минус 14 °С. То есть, битум по этому показателю перестает отвечать требованиям стандарта.

Значение потери массы после прогрева серобитума при добавлении серы до 5% несколько уменьшается, но при увеличении концентрации серы становится соизмеримым с показателем для исходного битума. Это свидетельствует о некотором улучшении термоокислительной устойчивости битумов. Показатель растяжимости также при содержании серы 5 % достигает величины 63 см, при дальнейшем увеличении серы уменьшается до 51 см, что меньше допустимого значения по ГОСТ.

Анализ полученных данных показывает, что при увеличении содержания серы в нефтяном битуме более 5%, наблюдается тенденция ухудшения основных показателей образцов серосодержащих битумов. Данное обстоятельство, по-видимому, обусловлено тем, что добавление больших количеств серы приводит к образованию кристаллов серы в растворе битума, что неблагоприятно отражается на основных показателях качества битумов.

При взаимодействии битума с серой протекают две основные химические реакции. Первая реакция протекает при температуре ниже 140 °С, при которой происходит взаимодействие открытых цепей серы (образовавшихся вследствие разрыва кольцевых связей) с углеводородами в направлении создания связей сера-углерод. Процессы образования сероуглеродных связей основаны на взаимодействии расщепленного серного кольца или его фрагментов и ненасыщенных углеводородных компонентов смол, а также алкенов, присутствующих в незначительном количестве в тяжелых ароматических углеводородах масляных компонентов. Поэтому наиболее вероятными продуктами взаимодействия с серой являются смолы.

Другая реакция протекает при температуре выше 140 °С, при которой происходит дегидрогенизация компонентов органического вяжущего, признаком которой является выделение сероводорода, образующегося вследствие соединения двуокиси серы с водородом. Дегидрогенизированные цепи подвергаются циклизации, в результате чего увеличивается количество структурообразующих комплексов типа асфальтенов и других высокомолекулярных соединений. На этой стадии происходит «сшивка» органических фрагментов серой.

Таким образом, образование в результате химического взаимодействия сероорганических соединений способствует повышению вязкости и улучшению ряда важных физико-механических свойств серобитумных вяжущих, что является важным фактором улучшения показателей качества битумов, таких как пенетрация, температура хрупкости, коэффициент структуры. Наряду с этим, модифицирование битумов серой позволит обеспечить квалифицированное применение побочного продукта нефте- и газоперерабатывающих предприятий республики и вовлечь в производство вяжущих материалов дополнительные ресурсы в количестве до 5 % в виде элементной серы.

Список литературы / References

1. *Ludwig A.C.* Plasticized Sulfur Asphalt Replacements / A.C. Ludwig // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 1982. V.21. P. 65-68.
2. *Теляшев И.Р.* Влияние технологических параметров на взаимодействие серы с нефтяными остатками / И.Р. Теляшев, С.А. Обухова // В кн. Нефтепереработка и нефтехимия: проблемы и перспективы. Уфа, 2001. С. 76-80.
3. *Гуреев А.А.* Дорожные битумы – вчера, сегодня, завтра / А.А. Гуреев, Н.В. Быстров // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013. № 5. С. 3-6.
4. *Шилов К.И.* Влияние элементарной и модифицированной серы на процесс получения битумного вяжущего для дорожного строительства / К.И. Шилов, О.П. Арашкевич, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов, К.В. Кортянович // Нефтепереработка и нефтехимия, 2003. № 10. С. 65-70.