

На правах рукописи

ТЕЛЯШЕВ ИСКАНДЕР РАШИТОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ
С ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ**

Специальность 05.17.07

Химия и технология топлив и специальных продуктов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа 2001

Работа выполнена на кафедре технологии переработки нефти и газа
Уфимского государственного нефтяного технического университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор И.Р. Хайрудинов
Научный консультант: кандидат технических наук
Р.Р. Везиров

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Ф.Х. Кудашева
кандидат технических наук
С.Г. Прокопюк

Ведущая организация: Институт органической химии УНЦ РАН

Защита состоится 1 февраля 2002 г. в 14 часов на заседании диссертационного
совета D212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом
университете (УГНТУ) по адресу: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГНТУ.

Автореферат разослан

29 декабря 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук

К.Г. Абдульминев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Перспективным направлением в производстве дорожных покрытий является применение связующих материалов, включающих в качестве компонента элементную серу. Целесообразность такого использования серы обусловлена ее исключительной дешевизной, с одной стороны, и уникальными вязкостно-пластическими свойствами, с другой. Использование серы в качестве модификатора битумов увеличивает их окислительную стабильность, улучшает адгезионные свойства, а также позволяет решить проблему квалифицированного использования тяжелых нефтяных остатков. В связи с этим целенаправленное исследование закономерностей процесса взаимодействия элементной серы с тяжелыми нефтяными остатками актуально и представляет практический интерес с точки зрения разработки технологии получения серобитумных вяжущих (СБВ).

Работа выполнена в соответствии с межвузовской научно-технической программой “Технология добычи, транспорта и углубленной переработки нефти, газа и конденсата”, утвержденной приказом Министерства образования России № 865 от 03.04.98, в рамках планов НИР УГНТУ (1997 – 2000 гг.).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Исследование закономерностей процесса взаимодействия элементной серы с тяжелыми нефтяными остатками и создание технологии производства СБВ для дорожного строительства. Основными задачами являлись:

- сопоставительная оценка различных способов вовлечения элементной серы в состав серобитумных композиций разных типов;
- исследование влияния элементной серы на реологические характеристики композиций элементная сера - нефтяной остаток;
- выявление влияния различных факторов (количества добавленной серы, температуры, продолжительности термо- и механоактивационной обработки) на свойства композиций элементная сера - нефтяной остаток;

- исследование структурных изменений в асфальто-смолистой фракции композиций сера - нефтяной остаток.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА.

- установлены закономерности изменения вязкости композиций элементная сера - нефтяной остаток;
- выявлены основные химические превращения, протекающие с участием серы, при реализации процесса в области низких температур (120 – 150 °С);
- показано, что добавление серы к нефтяным остаткам существенно изменяет их структуру в сторону аморфности - происходит разупорядочивание псевдо-кристаллической решетки асфальтовых структур нефтяного остатка и разрушение кристаллических структур нормальных парафинов;
- на основании результатов рентгеноструктурных исследований предложен механизм взаимодействия серы и асфальтенов нефтяного остатка, приводящего к внедрению кластеров серы в межслоевое пространство асфальтовых кристаллитов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. На основе установленных закономерностей процесса взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с элементной серой предложены технологические решения, обосновывающие применение серы в производстве битумных вяжущих, которые использованы Институтом нефтехимпереработки при разработке технологического регламента на проектирование опытно-промышленного производства дорожных битумов из сырья, модифицированного элементной серой.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты докладывались на: научно-практической конференции «Проблемы научно-технического обеспечения нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса», проводимой в рамках 9-го Международного конгресса СИТОГИС – 99 (Уфа, 1999); 50-52 научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 1999, 2000, 2001); Секции В II Конгресса нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия. С отечественными технологиями в

21 век» (Уфа, 2000); Международной конференции по многофазным системам ICMS-2000 (Уфа, 2000); IV Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2000); II Международном симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» (Уфа, 2000); Российской научно-практической конференции «Проблемы производства и применения дорожных битумов» (Казань, 2001); Секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России (Уфа, 2001); Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва, 2001); XV International Conference on Chemical Reactors «Chemreactor - 15» (Helsinki, 2001).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 7 статей, 13 тезисов докладов.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 104 страницах, содержит 12 рисунков, 18 таблиц, 2 приложения и список литературы из 105 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Автор выражает благодарность Обуховой С.А., Биктимировой Т.Г. и Кутьину Ю.А. за оказанные поддержку и содействие в работе.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы данной диссертационной работы и сформулированы ее цель и задачи.

В первой главе представлен аналитический обзор существующих представлений о процессах взаимодействия элементной серы и тяжелых нефтяных остатков, на основании которого показано:

- при смешении нефтяных остатков с элементной серой получают однородные серо-углеводородные смеси, сохраняющие стабильность во времени, что свидетельствует о совместимости серы с углеводородами, преимущественно ароматического строения и смолами;
- решающее влияние на процесс взаимодействия серы с углеводородами оказывает температурный режим - взаимодействие по-разному протекает при

низких (порядка 120 - 140 °С) и высоких (выше 160 - 180 °С) температурах. Циклические структуры (кластеры) серы при температуре до 150 °С достаточно стабильны. При более высоких температурах происходит расщепление кластеров с образованием радикалов, состоящих из атомов серы, и затем, в зависимости от природы сырья, либо присоединение к углеводородам алкенового типа, либо дегидрогенизационное взаимодействие с углеводородами нефтяного остатка, признаком которого является выделение сероводорода. Присутствие электрофильных или нуклеофильных агентов облегчает расщепление кластеров серы при более низких температурах (100 – 130 °С).

Выполнен обзор способов приготовления дорожных вяжущих с использованием элементной серы. На основании анализа практического отечественного и зарубежного опыта выделены основные способы вовлечения серы в вяжущие материалы для дорожного строительства. Анализ этих способов показывает, что обязательной технологической стадией получения серобитумных композиций, во многом определяющей их свойства, является стадия смешения нефтяного остатка с серой, в большинстве случаев протекающая при температуре 120 - 140 °С, во время которой должны быть достигнуты устойчивая гомогенность смеси и равномерное распределение серы в объеме вяжущего.

Однако, несмотря на достаточно обширный опыт в этой области, до сих пор не существует единого мнения о характере и оптимальных условиях протекания процессов взаимодействия тяжелых нефтяных остатков и элементной серы.

Во второй главе приведено обоснование выбора объектов и методов исследования и их описание.

В качестве сырья использованы наиболее распространенные нефтяные остатки, применяемые для производства битумов и отличающиеся фракционным и химическим составом (гудроны западно-сибирской и арланской нефтей, вакуумированный крекинг-остаток (КО), асфальт пропановой деасфальтизации).

Композиции серы и нефтяных остатков готовились двумя способами. В первом случае сера вводилась в нефтяной остаток в виде тонкодисперсного порошка, полученная смесь механически перемешивалась при температуре 120 - 130 °С в течение 20 минут. Во втором случае сера вводилась в нефтяной остаток в расплавленном виде при 120-130 °С, затем полученная смесь механоактивировалась ультразвуковым диспергатором. Часть образцов затем подвергалась дополнительной термообработке при 140 °С.

Исследование сырья и продуктов взаимодействия проводилось с использованием стандартных аналитических методов исследования. Определение группового химического состава (ГХС) выполнялось по методике БашНИИ НП. Для рентгеноструктурного анализа использовался дифрактометр ДРОН-2 с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Исследование реологических характеристик полученных смесей проводилось на реовискозиметре Хепплера.

Третья глава посвящена исследованию влияния количества и условий введения элементной серы на реологические, структурные характеристики и групповой химический состав композиции в целом.

Результаты исследования реологии сероорганических композиций пока-

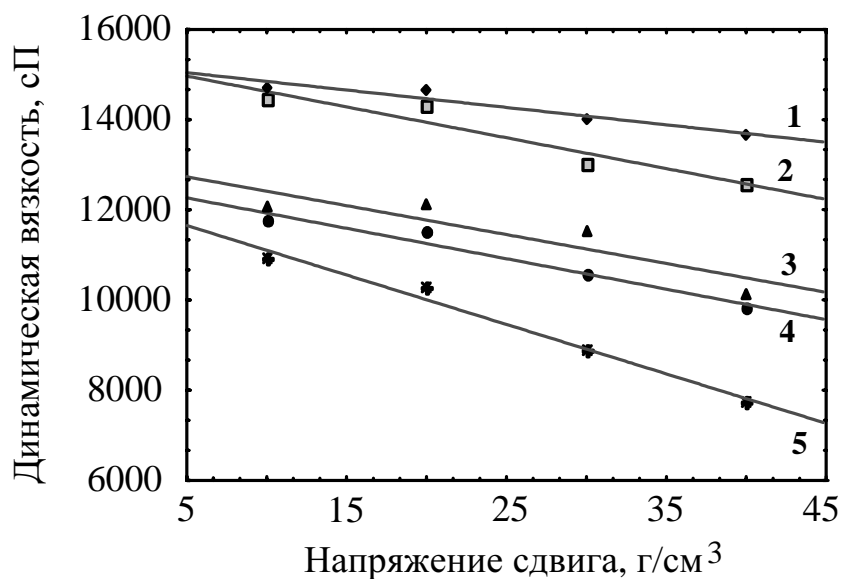


Рис. 1 - Зависимость вязкости сероорганической композиции от напряжения сдвига при 70 °С
1, 2, 3, 4, 5 - крекинг-остаток + 0, 2, 4, 6, 8 % серы

зали, что добавление элементной серы в количестве до 10 % снижает вязкость нефтяных остатков (рис.1), причем при понижении температуры измерения эффект снижения вязкости усиливается. Показано, что изменение вязкости сероорганических композиций носит неньюто-

новский характер, наблюдается зависимость вязкости от напряжения сдвига, причем для крекинг-остатка влияние серы возрастает с увеличением напряжения сдвига. Математическая обработка полученных результатов показала, что поведение подобных систем описывается в общем виде моделью Бингама-Шведова.

Исследование группового химического состава асфальта пропановой деасфальтизации и его композиций с серой показало (табл. 1), что при добавлении серы в количестве 5 % наблюдается увеличение содержания смол, легких и средних ароматических углеводородов и уменьшение тяжелых ароматических углеводородов. При увеличении количества добавляемой серы (10 – 15 %) в основном растет содержание смол и асфальтенов (15 %), при одновременном снижении содержания тяжелых ароматических углеводородов. Увеличение продолжительности термообработки приводит к увеличению содержания смол и асфальтенов, но общий характер зависимостей сохраняется. Влияние механоактивации не имеет ярко выраженного характера из-за проявления тепловых термохимических воздействий, возникающих в массе в результате действия ультразвукового перемешивающего устройства.

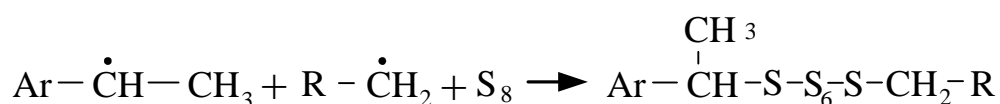
Ранее опубликованными в литературе данными показано, что механоактивация нефтяных остатков вызывает изменение их группового химического состава. Для отдельной оценки влияния различных факторов проведено исследование механоактивации асфальта пропановой деасфальтизации без добавления серы (табл.1), в результате которого установлено снижение содержания смол и увеличение содержания асфальтенов и тяжелых ароматических углеводородов.

При увеличении количества добавленной серы (более 10 -15 %, в зависимости от интенсивности последующей обработки и вида сырья) наблюдается плохая сходимости результатов параллельных анализов. Это делает использование метода определения группового химического состава малоприменимым для исследования композиций с большим содержанием серы.

Таблица 1 - Влияние введения элементной серы на групповой химический состав асфальта пропановой деасфальтизации

Количество до- бавленной серы, %	Продолжитель- ность механоак- тивации, мин	Содержание, %				
		Парафино- нафthenовые	Легкие и средние ароматиче- ские	Тяжелые ароматиче- ские	Смолы	Асфальтены
0	0	5,5	12,0	38,2	39,3	5,0
	10	4,9	12,8	39,1	36,9	6,3
	15	4,7	12,6	40,2	35,6	6,9
Термообработка 2 часа						
5	5	5,0	14,7	34,2	40,9	5,2
	10	4,8	14,3	33,8	41,5	5,6
	15	4,5	14,1	33,7	41,9	5,8
10	5	4,5	14,3	33,5	42,3	5,4
	10	4,0	14,0	33,6	42,4	6,0
	15	3,9	14,1	32,8	43,1	6,1
15	5	3,9	13,9	31,9	43,2	7,1
	10	3,5	14,3	31,4	43,3	7,5
	15	3,7	13,4	31,3	43,8	7,8
Термообработка 5 часов						
5	5	4,5	14,2	34,9	41,3	5,1
	10	5,1	14,0	33,9	41,7	5,3
	15	4,1	13,9	34,2	42,1	5,7
10	5	4,6	13,8	33,2	42,8	5,6
	10	4,5	13,3	33,1	42,9	6,2
	15	5,1	13,1	32,3	43,4	6,1
15	5	3,6	13,5	31,8	43,5	7,6
	10	3,3	13,4	31,5	43,8	7,9
	15	3,5	13,4	31,1	43,9	8,1

Количественное изменение и перераспределение группового химического состава обусловлено отличиями в характере взаимодействия серы с различными групповыми химическими фракциями сырья. Увеличение содержания легких и средних ароматических углеводородов может объясняться взаимодействием кластеров серы, обладающих псевдо-ароматическим характером, с ароматическим кольцом углеводородов с образованием межмолекулярных связей. В результате протекания реакций и возможного образования полисульфидных мостиков увеличивается количество соединений, определяемых методом ГХС как смолы, а связывание полициклических ароматических углеводородов приводит к уменьшению содержания соединений, определяемых как тяжелые ароматические углеводороды. Ниже представлена возможная схема взаимодействия серы с разными радикалами:



Значительное влияние на пластические свойства тяжелых нефтяных остатков оказывает их структура. Методом рентгеноструктурного анализа для образцов, полученных как первым, так и вторым способом введения серы, для всех видов сырья показано, что даже при небольших количествах добавляемой серы и непродолжительной термической обработке происходят существенные изменения структуры образующегося продукта.

Добавление элементной серы приводит к падению интегральной интенсивности отражения, получаемого на рентгенограмме от асфальтенов - общей интенсивности сигнала псевдокристаллических асфальтеновых структур (рис. 2, 3). Степень снижения интенсивности асфальтенового сигнала различается для нефтяных остатков разной природы (рис.3). Анализ рентгенограмм показал, что у образцов вакуумированного крекинг-остатка при внесении свыше 4 % серы без термообработки появляется четкий пик кристаллической серы (рис. 2, пик В). При нагревании и последующем охлаждении того же образца пик серы исчезает. У термообработанных образцов пик кристаллической серы отсутству-

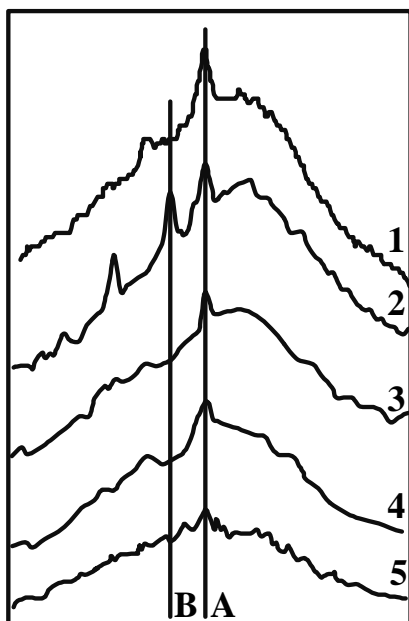


Рис. 2 - Рентгенограммы композиций КО - сера
 1 - исходный КО;
 2 - КО + 6 % серы без термообработки;
 3, 4, 5 - КО + 6, 10, 15 % серы, термообработка 5 ч

ет. Кроме того, с увеличением количества добавляемой серы происходит падение интенсивности сигнала нормальных парафинов (рис.2, пик А).

Результаты обработки рентгенограмм композиций на основе западно-сибирского гудрона показали, что при добавлении серы происходит увеличение межплоскостного расстояния d_{002} (табл.2), определяемого по отражению от гексагональных слоев атомов углерода, упакованных в графитоподобные пачки и характеризующего плотность упаковки конденсированных ароматических структур, которое особенно проявляется при больших количествах добавленной серы. Механоактивация гудрона (без добавления серы) также вызывает увеличение межплоскостного расстояния, но в меньшей степени.

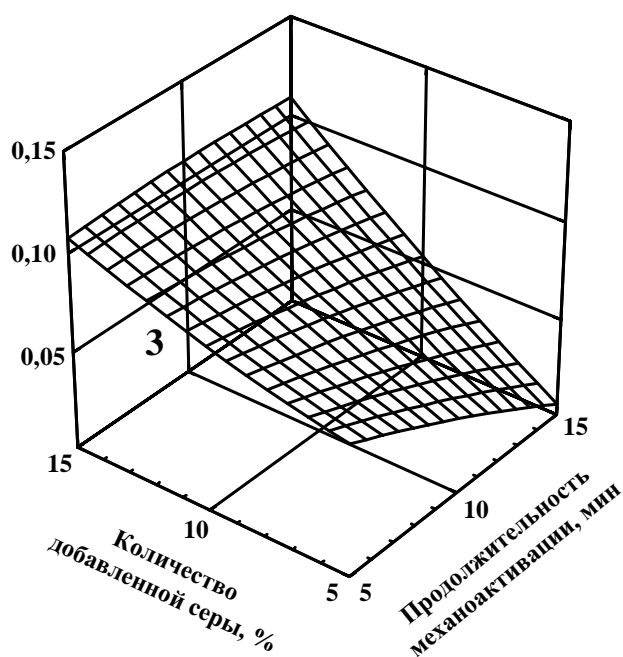
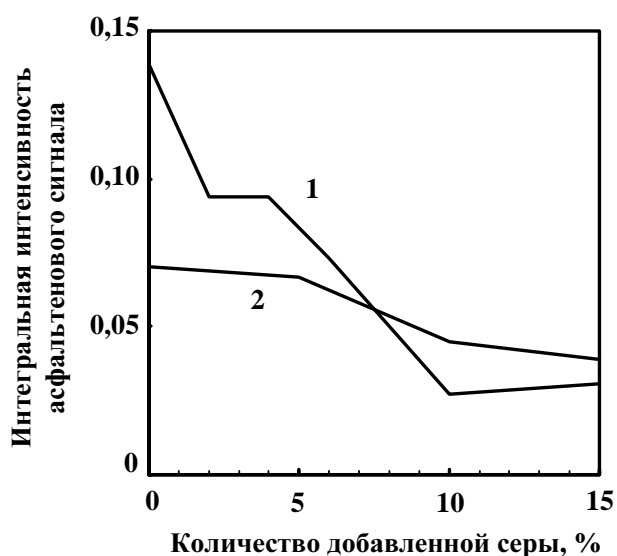


Рис. 3 - Интегральная интенсивность асфальтенового сигнала
 1 - вакуумированный крекинг-остаток;
 2 - арланский гудрон; 3 - западно-сибирский гудрон

Таблица 2 - Влияние введения элементной серы на рентгеноструктурные характеристики западно-сибирского гудрона

Количество добавленной серы, %	Продолжительность механоактивации, мин	Межплоскостное расстояние	
		d_{002}	d_y
0	0	3,580	4,150
	10	3,586	4,150
	15	3,590	4,150
Термообработка 2 часа			
5	5	3,586	4,153
	10	3,586	4,153
	15	3,592	4,153
10	5	3,630	4,153
	10	3,622	4,153
	15	3,619	4,210
15	5	3,664	4,227
	10	3,648	4,227
	15	3,634	4,231
Термообработка 5 часов			
5	5	3,580	4,191
	10	3,580	4,191
	15	3,590	4,211
10	5	3,628	4,227
	10	3,622	4,227
	15	3,619	4,210
15	5	3,651	4,220
	10	3,634	4,227
	15	3,621	4,211

Увеличение продолжительности механоактивации и термообработки приводит к некоторому снижению d_{002} для композиций с одинаковым количеством добавленной серы. Также возрастает межплоскостное расстояние d_y , характеризующее плотность упаковки парафино-нафтеновых и гетероциклических со-

единений. Термообработка приводит к увеличению d_y при незначительном влиянии механоактивации.

Аналогичные закономерности получены для асфальта пропановой деасфальтизации.

Полученные данные свидетельствуют о взаимодействии серы с асфальтовыми структурами, в результате которого происходит разупорядочивание их псевдо-кристаллической решетки, а также разрушение кристаллических структур нормальных парафинов, что приводит к снижению степени кристалличности и большей аморфности всей системы. Таким образом, кластеры серы, попадая в дисперсную систему, влияют на регулярность ее строения, приводя к положительным явлениям «междискового смазывания» асфальтовых агрегатов, в результате чего увеличивается пластичность и эластичность композиций нефтяной остаток - сера и СБВ на их основе.

В четвертой главе рассматривается взаимодействие серы и асфальтово-нефтяных остатков.

Анализ выделенных асфальтово-нефтяных остатков показал, что для всех видов сырья при добавлении элементной серы увеличивается ее содержание в асфальтово-нефтяных остатках по сравнению с исходным (рис 4, табл. 3).

Анализ влияния основных технологических факторов - количества добавленной серы, продолжительности механоактивации и термообработки - показал, что для западно-сибирского гудрона наибольшее влияние имеет количество добавленной серы (рис. 4). Добавление менее 10 % элементной серы не приводит к значительному изменению ее содержания в асфальтово-нефтяных остатках. При этом влияние других факторов также минимально. Увеличение количества добавленной серы приводит к заметному увеличению ее содержания в асфальтово-нефтяных остатках и проявлению влияния механоактивации и термообработки. Увеличение продолжительности воздействия этих факторов приводит к росту содержания серы в асфальтово-нефтяных остатках, причем оба этих фактора оказываются взаимозаменяемыми.

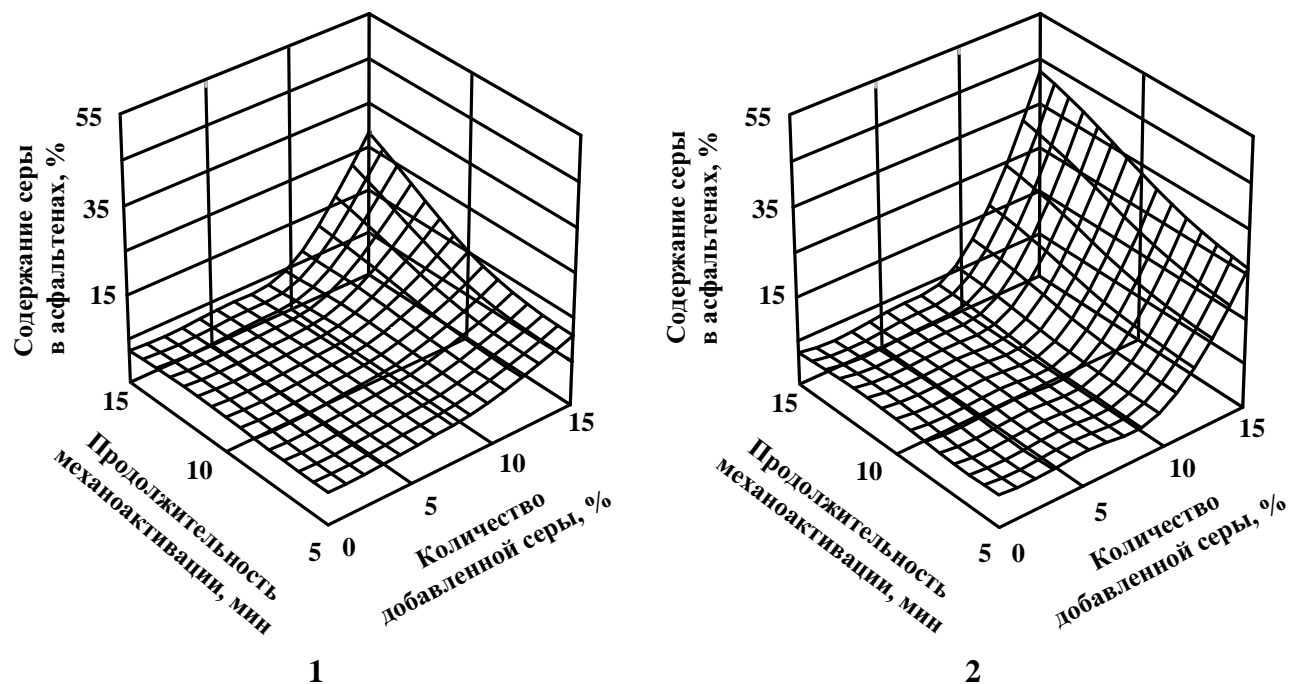


Рис. 4 - Содержание серы в асфальтенах западно-сибирского гудрона
1 – термообработка 2 часа, 2 – термообработка 5 часов

Установлено также, что каждый из изученных факторов приводит к снижению молекулярной массы асфальтовых структур (рис.5). При этом характер

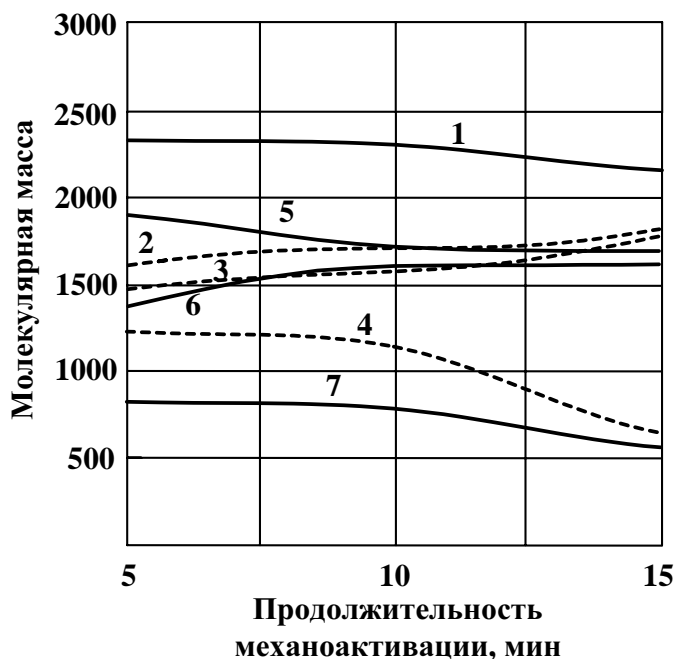


Рис. 5 - Молекулярная масса асфальтенов западно-сибирского гудрона
1 - исходный;

2, 3, 4 - гудрон + 5, 10, 15 % S, термообработка 2 часа;
5, 6, 7 - гудрон + 5, 10, 15 % S, термообработка 5 часов

влияния отдельных факторов аналогичен описанному выше. Основное влияние оказывает количество добавленной серы, и только при большом ее количестве проявляется влияние продолжительности механоактивации и термообработки.

Для композиций на основе асфальта, который характеризуется большим, по сравнению с гудроном, содержанием асфальтенов, выявлены аналогичные закономерности (табл. 3). Основное

влияние на содержание серы в асфальтовых структурах оказывает количество добавляемой серы – добавление менее 5 % не приводит к значительному изменению ее содержания в асфальтенах. При увеличении количества добавляемой серы увеличивается и ее содержание в асфальтенах. Влияние продолжительности механоактивации менее выражено, чем для гудрона, но проявляется при термообработке выделенных асфальтенов (200 °С, 1 час) – с увеличением продолжительности механоактивации возрастает количество серы, оставшейся в образцах после нагревания, то есть возрастает устойчивость внедренной в асфальтовые структуры серы.

Анализ рентгенограмм выделенных асфальтенов показал, что для некоторых образцов асфальта на рентгенограмме появляется сигнал кристаллической серы. По приготовленной эталонной смеси было рассчитано количество кристаллической серы в асфальтенах (табл.3).

Установлено, что при добавлении небольшого количества элементной серы (5 %) и, соответственно, незначительном содержании серы в асфальтенах, сигнала кристаллической серы не наблюдается. При увеличении количества добавляемой серы до 15 % ее содержание в асфальтенах увеличивается до 28 - 33 % (20 - 26 % от всего количества серы в образце), из них около 10 % представляет собой кристаллическую серу. При термообработке выделенных асфальтенов количество кристаллической серы уменьшается. Качественный анализ показал наличие в испарившейся части элементной серы и отсутствие сероводорода. При больших количествах добавляемой серы (до 30 %) ее содержание в асфальтенах увеличивается до 37 - 38 % (13 - 14 % от всего количества серы в образце), на рентгенограмме также присутствует сигнал кристаллической серы. Однако при этом она переходит в другую модификацию, что затрудняет ее количественное определение по приготовленному эталону. Термообработка асфальтенов, как показывает качественный анализ, также приводит к уменьшению количества кристаллической серы.

Таблица 3 - Содержание серы в образце и выделенных асфальтенах асфальта деасфальтизации

Количество до- бавленной серы, %	Продолжитель- ность механо- активации, мин	Общее содержа- ние серы в об- разце, %	Содержание серы в асфальтенах, %						S _{асф} / S _{общ} *	S _{кр} / S _{общ} **
			без термообработ- ки		после выдержки при 150°С		после выдержки при 200°С			
			общая	кристал- лическая	общая	кристал- лическая	общая	кристал- лическая		
0	0	2,5	2,6	отс.	-	-	-	-	-	-
5	5	4,9	2,7	отс.	2,7	отс.	-	-	4,7	-
	15	6,4	3,1	отс.	3,06	отс.	-	-	5,7	-
	30	6,4	3,0	отс.	3,02	отс.	-	-	5,2	-
15	5	15,5	30,1	10,0	28,0	5,0	16,96	отс.	19,6	6,5
	15	16,1	28,4	9,0	31,9	4,0	23,13	отс.	20,0	6,3
	30	15,7	33,5	11,6	35,2	5,0	27,61	отс.	25,7	8,9
30	5	29,8	38,6	5,0***	38,7	***	18,2	***	14,1	-
	30	29,1	37,6	7,0***	-	-	-	-	13,3	-

* - $S_{асф}/S_{общ}$ - доля общей серы в асфальтенах от общего содержания серы в образце, %;

** - $S_{кр}/S_{общ}$ - доля кристаллической серы в асфальтенах от общего содержания серы в образце, %;

*** - модификация кристаллической серы, отличная от эталона

Взаимодействие с серой также приводит к снижению молекулярной массы асфальтеновых структур, которое зависит как от количества добавленной серы, так и от продолжительности механоактивации.

Полученные экспериментальные данные позволяют предложить механизм взаимодействия серы с асфальтенами и ее пластифицирующего действия на тяжелые нефтяные остатки.

При введении серы в нефтяной остаток сначала происходит ее взаимодействие с углеводородами дисперсионной среды и смолами. Причем существует уровень насыщения серой дисперсионной среды, который зависит от ее химического состава и количества. Решающее влияние на взаимодействие серы с асфальтенами оказывает возможность проникания кластеров серы к ядру дисперсной системы, где располагаются асфальтены. При насыщении серой дисперсионной среды и преодолении диффузионных затруднений возможно взаимодействие серы с дисперсной фазой – асфальтенами.

В результате взаимодействия сера внедряется в межслоевое пространство асфальтеновых кристаллитов - гексагональных слоев (дисков) атомов углерода, упакованных в графитоподобные пачки (ядро дисперсной фазы), что подтверждается увеличением межплоскостного расстояния d_{002} . Внедренная сера первоначально находится в асфальтенах в виде кристаллических образований разной величины, которые и дают сигнал кристаллической серы на рентгенограмме. Дополнительное энергетическое воздействие приводит, с одной стороны, к выделению из асфальтенов наиболее крупных кристаллических образований серы, связанных с асфальтеновым каркасом достаточно слабыми силами межмолекулярного взаимодействия. С другой стороны, между отдельными кластерами серы и графитоподобной матрицей асфальтенового ядра происходит образование более прочной межмолекулярной связи. Совокупность действия этих факторов обуславливает уменьшение межплоскостного расстояния при механоактивации и термообработке. В результате увеличения количества внедренной серы происходит как ослабление связи между отдельными слоями асфальтено-

вых кристаллитов, то есть внутри ядра дисперсной фазы, так и ослабление сил взаимодействия между ядром и сольватной оболочкой, что приводит к разрушению крупных асфальтеновых ассоциатов, снижению их молекулярной массы и переводит систему в целом в менее упорядоченное аморфное состояние, снижая роль асфальтенового каркаса в формировании вязкостно-пластичных свойств системы.

При достижении какого-то предельного содержания в асфальтенах сера перестает внедряться в их кристаллическую структуру, и ее избыток практически не проявляет нарастающего эффекта даже при значительных энергетических воздействиях. Дальнейшее увеличение количества добавленной серы не приводит к ее взаимодействию с углеводородами нефтяного остатка, при этом несвязанная сера будет находиться в системе в дисперсном состоянии.

Наличие несвязанной дисперсной серы является причиной появления фактов некорректности при интерпретации получаемых результатов анализа группового химического состава.

Таким образом, взаимодействие с элементной серой приводит к изменению количественных и качественных характеристик как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы нефтяных остатков, что объясняет пластифицирующее действие серы на нефтяные остатки.

Независимо от агрегатного состояния серы в момент введения, последующее взаимодействие происходит уже в практически гомогенной (жидкой) среде с образованием трех форм серы – растворенной, химически связанной и дисперсной. Количественное распределение между растворенной, химически связанной и дисперсной серой определяется количеством вводимой серы, химическим составом и природой нефтяного остатка, параметрами режима введения. Характер распределения имеет решающее значение для формирования свойств серобитумных композиций, а также в значительной степени определяет технологию их приготовления и способы использования. Выявленные закономерности позволяют выбрать технологию и режимы физико-химической обра-

ботки нефтяных остатков для получения композиций с требуемыми характеристиками.

Пятая глава посвящена разработке технологии химического вовлечения элементарной серы в процесс производства высококачественных дорожных битумов.*

Показана возможность получения дорожных битумов путем окисления предварительно осерненного битумного сырья, где на первой стадии исходное сырье смешивается с элементарной серой, а затем окисляется кислородом воздуха.

Таблица 4 - Качество окисленных битумов на основе западно-сибирского гудрона, модифицированного элементарной серой

Количество добавляемой серы, %	0	5		
		250-260	160-180	160-180
Температура окисления, °С	250-260	250-260	160-180	160-180
Продолжительность окисления, ч	12	-	5	6,5
Температура размягчения КиШ °С	45,5	48,5	43,5	48,0
Глубина проникания иглы, 0,1 мм				
при 25 °С	116	61	112	90
при 0 °С	21	24	36	36
Растяжимость, см				
при 25 °С	62	40,6	>100	>100
при 0 °С	4,8	-	12,0	7,6
Сцепление с вольским песком (соотв. контр. образцу №...)	2	-	1	1
Марка битума по ГОСТ 22245-90	БН 90/130	Нестанд.	БНД 60/90	БНД 90/130

Окислением западно-сибирского гудрона при стандартных условиях (250 - 260 °С) можно получить дорожный битум марки БН 90/130 (табл. 4). Битум обладает недостаточной пластичностью и растяжимостью при 0 °С. Гудрон, модифицированный введением 5 % элементарной серы и окисленный при стандартных ре-

* - Испытания образцов проводились в отделе битумов ИНХП под руководством зав.отделом к.т.н. Ю.А. Кутьина

жимах (250-260 °С), дает жесткий малопластичный битум. Снижение температуры окисления до 160-180 °С позволяет получать дорожные битумы, соответствующие требованиям ГОСТ 22245-90, с хорошими низкотемпературными характеристиками и высокой адгезией к минеральным материалам. При этом изменяется только продолжительность процесса окисления при сохранении всех остальных норм технологического режима. Увеличение количества серы в окисляемом сырье до 10 % приводит к снижению пластичности, полученный битум не соответствует требованиям стандарта.

Таблица 5 - Качество окисленных битумов на основе осерненного арланского гудрона, модифицированного элементарной серой

Количество добавляемой серы, %	0	2		5	
Температура окисления, °С	250-260	160-180		160-180	
Продолжительность окисления, ч	11	5	0	6	5,5*
Температура размягчения КиШ, °С	43,5	44,0	44,0	45,0	44,0
Глубина проникания иглы, 0,1 мм					
при 25 °С	80	95	163	64	93
при 0 °С	16	28	35	21	25
Растяжимость, см					
при 25 °С	>100	>100	>100	>100	>100
при 0 °С	6,5	20,2	42,0	4,2	7,0
Сцепление с вольским песком (соотв. контр. образцу №...)	3	1-2	2	2	1
Марка битума	Не-станд.	БНД 90/130	БНК 40/180	БН 60/90	БН 60/90

* - композиция с крекинг-остатком в соотношении 1:1

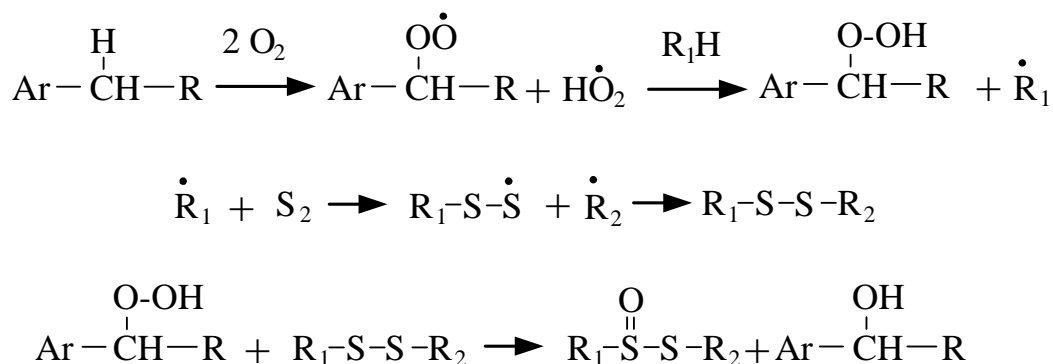
Окислением тяжелого арланского гудрона при стандартных режимах качественный дорожный битум получить не удастся (табл. 5). Битум обладает недостаточной пластичностью. Добавление 2 % элементарной серы и снижение температуры окисления позволяют получить битум высокого качества. Увеличение количества добавляемой серы до 5 % приводит к некоторому ухудшению

качественных показателей - снижению пластичности, но тем не менее получаемый серобитум удовлетворяет требования ГОСТ 22245-90.

Модификация высоковязкого арланского гудрона серой (2 %) с последующей механоактивационной или термической обработкой позволяет получить пропиточные битумы типа БНК 40/180 без окисления.

Окисление композиции высоковязкого арланского гудрона с крекинг-остатком (в соотношении 1:1) позволяет получать дорожные битумы марки БН 60/90. Модификация этой композиции элементной серой (5 %) и окисление также позволили получить битум марки БН 60/90 (табл.5). Полученный битум получился более пластичным, с высокими адгезионными свойствами.

Окисление битумного сырья, модифицированного элементной серой, приводит к эффекту повышения устойчивости битумов по отношению к процессам окислительного старения за счет формирования в массе битума структур с дисульфидными и сульфид-сульфоксидными мостиками:



Последние также играют значительную роль в улучшении адгезионных характеристик битума за счет высокой адсорбционной активности S=O и -OH групп к минеральным материалам.

При обработке вакуумированного крекинг-остатка серой протекают реакции присоединения кластеров серы по двойным связям ненасыщенных углеводородов (по типу вулканизации каучуков) с образованием дисульфидных мостиков, за счет чего также повышается устойчивость конечных продуктов к процессам старения.

Расчет технико-экономических показателей позволил установить, что ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии производства дорожных битумов из сырья, модифицированного элементной серой, для условий производства битумов из привозного сырья на локальной установке при асфальтобитумном заводе средней мощностью порядка 20 тыс.т. битума в год составит более 4,5 млн. руб. в год.

ВЫВОДЫ

1. Проведен комплекс исследований по определению степени физико-химического и химического взаимодействия серы с различными видами битумного сырья в условиях термообработки, механоактивации и окисления.
2. В результате проведенных исследований установлено, что при температуре 120-140 °С элементная сера вступает во взаимодействие с углеводородами сырья, в результате которого увеличивается количество смол, асфальтенов и уменьшается содержание тяжелых ароматических углеводородов.
3. Показано, что добавление серы к нефтяным остаткам существенно изменяет их структуру в сторону аморфности – происходит разупорядочивание и разупрочнение гелевых псевдо-кристаллических решеток асфальтенов и разрушение кристаллических структур нормальных парафинов. Взаимодействие серы и асфальтенов приводит к внедрению кластеров серы в межслоевое пространство асфальтеновых кристаллитов.
4. Установлено, что при относительно низких температурах (в условиях физико-химической обработки) кластеры серы придают нефтяным остаткам большую пластичность и эластичность. Выявлено, что предельное количество серы, вовлекаемой в битумы составляет от 5 до 15 %, в зависимости от условий физико-химического воздействия.
5. При окислении серобитумной массы кислородом воздуха, наряду с повышением пластичности и эластичности, достигается существенное улучшение адгезии вяжущего к минеральным материалам кислого характера.

6. Показано, что стабильность битумов, получаемых из крекинг-остатков, модифицированных серой, заметно повышается вследствие процессов присоединения кластеров серы по ненасыщенным связям с образованием дисульфидных мостиков, придающих битумам свойства ингибиторов окислительного старения.
7. Выявленные закономерности позволяют представить механизмы пластификации и модификации нефтяных остатков в виде последовательности физико-химических и химических процессов, протекающих с участием кластеров серы.
8. На основе полученных результатов выданы новые технологические решения по производству СБВ. Технико-экономическая оценка эффективности производства битумов из нефтяного сырья, модифицированного серой, показала, что при объеме производства битумов 20 тыс.т. в год прирост прибыли составит 4,5 млн. рублей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Везиров Р.Р., Теляшев И.Р., Давлетшин А.Р., Биктимирова Т.Г., Теляшев Э.Г. Влияние ультразвука на химический и фракционный состав нефтяных остатков. / «Исследования, интенсификация и оптимизация химико-технологических систем переработки нефти». - Труды АО «НУНПЗ» - М: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. - Вып. 2.- С. 121-124.
2. Теляшев И.Р., Давлетшин А.Р., Обухова С.А. Исследование взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с элементарной серой // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2000. - №1. – С. 31 - 34.
3. Теляшев И.Р., Обухова С.А., Ларионов С.Л. Влияние введения элементарной серы на реологические характеристики нефтяных остатков. / Материалы секции В II Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2000. – С. 71 - 72.
4. Теляшев И.Р., Давлетшин А.Р., Обухова С.А. Особенности взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с кислородом и серой / Материалы IV Международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск, 2000. - Том I. – С. 158 - 160.
5. Теляшев И.Р., Обухова С.А., Везиров Р.Р. Взаимодействие нефтяных дисперсных систем с элементарной серой. / Материалы Второго Международного симпозиума «Наука и технология углеводородных дисперсных систем». – Уфа, 2000. – С. 43 - 45.

6. Telyashev I. R., Obukhova S. A., Vezirov R. R., Telyashev E. G. Interaction Between Oil Dispersed System and Elemental Sulfur / Dynamics of Multiphase Systems. Proceedings of International Conference on Multiphase Systems. - Ufa, 2000. – P. 475 - 478.
7. Теляшев И.Р., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Оптимизация процесса внедрения элементной серы в асфальтеновые структуры тяжелых нефтяных остатков. // Башкирский химический журнал. - 2000 – Том 7. - № 5. – С.62 - 64.
8. Теляшев И.Р., Обухова С.А., Теляшев Э.Г., Кутьин Ю.А. Влияние технологических параметров на взаимодействие серы с нефтяными остатками. / Материалы секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2001. – С. 76 - 80.
9. Теляшев И.Р., Обухова С.А., Биктимирова Т.Г., Теляшев Э.Г. Влияние механикоактивационной обработки на полидисперсное строение нефтяных остатков. / Нефтепереработка и нефтехимия. Сборник научных трудов ИП НХП АН РБ. Вып. XXXIII. – Уфа, 2001. – С. 122 – 123.
10. Теляшев И.Р., Обухова С.А., Кутьин Ю.А., Теляшев Э.Г. Влияние параметров взаимодействия на распределение серы в композициях с нефтяными остатками. / Труды Российской науч.-практ. конференции «Проблемы производства и применения дорожных битумов». – Казань, 2001. – С.96 - 99.
11. Теляшев И.Р., Обухова С.А. Взаимодействие элементарной серы с асфальтенами нефтяных остатков / Тезисы докладов российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». - Москва, 2001.- С. 132.
12. Telyashev I.R., Obukhova S. A., Kut'in Ju.M., Telyashev E. G. Impact of interaction parameters on sulfur distribution in compositions with petroleum residues / Abstracts of XV International Conference on Chemical Reactors “Chemreactor-15”.- Helsinki, 2001.- P. 293 - 295.