

«6D073900 – Мұнай химиясы» мамандығы бойынша
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
дайындалған диссертациялық жұмысқа
АҢДАТПА

ЖАМБОЛОВА АЙНУР БЕКТУРСЫНОВНА

Мұнайдың ауыр қалдықтарын тотықтырғанда және түрлендіргенде битумның сипаттамаларын жақсарту

Тақырыптың өзектілігі. Мұнай мен мұнай өнімдерін тұтынудың өсуі мен мұнай кен орындарының біртіндеп сарқылуына байланысты мұнайдың ауыр қалдықтары (МАҚ) еліміздің экономикасында сұранысқа ие болып отыр. Мұнай өңдеу кезінде 30%-ға жуық МАҚ: крекинг-қалдық, шайырлы экстракт, гудрон, жартылай гудрон, мазут алынады. Бүгінгі таңда мұнай өңдеуде ауыр қалдықтарды үнемді түрлендіру және олардың сапасын жақсарту процестерін әзірлеу мәселесі өткір болып тұр. МАҚ құрамының күрделілігі оларды өңдеудің жаңа тәсілдерін іздестіруді қажет етеді. МАҚ өңдеудің ұтымды тәсілі – оларды тотықтыру арқылы мұнай битумдарын алу.

Мұнай өңдеудің тереңдігін арттыруға бағытталған мұнай өнеркәсібінің қазіргі даму тенденциялары МАҚ қасиеттеріне битумдарды өндіру шикізаты ретінде теріс әсер етеді. Бұл битумдардың сапалық көрсеткіштері шикізаттың топтық және құрылымдық құрамымен байланысты болуына негізделген. Сонымен қатар, адгезиясы жақсарған және ескіруге тұрақтылығы жоғары битумдарды алу шикізатты төмен температураларда тотықтырғанда мүмкін болады, бірақ бұл қондырғылардың өнімділігінің азаюына әкеледі.

Қондырғыларды қайта құру арқылы өндіріс технологиясын жетілдіру айтарлықтай материалдық шығындармен байланысты және битумның өзіндік құнын арттырады. Осыған байланысты, қол жетімді тәсілге шикізатқа түрлендіргіш қоспалармен әсер ету жатады. Шикізатқа түрлендіргіштерді енгізу битумдардың қасиеттеріне оң әсер етеді: иілгіштігі, топтық және құрылымдық құрамы жақсарыады. Жаңа түрлендіргіштерді қолдану болашағы туралы мәселені шешкен кезде негізгі критерийлер тотығудың жоғары жылдамдығы, энергия тиімділігі және ресурстарды ұтымды тұтыну болып табылады. Сондықтан ғылыми және практикалық тұрғыдан алғанда түрлендіргіштердің гудронның сұйық фазалық тотығу өнімдерінің құрамы мен қасиеттеріне әсерін зерттеу маңызды.

Осыған байланысты жұмыс резина үгіндісі қосылған гудронның тотығу, кремнийорганикалық қоспалармен битумның түрлену өнімдерінің физика-механикалық және реологиялық көрсеткіштерін зерттеуге арналған.

Жұмыстың мақсаты – тотыққан битум алу процесіне жаңа түрлендіргіштердің әсерін зерттеу және битумның қасиеттерін жақсарту.

Зерттеу міндеттері. Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

- зерттеу нысандары - Павлодар мұнай химия зауытының (ПМХЗ) және «Асфальтобетон 1» ЖШС («АБ 1» ЖШС) гудрондары, резина үгіндісінің құрамы мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеу;

- резина үгіндісінің гудрондардың тотығу процесіне әсерін зерттеу және процестің оңтайлы параметрлерін анықтау;

- резина үгіндісі қосылған гудрондардың тотығу өнімдерінің физика-механикалық және реологиялық сипаттамаларын анықтау;

- резина үгіндісінің гудрондардың тотығу өнімдерінің химиялық құрамына әсерін зерттеу;

- резинабитумды тұтқырлар (РБТ) негізінде асфальтбетон қоспаларын алу және оларды тәжірибелік-өнеркәсіптік сынақтан өткізу;

- нанокремний оксидін функционалдандыру және оның мұнай битумдарының қасиеттеріне әсерін зерттеу.

Зерттеу әдістері. Зерттеулер жүргізу үшін келесі заманауи аспаптар мен жабдықтар пайдаланылды: FTIR Satellite (Mattson, АҚШ) және Spectrum 100 (PerkinElmer) ИҚ-спектрометрлері, SR5000 (Rheometrics, USA) және Smart Pave 102 (Anton Paar GmbH) реометрлері, FEI Quanta 400 (Хиллсборо, АҚШ) сканерлеуші электронды микроскобы, Leica DM 6000m оптикалық микроскобы, PYRIS 6 TGA (Perkin Elmer) термогравиметриялық анализаторы, «Градиент-М» және Agilent 7890А/5975С хроматографтары, JNM-ECA Jeol 400 (Жапония) ^1H және ^{13}C ядролардың ЯМР-спектрометрі.

Зерттеу нысандары: мұнайдың ауыр қалдықтары – ПМХЗ және «АБ 1» ЖШС гудрондары. Битумдар мен битум шикізатының түрлендіргіштері ретінде «Q-Recycling» ЖШС резина үгіндісі мен нанокремний оксиді пайдаланылды.

Зерттеу пәні – резина үгіндісі қосылған гудрондардың тотығу, функционалдандырылған нанокремний оксидімен битумды түрлендіру процестері.

Қорғауға ұсынылған негізгі тұжырымдар:

- ПМХЗ гудронын 260 °С-та 3 сағат 10 мас.% резина үгіндісін қосып тотықтыру созылғыштығы жоғары (83 см) 90/130 маркалы РБТ алуға мүмкіндік береді. Бұл кезде тотығу уақыты 2-2,5 есе қысқарады, серпімділік пен шығын модульдерінің қисықтары 5 және 20°С-қа ығысады;

- «АБ 1» ЖШС гудронын 180 °С-та 2 мас.% резина үгіндісімен 0,5 сағат араластырып, 260 °С-та 2 сағат тотықтырғаннан кейін 8 мас.% резина үгіндісімен 0,5 сағат араластырғанда серпімділігі жоғары (60 °С) және морттылық температурасы төмен (-23 °С) 60/90 маркалы РБТ алуға мүмкіндік береді, бұл кезде РБТ алу уақыты 2,5 есе қысқарады;

- «АБ 1» ЖШС гудронын резина үгіндісімен түрлендіріп тотықтыру арқылы алынған РБТ қысқа және ұзақ мерзімді ескіруден кейін ығысудың кешенді модулінің жоғары және фазалық бұрыштың төмен, ойық түзілуге тұрақтылық және шаршағыштық параметрлерінің, релаксация қатандығы мен жылдамдығының жоғары мәндеріне ие болды, бұл олардың иілгіш

деформацияға, шаршағыш жарықшақ түзілуіне және төмен температуралық (-35 °С дейін) шытынауға тұрақтылығын көрсетеді;

- резина үгіндісі қосылған гудронның тотығу өнімдері ароматты көмірсутектердің, олефин топтарының құрамындағы және α -орында көміртектің ароматты және карбонилді атомдарымен, гетероатомдармен, төртіншілік С атомдарымен байланысқан Н атомдарының көп мөлшерімен және алкандар, циклоалкандар, метилен және метин топтарымен немесе ароматты сақинамен байланысқан метил топтарының С атомдарының аз мөлшерімен сипатталады;

- PG 50/70 битумды 1 мас.% амин және алкил топтарымен функционалдырылған кремний оксиді бөлшектерімен $C_{14}N@SNP-3$ түрлендіру серпімділік модулінің қисықтарының 7-8 °С-қа ығысуына алып келеді, бұл битумның тұтқыр-серпімді қасиеттерінің жақсарғанын растайды.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. ПМХЗ гудронына 1-10 мас.% резина үгіндісін қосып, 240-260 °С-та 2-3 сағат тотықтыру жүргізілді. Тотықтыру температурасының жоғарылауы тотығу өнімдерінің пенетрациясының төмендеуіне, жұмсару температурасы мен созылғыштығының жоғарылауына әкелді. Резина үгіндісінің мөлшері 7-10 мас.%-ға көбейгенде РБТ физика-механикалық көрсеткіштері жоғарылайды. 90/130 маркалы РБТ алу үшін оңтайлы шарттар анықталды: 260 °С, 3 сағат, 10 мас. % резина үгіндісі. Резина үгіндісін қосу серпімділік және шығын модульдері қисықтарының оң температуралы аймаққа ығысуына әкелді, бұл олардың деформациялық әсерге тұрақтылығына ықпал етеді.

2. «АБ 1» ЖШС гудронын 240-260 °С-та әртүрлі технологиялық режимдерде (уақыт 2-7 сағат, тотықтыруға дейін және одан кейін араластыру) және 5-15 мас.% өлшемі 0,6-1,0 мм және 0,6 мм-ден кіші резина үгіндісімен түрлендіріп, тотықтыру жүргізілді. Шикізатты түрлендіргішпен алдын-ала 180 °С-та 0,5-1 сағат араластыру тотығу өнімдерінің пенетрациясының төмендеуіне және жұмсару температурасының жоғарылауына алып келді. «АБ 1» ЖШС гудронын 180 °С-та 2 мас.% резина үгіндісімен 0,5 сағат араластырып, 260 °С-та 2 сағат тотықтырып, сосын 8 мас.% резина үгіндісін қосып, 0,5 сағат араластырғанда маркасы 60/90 серпімділігі жоғары (60 °С) және морттылық температурасы төмен (-23 °С) РБТ алынды.

3. Резина үгіндісімен түрлендірілген «АБ 1» ЖШС гудронының тотығу өнімі қысқа және ұзақ мерзімді ескіруден кейін ығысудың кешенді модулінің жоғары және фазалық бұрыштың төмен, ойық түзілуге тұрақтылық және шаршағыштық параметрлерінің жоғары мәндеріне ие болды, бұл битумдардың қатаңдығы мен иілгіш деформацияға және шаршағыш жарықшақ түзілуіне тұрақтылығын дәлелдейді.

4. Масс-спектрометриялық детекторлаумен хроматографиялық талдау және ИҚ-спектроскопиялық талдау нәтижелері бойынша резина үгіндісі қосылған «АБ 1» ЖШС гудронының тотығу өнімдері ароматты көмірсутектердің көп және алкандар мен циклоалкандардың аз мөлшерімен сипатталады. Үлгілердің ЯМР-спектроскопиялық талдауы олефин топтарының және α -

орында көміртектің ароматты және карбонилді атомдарымен, гетероатомдармен, төртіншілік С атомдарымен байланысқан Н атомдарының мөлшерінің көбейгенін, ароматты сақина немесе метилен, метин топтарымен байланысқан метил топтарының С атомдарының мөлшерінің азаюын және төртіншілік алифатты С атомдарының мөлшерінің көбейгенін көрсетті. Бұл мәліметтер майлардың мөлшерінің азайғанын және конденсацияланған ароматты құрылымдардан тұратын шайырлар мен асфальтендердің мөлшерінің көбейгенін растайды.

5. PG 50/70 битумды 1 мас.% амин және алкил топтарымен функционалдырылған кремний оксиді C14N@SNP-3 бөлшектерімен түрлендіру серпімділік модулі қисықтарының жоғары температуралар облысына 7-8 °С-қа ығысуына алып келді, бұл битумның тұтқыр-серпімді қасиеттерінің жақсарғанын дәлелдейді.

6. Резина үгіндісімен түрлендірілген «АБ 1» ЖШС гудронын тотықтырып алынған РБТ негізінде Б типті асфальтбетон қоспасының 123 т тәжірибелік партиясы дайындалды және Алматы қаласының Боралдай көшесінде (Құсайынұлы көшесіне қарай) ені 12 м, ұзындығы 80 м болатын тәжірибелік-эксперименттік жол учаскесі төселді. Резина үгіндісімен түрлендірілген тотыққан битумды пайдаланып, асфальтбетон қоспасының тәжірибелік партиясын шығару және төсеу актілері алынды. Тотыққан түрлендірілген битумдарды өндіру технологиясына ұсыныстар дайындалды.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу:

- резина үгіндісін қосып, ПМХЗ және «АБ 1» ЖШС гудрондарын тотықтыру арқылы тотыққан түрлендірілген битумдарды алудың жаңа тәсілі әзірленді;

- физикалық-механикалық көрсеткіштері ҚР СТ 2028-2010 талаптарына сай келетін РБТ алу үшін резина үгіндісімен алдын-ала және тотықтырғаннан кейін араластыру арқылы гудрондарды тотықтыру процесінің оңтайлы режимдері анықталды;

- деформациялар мен бұзылуларға тұрақтылығын білу үшін резина үгіндісі қосылған гудрондардың тотығу өнімдерінің тұтқыр-серпімді және механикалық сипаттамалары алғаш рет анықталды;

- алынған битумдардың қасиеттеріне әсерін түсіндіру үшін резина үгіндісін қосып, тотықтырғаннан кейін гудронның көмірсутектік құрамының өзгерісі анықталды;

- амин және алкил топтарымен түрлендірілген кремний оксиді бөлшектерінің битумның тұтқыр-серпімді сипаттамаларына әсері алғаш рет анықталды;

- РБТ және оның негізінде асфальтбетон қоспасын тәжірибелік-өнеркәсіптік сынау жол жабынының учаскесін төсей отырып жүргізілді.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы алдын-ала резина үгіндісімен араластырылған гудронды тотықтыру арқылы алынған битумдардың физика-механикалық сипаттамаларының өзгеру заңдылықтарын анықтау болып табылады. Зерттеудің практикалық маңыздылығы битум шикізатын

түрлендіру және тотықтыру арқылы мұнай битумдарының физика-механикалық сипаттамаларын жақсарту болып табылады.

Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Жұмыс Қазақстан Республикасы Индустрия және инфрақұрылымдық даму министрлігінің «Жол активтері сапасының ұлттық орталығы» РМҚ қаржыландырған «Нормативтік-техникалық базаны жетілдіру бөлігінде жол қызметін басқару жөніндегі жұмыстар» ғылыми-техникалық бағдарламасының «Тотыққан түрлендірілген битумдарды өндіру технологиясын әзірлеу және енгізу» жобасы аясында орындалды. Келісім-шарт № 190540022580/210848/00, 2021 жылғы 6 мамырда бекітілген.

Басылымдар. 13 басылым жарияланды, оның ішінде Web of Science және Scopus дерекқорларында индекстелетін халықаралық басылымдарда 3 мақала, ұсынылған басылымдар тізіміндегі республикалық журналдарда 3 мақала, 5 конференция материалдары жарияланды, битум тұтқыр затты алу тәсіліне патент алынды.

Докторанттың әрбір басылымды дайындауға қосқан жеке үлесі:

1. «Molecules» журналындағы «Aging Process Effects on the Characteristics of Vacuum Residue Oxidation Products with the Addition of Crumb Rubber» мақаласы: әдеби деректерге шолу жасау және талдау, нәтижелерді алу және өңдеу.
2. «Applied Sciences» журналындағы «Functionalization and Modification of Bitumen by Silica Nanoparticles» мақаласы: әдеби деректерге шолу жасау және талдау, Калабрия университетінде нәтижелерді алу және өңдеу.
3. «Eurasian Chemico-Technological Journal» журналындағы «Oxidation of Vacuum Residue with the Addition of Crumb Rubber» мақаласы: нәтижелерді алу және талдау, әдебиеттерді шолуды дайындау.
4. «Горение и Плазмохимия» журналындағы «Окисление тяжелых нефтяных остатков в присутствии катализаторов и модификаторов» мақаласы: әдеби дереккөздерге шолу жасау және талдау.
5. «Промышленность Казахстана» журналындағы «Функционализация и модифицирование битума частицами кремний оксидіа» мақаласы: әдеби дереккөздерге шолу жасау және талдау.
6. «Вестник ВКТУ» журналындағы «Улучшение физико-механических характеристик битумов и асфальтобетонных смесей модифицированием резиновой крошкой» мақаласы: эксперименттік мәліметтер алу және талқылау.
7. «Битумды тұтқыр алу тәсілі» патенті: аналогтар мен прототиптерді іздеу және талдау, эксперименттік мәліметтер алу.
8. Ғылыми конференциялар мен симпозиумдар баяндамаларының материалдары: эксперименттік мәліметтер мен талдау нәтижелерін сипаттау және ұсыну.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертация кіріспеден, 4 тараудан, қорытындыдан және қосымшалардан тұрады. Жұмыс 160 бетке жазылған, 18 кесте, 59 сурет және 3 қосымшадан тұрады. Пайдаланылған дереккөздердің тізімі 122 әдебиеттен тұрады.