

ПОЛОЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 665.637.8:665.7.032.53

Ермак Александр Александрович

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТОРФО-НЕФТЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

05.17.07 - химическая технология топлива

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата технических наук

Новополоцк 1998

Работа выполнена в Полоцком государственном университете

Научные руководители:

доктор технических наук,
профессор Бабенко Э.М.,
кандидат технических наук,
доцент Ткачёв С.М.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор технических
наук Б.Ф.Зюзин

к.т.н., доцент З.С.Теряева

Оппонирующая организация - ПО "Нафтан". г. Новополоцк

Защита состоится "28" января 1999 г. в 10 час. на заседании Совета по защите диссертаций К 02.19.01 при ПГУ (211440, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29) в конференц-зале библиотеки ПГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ПГУ.

Автореферат разослан "21" декабря 1998 г.

Учёный секретарь
Совета по защите
диссертаций

А.Г. Назин

Общая характеристика работы

Актуальность диссертационной работы. В настоящее время вяжущие материалы на основе нефтепродуктов нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. При наметившейся устойчивой тенденции к углублению переработки нефти и в связи с отсутствием в Республике Беларусь значительных запасов этого углеродсодержащего сырья особую актуальность приобретают научные исследования, направленные на рациональное и комплексное использование местных сырьевых ресурсов. В связи с этим для Республики Беларусь является актуальным вовлечение в процесс получения вяжущих материалов торфа.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований по Государственным научно-техническим программам “Ресурсосбережение”(1996-2000 гг., № гос. рег. 199838) и “Биосферно-совместимые технологии”(1996-2000 гг. № гос. рег. 1996639).

Целью диссертационной работы является получение и изучение свойств вяжущих материалов на основе торфо-нефтяных композиций (ТНК).

Задачи исследования.

1. Проведение систематического исследования изменений свойств нефтяных битумов при введении в них торфов различной природы.
2. Изучение свойств торфо-нефтяных композиций в зависимости от их состава и условий предварительной подготовки компонентов, приготовления, хранения и эксплуатации вяжущих материалов, полученных на их основе.
3. Выявление взаимодействий протекающих между компонентами ТНК.

Объект и предмет исследования.

Рассматриваемые в настоящей диссертационной работе ТНК представляют собой смеси предварительно просушенных и измельченных торфов с гудроном или окисленными нефтяными битумами. Выбор данного нефтяного сырья обусловлен тем, что благодаря высокой вязкости и склонности к структурированию, его смеси с торфом обладают хорошей седиментационной устойчивостью, однородностью и свойствами, позволяющими квалифицировать данные композиции как вяжущие материалы.

Методология и методы проведенного исследования.

При изучении структуры, состава и свойств ТНК и исходного сырья наряду со стандартными методиками широко применялись инструментальные методы исследований: ЭПР и ИК-спектроскопия, фотоколориметрия, ротационная вискозиметрия, дериватография, экстракционное фракционирование и оптическая микроскопия.

Научная новизна полученных результатов.

На основании проведённых систематических исследований впервые показана возможность замены части нефти при получении битумных вяжущих материалов на углеродсодержащие соединения торфа. Установлено, что при этом протекают сложные физико-химические превращения, которые нельзя объяснить процессами простого смешивания. Впервые изучены свойства ТНК и закономерности взаимодействия торфа с нефтяными битумами. На основании этого выбраны режимы предварительной подготовки компонентов и приготовления ТНК, а также методы воздействия для целенаправленного изменения и регулирования её свойств. Впервые выведены статистические зависимости основных показателей качества вяжущего полученного на основе ТНК от соотношения, группового состава, свойств торфа и исходного нефтяного битума.

Изучение процессов, протекающих при получении ТНК, а также исследования по влиянию на эти дисперсные системы ряда модификаторов органического и неорганического происхождения позволили определить не только возможные области практического использования полученных результатов, но и судить о механизме взаимодействия компонентов торфа и нефтяных остатков.

Практическая ценность полученных результатов. Результаты исследований показали, что на основе ТНК возможно получение высококачественных изоляционных битумов и ряда битумных мастик. При этом сокращение расхода нефтяного компонента может составить от 5 до 35 %мас. Разработана принципиальная схема получения вяжущих материалов на основе ТНК. Выбраны технологические параметры подготовки торфа и нефтяного компонента. Кроме того, предлагается замкнуть технологическую цепочку и наладить безотходное производство на торфопредприятии “Татарка” Министерства топливной промышленности(МТП) РБ или любом другом аналогичном предприятии, где в качестве отхода образуется торфяная пыль или крошка. Это упростит задачу по организации производства ТНК и снизит стоимость торфа для их приготовления.

Экономическая значимость.

Ожидается, что, при сокращении расхода нефтяного сырья путём его частичной замены на углеродсодержащие соединения торфа, снижение стоимости новых вяжущих материалов на основе ТНК, по сравнению с традиционными, может составить около 10 \$ USA за тонну.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

- результаты изучения свойств ТНК в зависимости от их состава, природы компонентов, условий предварительной подготовки и приготовления вяжущих материалов;
- закономерности изменения структуры дисперсной системы нефтяных остатков при их взаимодействии с торфами;
- взаимодействия протекающие между компонентами ТНК.

В работе показано, что торф в торфо-нефтяной дисперсной системе (ТНДС) является активным наполнителем. При его смешивании с нефтяным

битумом протекают сложные процессы взаимодействия и превращения компонентов ТНК, включающие в себя дегидратацию и декарбоксилирование соединений торфа, разрушение его полиассоциатов с разрывом части водородных связей, хемосорбцию асфальтенов на поверхности частиц торфа, диффузию компонентов дисперсионной среды к частицам и в поры торфа и перераспределение компонентов между фазами этой сложной дисперсной системы, в которой из частиц торфа, выполняющих роль одного из компонентов дисперсной фазы ТНДС, могут переходить путём экстракции в дисперсионную среду и адсорбционно-сольватную оболочку такие соединения, как воски и смолы, способные оказывать существенное модифицирующее действие на свойства получаемого вяжущего материала.

Личный вклад соискателя. Соискателем изучены физико-химические и реологические свойства ТНК. Проведена статистическая обработка полученных результатов и выведен ряд зависимостей, позволяющих прогнозировать основные эксплуатационные свойства получаемых вяжущих материалов. Изучена структура ТНДС и влияние на её свойства как компонентов торфа, так и группового состава нефтяного битума.

Апробация результатов диссертации. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на II и III международных научно-технических конференциях “Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии”(г. Гродно, 1996 и 1998 гг.) и Первом международном симпозиуме “Наука и технология углеводородных дисперсных систем”(г. Москва, 1997г.).

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликованы тезисы 4 докладов, три статьи, отчёт по научно-исследовательской работе по ГНТП “Ресурсосбережение”, получено положительное решение по заявке на изобретение. (Заявка №970308 Беларусь, МПК С 08 L95/009 Композиционный вяжущий материал. Бабенко Э.М., Терентьев А.А., Ткачёв С.М., Ермак А.А., Битюков Н.Н.(Беларусь). Приоритет от 09.06.97.). Общее количество страниц опубликованных материалов - 95.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников и двух приложений. Работа изложена на 108 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц, 25 иллюстрации. Библиография включает 137 источников научно-технической литературы.

Основное содержание работы

В первой главе представлены обобщённые современные воззрения на структуру, состав и свойства торфов, тяжёлых нефтяных остатков и вяжущих материалов. С целью поиска путей наиболее рационального использования местных сырьевых ресурсов рассмотрен мировой опыт в области

современной переработки нефтяных битумов и различного углеродсодержащего сырья. Обоснована возможность и целесообразность вовлечения торфа в совместную переработку с некоторыми нефтяными остатками и получения на их основе вяжущих материалов различного назначения. Сформулированы основные направления проведения экспериментальных работ, включающие в себя: изучение влияния условий подготовки компонентов и их смешивания на свойства ТНК, исследование структуры ТНДС и процессов, протекающих при её формировании.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны смеси гудрона или нефтяных окисленных битумов с песком (SiO_2), доломитом, сапропелем и гидролизным лигнином, а также с 14 торфами различного вида, свойства которых приведены в табл.1.

Таблица 1

Свойства торфов

№ торфа	Тип и вид торфа	$\rho_{\text{н}}$ кг/м ³	R^* , %	$K_{\text{об}}$ рН	Б % мас.	ГК % мас.
	Верховые					
1.	Сфагновый	188,0	10	2,53	5,0	8,5
2.	Шейхцериевый	358,0	30	3,47	6,8	36,8
3.	Комплексный	376,0	25	5,33	6,6	37,8
4.	Пушицево-сфагновый	458,2	30	2,24	7,8	30,4
5.	Пушицевый	472,0	35	3,03	11,2	37,1
6.	Пушицевый	504,0	55	2,81	9,8	62,2
	Переходный					
7.	Древесно-сфагновый	686,0	40	4,63	-	-
	Низинные					
8.	Тростниковый	546,8	25	7,01	4,0	38,2
9.	Тростниково-осоковый	395,0	20	5,29	4,0	39,6
10.	Осоково-гипновый	441,0	17	2,72	3,8	37,2
11.	Осоковый	492,0	27	5,41	5,9	39,2
12.	Магелланикум	502,0	20	3,53	5,5	19,5
13.	Осоково-сфагновый	650,0	27	5,26	5,6	34,8
14.	Тростниковый	738,0	35	5,15	4,1	41,0

$\rho_{\text{н}}$ - насыпная плотность торфа, кг/м³; R^* - степень разложения, %; $K_{\text{об}}$ - обменная кислотность, рН; Б - содержание битумов торфа, %мас.; ГК - содержание гуминовых кислот, %мас.

Все наполнители были предварительно измельчены на шаровой мельнице, просеяны на сите с размером ячеек 0,25 мм и просушены при температуре 130-140 °С до постоянной массы. Приготовление композиций

проводилось путём смешивания их компонентов при 120 °С в течение 30 минут.

В качестве модифицирующих добавок в ТНК вводились: гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оксид кальция (CaO), доломит, антисептик NaF и резиновая крошка.

При изучении структуры, состава и свойств ТНДС и исходного сырья, а также физико-химических и реологических свойств ТНК, наряду со стандартными методиками, широко применялись инструментальные методы исследований: ЭПР и ИК-спектроскопия, фотоколориметрия, ротационная вискозиметрия, дериватография, экстракционное фракционирование и оптическая микроскопия.

Полученные экспериментальные данные подвергались статистической обработке с помощью пакета базовых прикладных статистических программ «СТАН», разработанного в БГУ и приложения Excel 7.0 пакета MS Office для Windows 95.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния условий подготовки компонентов и их смешивания на свойства ТНК, которые включали в себя изучение воздействия температуры сушки торфа и размеров его частиц, а также продолжительности и температуры смешивания компонентов смеси. На основании полученных результатов были выбраны наиболее оптимальные условия для получения ТНК как вяжущего, а именно: температура предварительной сушки торфа до постоянной массы от 130 до 140 °С, температура смешивания компонентов ТНК от 120 до 180 °С.

Желательный размер частиц торфа не более 0,25 мм. Однако при получении некоторых вяжущих материалов, в частности, битумных мастик, содержащих волокнистый наполнитель, размер частиц может быть увеличен до 2 мм.

Проведённые исследования по влиянию продолжительности смешивания торфа с нефтяным битумом на свойства ТНК показали, что устойчивое динамическое равновесие при образовании ТНДС в зависимости от вида торфа у образцов массой до одного килограмма при содержании торфа от 5 до 30%мас. достигается за 10-15 минут. Однако с учётом масштабного перехода, принимая во внимание высокую лиофильность торфа, смешивать компоненты ТНК рекомендуется не менее 30 минут.

С целью установления механизма взаимодействия нефтяных битумов с различными наполнителями было изучено влияние песка, сапропеля, гидролизного лигнина и торфов различного типа на температуру размягчения композиции наполнитель-гудрон (см. рис. 1).

Установлено, что торфы с нефтяными остатками образуют композиции, обладающие значительно большей температурой размягчения, чем композиции с лигнином (кривая 3), сапропелем (2) или песком (1), вероятно, за счёт более низкой адсорбционной активности последних к компонентам гудрона. Кроме того, две последние композиции неустойчивы и склонны к расслаиванию. Это объясняется тем, что торфы имеют значительно меньшую

насыпную плотность и, следовательно, большую удельную поверхность, на которой могут адсорбироваться компоненты нефти.

Показано, что существенное воздействие на свойства ТНК оказывают и кислотные свойства торфа, которые, по-видимому, влияют на размер адсорбционно-сольватных оболочек частиц дисперсной фазы. Так, низинный торф №8 ($K_{об.}=7,01$ рН), даже при более низкой насыпной плотности ($\rho_n=546,8$ кг/м³), образует ТНК с меньшей температурой размягчения, чем более тяжёлый ($\rho_n=686$ кг/м³), но и более кислый переходный №7 ($K_{об.}=4,63$ рН).

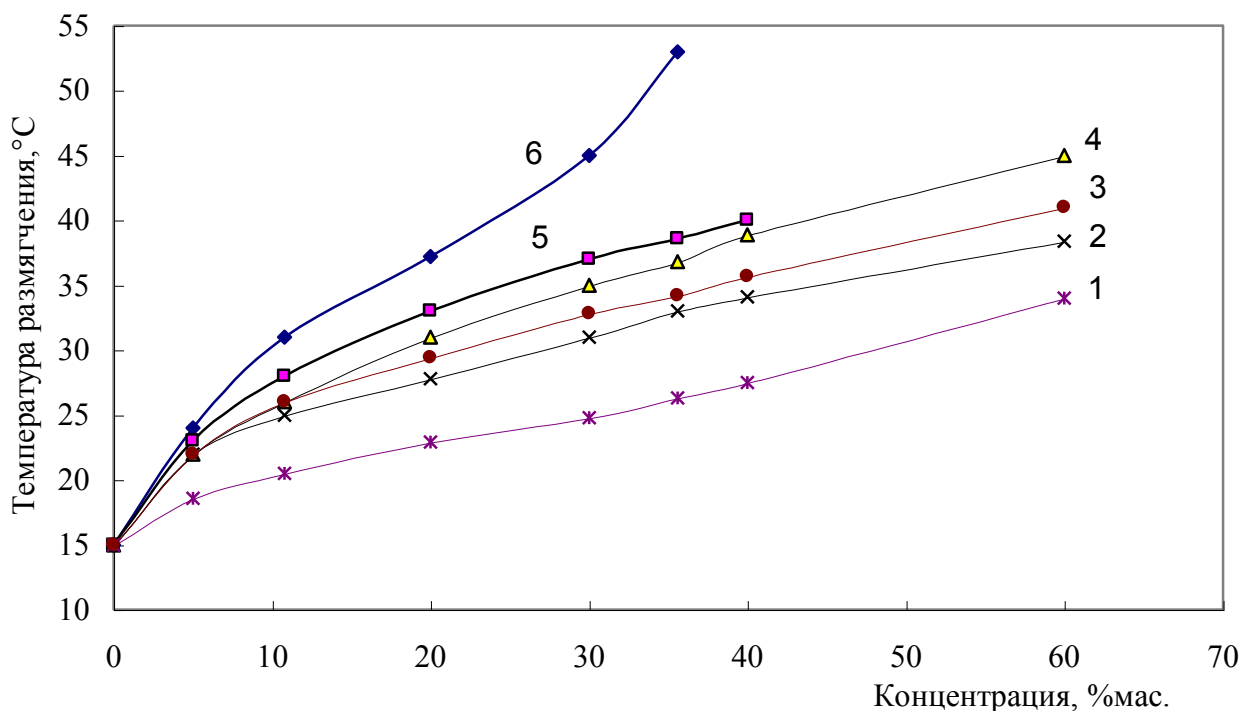


Рис. 1 Влияние концентрации наполнителя на температуру размягчения
1. Песок, 2. Сапрпель, 3. Лигнин, 4. Низинный торф №8,
5. Переходный торф №7, 6. Верховой торф №4.

Цель дальнейших исследований заключалась в изучении свойств ТНК и влияния на них таких факторов, как концентрация, вид вводимого в композицию торфа, групповой состав нефтяного битума. Кроме того, было изучено влияние типа торфа на старение и термическую стабильность ТНК. Влияние концентрации торфа на свойства ТНК представлено в таблице 2.

Установлено, что повышение содержания торфа в системе приводит к снижению растяжимости, пенетрации, увеличению температуры размягчения и температуры хрупкости композиций. Однако характер изменения свойств существенно отличается у битумов различной глубины окисления. При повышении концентрации торфа до 30 %мас. у композиций на основе гудрона и дорожного битума марки БНД 200/300 наблюдается более значительный рост температуры размягчения, чем у ТНК с БНД 90/130 и БН 70/30. Кроме того, у композиции БНД 90/130 - торф, при содержании

последнего 5 %мас., отмечено уменьшение температуры размягчения по сравнению с исходным битумом с 55 до 53°C.

Таблица 2

Влияние концентрации пушицево-сфагнового верхового торфа №4 на свойства ТНК

Показатель	Концентрация торфа, %мас.				
	0	5	10	20	30
Торф - гудрон					
Температура размягчения, °С	15	24	31	39	45
Торф - БНД 200/300					
Температура размягчения, °С	40	47	49	55	74
Пенетрация при 25 ⁰ С, *0,1мм	290	201	178	144	50
Индекс пенетрации	2,15	2,69	2,71	3,38	3,46
Температура хрупкости, °С	-28	-25	-24	-21	-18
Растяжимость при 25 °С, см	80	59	24	13	12
Торф - БНД 90/130					
Температура размягчения, °С	55	53	57	60	67
Пенетрация при 25 ⁰ С, *0,1мм	98	86	67	34	23
Индекс пенетрации	1,9	0,99	1,18	0,13	0,58
Температура хрупкости, °С	-26	-22	-21	-16	-
Растяжимость при 25 °С, см	57	28	13	13	10
Торф - БН 70/30					
Температура размягчения, °С	88	89	91	95	97
Пенетрация при 25 ⁰ С, *0,1мм	25	22	12	9	2
Индекс пенетрации	3,67	3,51	2,95	2,54	0,69
Растяжимость при 25 °С, см	14	11	9	6	4

Полученные зависимости, по-видимому, можно объяснить структурными особенностями образующихся дисперсных систем. Они хорошо коррелируются с результатами, опубликованными в работе Л.М. Гохмана “Теоретические основы строения битумов и других органических вяжущих материалов”(см. Химия и технология топлив и масел, 1993, №3, с.25-27.), согласно которым, в зависимости от фактического объема дисперсной фазы и баланса сил межмолекулярного взаимодействия в системе, дисперсная структура битумного вяжущего может находиться в состоянии динамического равновесия “золь ↔ гель ↔ коагуляция ↔ гель”. В частности, у композиции с битумом марки БНД 90/130 имеющим низкое отношение смол к асфальтенам (см.табл.3), может иметь место коагуляция частиц дисперсной фазы, т.к. компоненты дисперсионной среды, имеющие низкую вязкость и плотность, не способны их диспергировать и создать устойчивую дисперсную систему.

Изучение влияния вида торфа на свойства ТНК показало, что наиболее значимым фактором оказывающим влияние на температуры размягчения, хрупкости, пенетрацию и растяжимость ТНК, является насыпная плотность торфа, которая косвенно отражает такие его свойства, как пористость,

дисперсность и зольность. В частности, увеличение насыпной плотности торфа, при равной массовой концентрации его в системе, приводит к уменьшению изменения температуры размягчения исходного битума. При этом значение данного показателя у низинных торфов №9-14(см.табл.1) несколько ниже, чем у верховых №1-5 (см.рис.2). Это, по-видимому, объясняется кислотностью торфов и особенностями их группового состава.

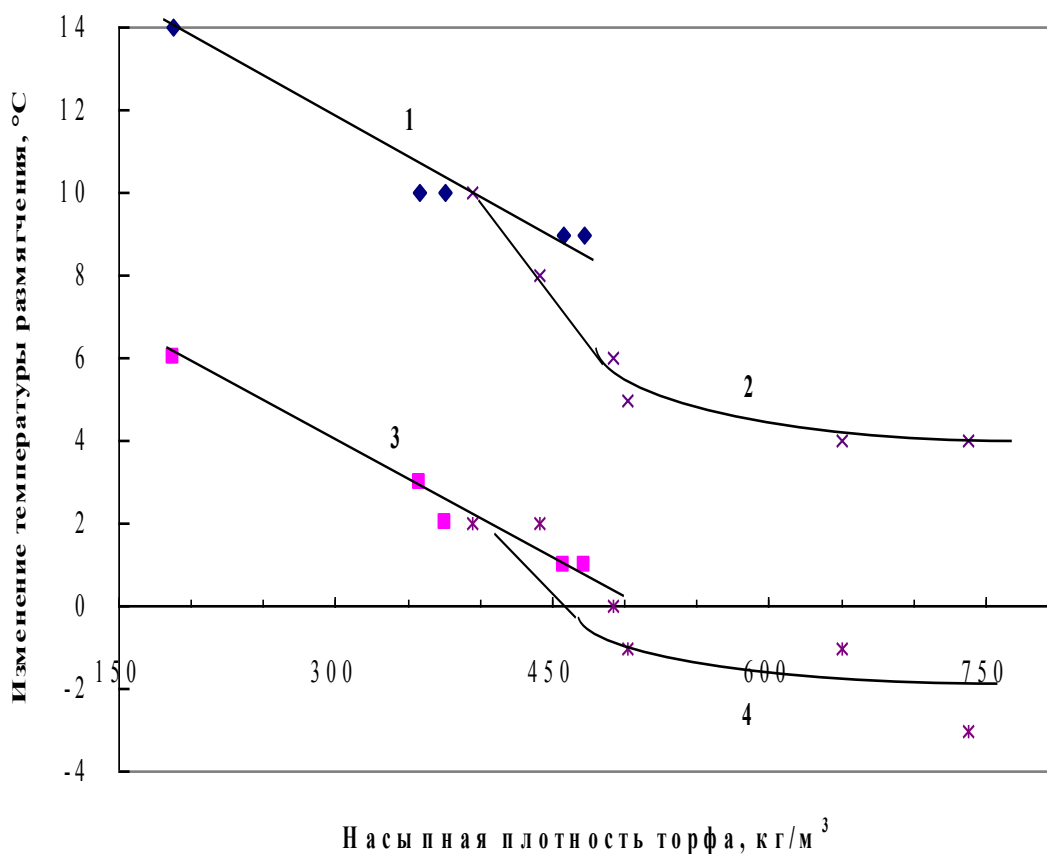


Рис.2 Влияние насыпной плотности низинных и верховых торфов на изменение температуры размягчения дорожных битумов марок БНД 90/130 и БНД 200/300.

БНД 200/300 - верховые торфы (10%мас);
 БНД 200/300 - низинные торфы (10%мас);
 БНД 90/130 - верховые торфы (10%мас);
 БНД 90/130 - низинные торфы (10%мас).

Результаты изучения влияния группового состава нефтяного битума на свойства ТНК представлены в таблице 3.

Из неё можно видеть, что с увеличением глубины окисления исходного нефтяного битума изменение температуры размягчения ТНК при одинаковом содержании торфа в системе имеет экстремальный характер. Так, если при добавлении 10 %мас. торфа №4 температура размягчения гудрона возросла на 16°C, БНД 200/300 на 9°C, то БНД 90/130 только на 1°C, а при дальнейшем повышении глубины окисления битума, данный показатель начинает увеличиваться у марки БН 70/30 на 3°C, а у БН 90/10 на 9°C.

Таблица 3

Влияние группового состава нефтяного битума на свойства ТНК

Показатель	Исходный битум					
	Гудрон	БНД 200/300	БНД 90/130	БНД 60/90	БН 70/30	БН 90/10
Температура размягчения, °С	15	40	55	47	88	112
Пенетрация при 25 °С, 0.1мм	-	290	98	74	25	5
Температура хрупкости, °С	-	-28	-26	-18	-13	1
Растяжимость при 25°С, см	-	80	57	58	14	6
Массовая доля масел (ω_m)	0,772	0,692	0,574	0,528	0,266	0,124
Массовая доля смол (ω_c)	0,128	0,120	0,109	0,282	0,265	0,337
Массовая доля асфальтенов (ω_a)	0,100	0,188	0,317	0,190	0,469	0,579
Отношение массовых долей смол к асфальтенам (ω_c/ω_a)	1,28	0,638	0,344	1,484	0,534	0,569
Пушицево-сфагновый верховой торф №4(10%мас.) - битум						
Температура размягчения, °С	31	49	56	56	91	121
Изменение температуры размягчения битума при введении в него торфа, °С	+16	+9	+1	+9	+3	+9
Пенетрация при 25 °С, 0.1мм	-	178	67	66	12	2
Температура хрупкости, °С	-	-24	-21	-10	-2	-
Растяжимость при 25°С, см	-	24	13	56	9	3
Индекс пенетрации	-	2,71	0,96	0,92	2,59	2,74

Анализ свойств ТНК и исходных битумов позволил установить, что данную зависимость можно объяснить особенностью их группового состава, в частности, содержанием смол и асфальтенов в исходном битуме. Так, с уменьшением отношения ω_c/ω_a изменение температуры размягчения битума при добавлении в него торфа уменьшается. Напротив, рост значения данного показателя сопровождается увеличением разности температуры размягчения ТНК и исходного битума, т.к. относительно более высокое содержание смол в системе способствует лучшему диспергированию частиц дисперсной фазы, в результате образования у них более широкой адсорбционно-сольватной оболочки.

Установлено, что соотношение смол и асфальтенов в исходном битуме является одним из факторов, определяющих изменение пластических свойств вяжущего материала при добавлении к нему торфа. Подтверждением данного вывода являются результаты, полученные при сравнении степени уменьшения растяжимости дорожных битумов марок БНД 60/90 и БНД 90/130 с высоким и низким значением данного показателя, равным 1,484 и 0,344, соответственно. Так, если при добавлении 10 %мас. торфа №4 к битуму БНД 90/130 его растяжимость снизилась на 44 см, то введение такого

же количества торфа в битум марки БНД 60/90 привело к снижению данного показателя качества вяжущего материала только на 2 см.

При суммировании результатов изучения влияния природы, состава сырья и концентрации торфа на свойства ТНК, были выведены статистические зависимости, позволяющие прогнозировать основные свойства вяжущего (температуру размягчения, пенетрацию, растяжимость при 25°C и температуру хрупкости).

Проведенные исследования показали, что добавление торфа к исходному нефтяному битуму приводит к увеличению его термической стабильности и устойчивости к старению. Данные свойства ТНК и исходного битума оценивались с помощью метода определения изменения их массы после прогрева при $163 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 5 часов (ГОСТ 18180-72) и по изменению температуры размягчения и пенетрации при периодическом охлаждении (24 часа, -20°C) и последующем прогреве (2 часа, 160°C) при одинаковых условиях в десяти последовательных сериях опытов. В качестве объектов исследования были выбраны дорожный битум марки БНД 90/130 и его смеси с 10 %мас. верхового №4 или низинного №8 торфов. Результаты изучения влияния вида торфа на термическую стабильность ТНК представлены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние вида торфа на термическую стабильность ТНК

Показатель	БНД 90/130	БНД 90/130 + + 10 % мас. торфа №4	БНД 90/130 + + 10 % мас. торфа №8
До термообработки			
Температура размягчения, °C	55	56	56
Пенетрация при 25 °C, 0.1мм	98	67	72
Индекс пенетрации	1,9	0,96	1,17
Растяжимость при 25°C, см	57	13	18
После термообработки			
Температура размягчения, °C	59	60	58
Пенетрация при 25 °C, 0.1мм	56	58	61
Индекс пенетрации	1,12	1,41	1,14
Растяжимость при 25°C, см	20	10	16
Потеря массы при прогреве, %мас.	0,56	0,44	0,42

Как видно из представленных в ней данных, добавление торфа к исходному битуму приводит к повышению его термостабильности. Установлено, что у композиции с низинным торфом, вероятно благодаря более высокому содержанию в его составе естественных антиоксидантов (фенолы высших растений и различные хиноидные пигменты) этот эффект

проявляется в несколько большей степени, чем с верховым. Так, добавление 10 %мас. низинного торфа к битуму марки БНД 90/130 позволило снизить его потерю массы при прогреве на 33 % отн., в то время как у композиции с верховым торфом это снижение составило только 21 %. Кроме того, добавление низинного торфа в битум позволяет уменьшить изменение его температуры размягчения, пенетрации и растяжимости с 4 до 2°С, с 42 до 11*0,1мм и с 37 до 2 см. соответственно.

О повышении термостабильности исходного битума при введении в него торфа также свидетельствуют результаты, полученные при определении группового состава образцов до и после термообработки. Установлено, что добавление 10% мас. торфа №8 к битуму марки БНД 90/130 приводит к снижению интенсивности окисления масел на 0,75 %мас., содержания асфальтенов на 0,08 %мас. и асфальтогеновых кислот на 1,03%мас.. Повышение термической стабильности ТНК по сравнению с исходным битумом, по-видимому, объясняется частичным поглощением торфом компонентов дисперсионной среды и экранированием их от окисления широкой адсорбционно-сольватной оболочкой, величина которой существенно больше, чем у дисперсных частиц исходного битума.

Анализ изменения температуры размягчения исходного битума и ТНК при их периодическом замораживании и прогреве показал, что последние в 1,8 раза обладают более высокой устойчивостью к старению, чем исходный битум.

Четвёртая глава посвящена изучению структуры торфо-нефтяных дисперсных систем(ТНДС) и физико-химических превращений, протекающих при их получении. Исследование структуры ТНДС, проведенное с помощью метода оптической микроскопии, показало, что частицы торфа при смешивании с нефтяным битумом вовлекаются в структуру дисперсных частиц и вместе с асфальтенами становятся их ядрами. Ядро дисперсной частицы ТНК покрывается достаточно широкой адсорбционно-сольватной оболочкой, величина которой существенно больше, чем у дисперсных частиц исходного нефтяного битума, что свидетельствует о большей поверхностной энергии ядра ТНДС, вследствие более высокой полярности входящих в него компонентов. Результатом этого является перераспределение компонентов между фазами этой сложной дисперсной системы, в частности, адсорбция на поверхности частиц торфа смолисто-асфальтеновых веществ битума.

Размеры частиц дисперсной фазы ТНК находятся в пределах от 12 до 250000 нм, т.е. они полидисперсны. С помощью фотоколориметрического метода установлено, что их средний относительный размер равен 250-700нм.

Показано, что при смешивании компонентов ТНК протекают интенсивные процессы перераспределения углеводородов между фазами ТНДС, которые включают в себя процессы адсорбции дисперсной фазы битума на частицах торфа, диффузию и адсорбцию компонентов дисперсионной среды нефтяного битума в его порах с последующей экстракцией ими веществ, способных в ней растворяться, в частности,

битумов торфа. При этом происходят частичная дегидратация и декарбоксилирование некоторых компонентов торфа, в частности, гуминовых веществ, и разрушение его полиассоциатов, сопровождающееся разрывом части межмолекулярных водородных связей. Данные выводы подтверждаются результатами, полученными при помощи методов экстракционного фракционирования, а также ЭПР и ИК-спектроскопии образцов исходного торфа, нефтяного битума и ТНК.

Результаты ЭПР спектроскопии исследуемых образцов приведены в таблице 5.

Таблица 5

Параметры спектров ЭПР образцов

№	Образец	g-фактор	Интенсивность, 10^{17} спин/г	A/A_0^*
1	Исходный торф	2,0034	20,9	1,58
2	Исходный гудрон	2,0029	9,17	1,37
3	Гудрон - 20%мас. торфа (ТНК)	2,0031	11,7/11,5**	1,52/1,41**
4	Гексановый экстракт торфа	2,0031	0,922	2,88
5	Гексановый экстракт гудрона	2,0028	10,7	1,43
6	Гексановый экстракт ТНК	2,0029	11,0	2,16
7.	Остаток торфа	2,0032	13,1/>15.8**	1.23

* A/A_0 - отношение амплитуд сигналов, снятых при 50 и 0,2 мвт.

** - параметры ЭПР сигналов при аддитивной модели добавления торфа в гудрон.

Вследствие близости уровней парамагнитного поглощения торфа и гудрона при объяснении процессов протекающих в ТНДС, основной упор сделан на анализ параметров сигнала. Отличие их фактического значения от расчётного у композиции гудрон-торф №6(20%мас.), свидетельствует о протекании в образующейся ТНДС сложных взаимодействий между веществом торфа и нефтяного компонента. В частности, повышение интенсивности и уширение амплитуды ЭПР сигнала гексанового экстракта ТНК, выход которого составил 65%мас., по сравнению с экстрактами из гудрона и торфа свидетельствует об усилении диполь-дипольного взаимодействия компонентов дисперсионной среды ТНДС, в частности, битумов торфа и нефтяных масел.

В свою очередь, у остатка ТНК после экстракции, содержащего около 57 %мас. торфа, наблюдается некоторое снижение интенсивности ЭПР сигнала по сравнению с аддитивной моделью добавления торфа в гудрон. Данный факт однозначно свидетельствует о химическом взаимодействии компонентов дисперсионной фазы ТНК, в частности, асфальтенов нефти и гуминовых кислот торфа, содержащих в своём составе стабильные свободные радикалы, с образованием ковалентных связей и ионных комплексов парамагнитных металлов.

О разрыве части межмолекулярных водородных связей в полиассоциатах торфа при образовании ТНДС свидетельствует уменьшение на 17% оптической плотности торфа, входящего в состав ТНК, в области ИК-

спектра 3400 см^{-1} по сравнению с исходным, что, по-видимому, связано с процессами экстракции битумов торфа компонентами дисперсионной среды нефтяного битума.

С целью изучения влияния соединений торфа на свойства ТНК из него были выделены такие компоненты, как битумы и гуминовые кислоты. На рис.3 представлены зависимости влияния температуры на изменение динамической вязкости ТНК при напряжении сдвига 100 кПа в состав которых входят: гудрон, исходный торф, его остаток после удаления битумов и гуминовых кислот и битумы торфа.

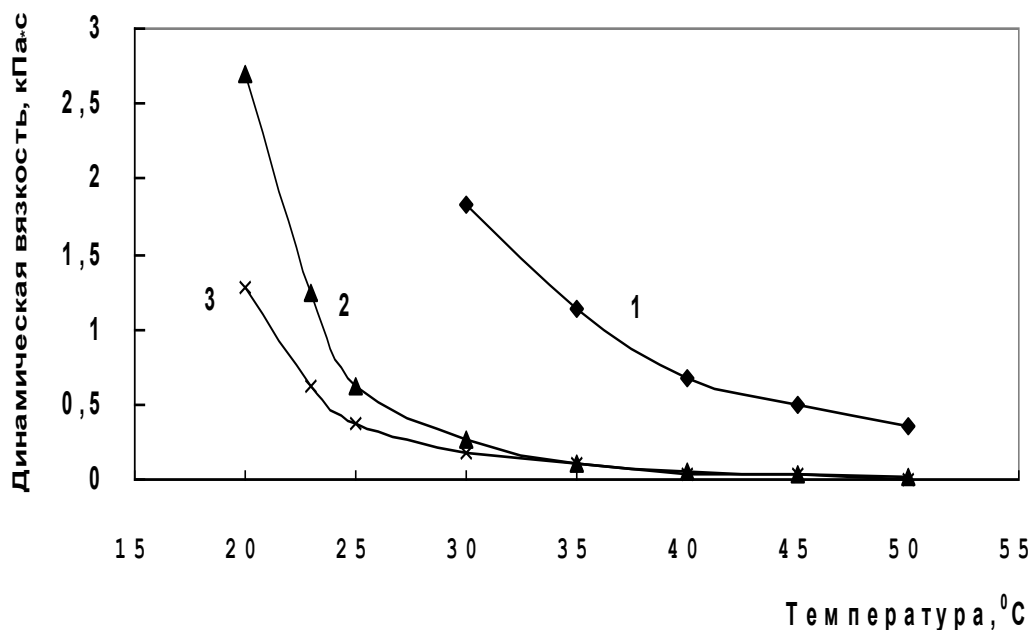


Рис 3 Влияние температуры на вязкость образцов гудрон-компонент торфа.

1. Гудрон - торф(30 %мас.).
2. Гудрон - остаток торфа после удаления битумов и гуминовых кислот(30 %мас.).
3. Гудрон - остаток торфа после удаления битумов и гуминовых кислот(30 %мас.) - битумы торфа (0,25 %мас.).

Полученные зависимости свидетельствуют о снижении вязкости композиции, в состав которой входит остаток торфа после удаления битумов и гуминовых кислот (кривая 2), по сравнению с ТНК с исходным торфом (кривая 1). В то же время, добавление к композиции гудрон-остаток торфа (30% мас.) 0,25 %мас. битума торфа привело к ещё большему снижению вязкости (кривая 3).

Таким образом было установлено, что при формировании ТНДС наиболее активными компонентами торфа являются гуминовые вещества и торфяные битумы, которые соответственно обуславливают высокую адсорбционную активность частиц торфа и участвуют в процессе массообмена между фазами этой сложной дисперсной системы, уменьшая её вязкость.

Пятая глава посвящена анализу пригодности ТНК как вяжущего для получения битумных материалов и мастик. Кроме того, в данной главе предложена принципиальная схема получения вяжущего путём совместной переработки нефтяного битума и торфа, которая должна включать в себя:

1. Подготовку торфа;
2. Смешивание компонентов ТНК с добавлением, при необходимости, модифицирующих добавок.

Наиболее трудоёмкой стадией является подготовка торфа, включающая в себя его сушку при температуре 130-140°C до постоянной массы и измельчение до размеров частиц менее 0,25 мм. Поэтому представляется целесообразным осуществить привязку технологии получения торфа для ТНК к разработанной технологии и действующей установке получения сорбентов на основе пушицево-сфагнового торфа на торфопредприятии “Татарка” МТП РБ или любом другом аналогичном предприятии, где в качестве отхода образуются торфяная пыль или крошка. Это упростит задачу по организации производства ТНК и снизит стоимость торфа для их приготовления.

Последовательность операций и технологический режим второй стадии получения ТНК зависят от вида получаемой конечной продукции.

Проведённые исследования показали, что на основе ТНК возможно получение таких вяжущих материалов, как изоляционные битумы и ряд битумных мастик - изоляционных, кровельных и штукатурных.

Свойства изоляционного битума на основе ТНК, аналога нефтяного изоляционного битума марки БНИ-IV-3, приведены в таблице 6.

Таблица 6

Битум изоляционный (ГОСТ 9812-74)

Показатель	Норма по ГОСТу для марки БНИ-IV-3	БНД 200/300+35% мас. осоково-сфагнового низинного торфа №13	БНД 200/300+30% мас. пушицево-сфагнового верхового торфа №4
Температура размягчения, °С	65-75	66	74
Пенетрация при 25°C, *0,1мм	30-50	37	50
Индекс пенетрации	0,78-3,61	1,41	3,46
Растяжимость при 25°C, см	>4	9	12
Потеря массы при прогреве, %мас.	<0,5	0,37	0,42
Водонасыщаемость за 24 часа, %мас.	<0,1	0,06	0,08
Температура вспышки, °С	>230	>280	>280

Технология получения данного вяжущего материала заключается в смешивании в течение 30-40 минут разогретого до температуры 120-140°C нефтяного окисленного битума с предварительно подготовленным торфом. В данном случае снижение расхода нефтяного компонента, в зависимости от вида вводимого в композицию торфа составляет от 30 до 35%мас.

Проведенные исследования показали, что на основе ТНК возможно получение битумной кровельной мастики (ГОСТ 2889-80), обычно вырабатываемой из битумного вяжущего и минерального наполнителя - асбеста и доломита. Применение ТНК при получении данной мастики позволяет полностью заменить более дорогой асбестовый наполнитель на верховой торф №1(см.табл.1) низкой степени разложения, также имеющий волокнистую структуру, и уменьшить расход нефтяного битума. Так, композиция, состоящая из 50 %мас. кровельного битума марки БНК 45/180, с температурой размягчения 46°C и пенетрацией при 25°C 146*0,1 мм, 24 %мас. доломита, 24 %мас. низинного торфа №12, имеющего мелкодисперсную порошкообразную структуру и 2 %мас. волокнистого сфагнового верхового торфа №1, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кровельным мастикам. Свойства битумно-резиновых изоляционных мастик приведены в таблице 7.

Таблица 7

Мастики битумно-резиновые изоляционные ГОСТ (15836-79)

Состав мастики в % мас.	Показатели качества			
	Температура размягчения, °С	Пенетрация при 25 °С, *0,1 мм	Растяжи- мость при 25°С, см	Водонасыщае- мость за 24 часа, %мас.
Марка МБР - 65				
Норма по ГОСТу Мастика, получаемая в промышленности	65 - 75	> 40	> 4	< 0,2
БНД 90/130 (88) + Экстракт(7) + РК* (5) Мастика на основе ТНК	66	65	6	0,03
БНД 90/130 (58)+ +Экстракт(7)+РК*(5) +Торф№4(30)	68	51	11,0	0,06
Марка МБР - 100				
Норма по ГОСТу Мастика, получаемая в промышленности	> 100	> 15	> 2	< 0,2
БН 70/30 (83) + Экстракт (5) + РК*(12) Мастика на основе ТНК	122	31	5,0	0,04
БН 70/30 (73) + Экстракт(5)+РК*(12) +Торф №4 (10)	123	22	4	0,16

*РК - резиновая крошка

Введение торфа в данные материалы позволяет снизить расход нефтяной углеродной основы при их получении на 10-30 % мас. Для предотвращения биологического разложения, в данные мастики рекомендуется добавлять до 5 % мас. антисептика NaF и до 2 % мас. гербицида на органическую часть вяжущего.

К настоящему времени, наработана опытная партия битумного вяжущего на основе ТНК в объёме 100 кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены свойства и структура композиций на основе гудрона, пяти нефтяных битумов различной глубины окисления и четырнадцати торфов, охватывающих практически всё видовое разнообразие этого природного сырья, имеющегося в Республике Беларусь. Показано, что наиболее значимое влияние на свойства ТНК оказывают групповой состав нефтяного компонента, насыпная плотность торфа, его кислотность, а также количество содержащихся в его составе гуминовых кислот и битумов (воски, смолы)[1,8].
2. Установлено, что при смешивании торфа с нефтяным битумом имеют место сложные процессы взаимодействия и превращения компонентов ТНК, включающие в себя:
 - дегидратацию и декарбоксилирование гумифицированных соединений торфа;
 - разрушение его полиассоциатов с разрывом части водородных связей;
 - хемосорбцию асфальтенов на поверхности частиц торфа;
 - диффузию компонентов дисперсионной среды к частицам и в поры торфа;
 - перераспределение углеводородов между фазами этой сложной дисперсной системы, в которой из частиц торфа, выполняющих роль одного из компонентов дисперсной фазы ТНДС, могут переходить путём экстракции в дисперсионную среду и адсорбционно-сольватную оболочку такие соединения, как воски и смолы, способные оказывать существенное модифицирующее действие на свойства получаемого вяжущего материала [4,8].
3. Проведена статистическая обработка полученных результатов и выведены зависимости основных показателей качества вяжущего (температуры размягчения, пенетрации, температуры хрупкости и растяжимости) от концентрации, группового состава, свойств торфа и исходного нефтяного битума[5].
4. Установлено, что вяжущее на основе ТНК обладают в 1,8 раза более высокой устойчивостью к старению, чем исходный нефтяной битум[8].

5. Выбраны технологические параметры подготовки торфа и получения ТНК.:
- сушка торфа в интервале температур 130-140°C;
 - размер частиц торфа не более 0,25 мм. Однако при получении некоторых вяжущих материалов, в частности битумных мастик, содержащих волокнистый наполнитель, значение данного показателя может достигать 2 мм.
 - температура смешивания компонентов от 120 до 180°C;
 - продолжительность смешивания не менее 30 минут[2,3,6].
6. Показано, что на основе ТНК возможно получение изоляционных битумов и ряда битумных мастик - изоляционных, кровельных, битумно-резиновых. При этом сокращение расхода нефтяной углеводородной основы может составлять от 5 до 35%мас., а снижение стоимости сырья на тонну продукции около 10 \$ USA[7].

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Бабенко Э.М., Ткачѳв С.М., Ермак А.А. Использование местного сырья для получения вяжущих материалов.// Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Сб. ст. в 2 ч./ Гродненское отделение Белорусской инженерно-технологической академии; Под ред. А.И. Свиридѳнка. - Гродно, 1997.- Ч.2.- с.297-301.
2. Элементы технологии получения торфо-нефтяных композиций./ А.А. Ермак, Э.М. Бабенко, С.М. Ткачѳв, Н.Н. Битюков // Природные ресурсы. Бюл./ Под ред. Лиштвана И.И. - Минск: НАНБ, Мин. природных ресурсов и охраны окр. среды РБ. 1998- №1 - с.65-68.
3. Торфо-нефтяные композиционные материалы./ А.А.Ермак, А.А. Терентьев, Бабенко Э.М. и др.// Вибротехнология.: Сб. научн. тр. В 2т./ Редкол.: Моцаренко Г.П.(гл. ред.) и др. - Одесса: НПО"ВОТУМ", 1998 - Вып.8 - Т.2 : Обработка дисперсных материалов и сред. Механохимические процессы. Коллоидная химия и физико-химическая механика. - с.57-62.
4. Торфо-нефтяные дисперсные системы./ Э.М.Бабенко, С.М.Ткачѳв, А.А.Ермак, Н.Н.Битюков // Наука и технология углеводородных дисперсных систем. Материалы Первого международного симпозиума - Москва, 1997. - с.58.
5. Прогнозирование свойств торфо-нефтяных дисперсных систем./ Э.М.Бабенко, А.А.Терентьев, С.М.Ткачѳв, А.А.Ермак, Н.Н.Битюков // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Тез. докл. научн.-техн. конф., Гродно, 25-26 июня 1998г. / НАНБ, Гос. ком. по науке и технологиям, Мин. природных ресурсов и охраны окр. среды. и др. - Гродно, 1998. - с. 295-296.

6. Перспективы получения вяжущих с использованием торфа./ Э.М.Бабенко, А.А.Терентьев, С.М.Ткачѐв, А.А.Ермак, Н.Н.Битюков // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Тез. докл. научн.-техн. конф., Гродно, 25-26 июня 1998г. / НАНБ, Гос. ком. по науке и технологиям, Мин. природных ресурсов и охраны окр. среды. и др. - Гродно, 1998. - с. 63-64.
7. Ермак А.А., Ткачѐв С.М. Битумные мастики на основе торфо-нефтяных композиций.// Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Тез. докл. научн.-техн. конф., Гродно, 25-26 июня 1998г. / НАНБ, Гос. ком. по науке и технологиям, Мин. природных ресурсов и охраны окр. среды. и др. - Гродно, 1998. - с. 62.
8. Изучение структуры и физико-химических свойств торфо-нефтяных композиций: Отчѐт о НИР/ Полоцкий государственный университет; Рук. Э.М.Бабенко, № ГР 199838 - Новополоцк, 1997 - 79с.

РЭЗУМЭ

Ермак Аляксандр Аляксандравіч

ВЯЖУЧЫЕ

МАТЭРЫЯЛЫ НА АСНОВЕ ТОРФА - НАФТАВЫХ КАМПАЗІЦЫЙ

Ключавыя словы: торф, астаткавыя і акісленыя нафтавыя бітумы, торфа- нафтавыя кампазіцыі, вяжучыя матэрыялы, масцікі, торфа-нафтавыя дысперсныя сістэмы.

Аб'екты даследавання: сумесі папярэдне прасушаных і здробленых тарфоу з гудронам або нафтавымі акісленымі бітумаі.

Мэта работы: атрыманне вяжучых матэрыялау на аснове торфа-нафтавых кампазіцый і вывучэнне іх уласцівасцей.

Метады даследавання: фізіка-хімічныя, рыялагічныя, інструментальныя - ЭПР, ІК- спектраскапія, дэрэватаграфія, фотакаларыметрыя, аптычная мікраскапія.

Апаратура: змешвальнік, пенетрометр, дукцылометр, ЭПР-радыёспектрометр, ІК-спектрафатометр, мікраскоп "Oxiovert - 10", фотаэлектракаларыметр, ротавісказіметр RV-2, кансістометр Гепплера.

У дадзенай дысертацыйнай рабоце упершыню зроблена спроба замяніць частку вуглевадародау нафты, пры атрыманні вяжучых матэрыялау, на злучэння торфа, утрымліваючых вуглярод. Паказана, што часцінкі торфа пры іх змешванні з нафтавымі бітумаі далучаюцца да структуры дысперсных часцінак і сумесна з асфальтэнамі з'яўляюцца іх ядрамі. Вывучаны структура і уласцівасці торфа-нафтавых дысперсных сістэм. Распрацаваны асновы атрымання вяжучых матэрыялау шляхам сумеснай перапрацоўкі торфа з нафтавымі бітумаі. Вызначана, што на аснове торфа-нафтавых кампазіцый магчымы выраб ізаляцыйных бітумау і шэрага бітумных масцік. Пры гэтым, памяньшэнне выкарыстання нафтавай вугляроднай асновы можа скласці ад 5 да 35% мас., а памяньшэнне удзельнага кошту адзінкі прадукцыі каля 10 \$ USA за тону.

РЕЗЮМЕ

Ермак Александр Александрович

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТОРФО-НЕФТЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ключевые слова: торф, остаточные и окисленные нефтяные битумы, торфо-нефтяные композиции, вяжущие материалы, мастики, торфо-нефтяные дисперсные системы.

Объекты исследования: смеси предварительно просушенных и измельчённых торфов с гудроном или нефтяными окисленными битумами.

Цель работы: получение вяжущих материалов на основе торфо-нефтяных композиций и изучение их свойств.

Методы исследования: физико-химические, реологические, инструментальные - ЭПР и ИК-спектроскопия, дериватография, фотоколориметрия, оптическая микроскопия.

Аппаратура: смеситель, пенетрометр, дуктилометр, радиоспектрометр ЭПР, ИК-спектрофотометр, микроскоп "Oxiovert - 10", фотоэлектроколориметр, консистометр Гепплера, ротовискозиметр RV-2.

В настоящей диссертационной работе впервые предпринята попытка заменить часть углеводородов нефти при получении вяжущих материалов на углеродсодержащие соединения торфа. Показано, что частицы торфа при смешивании с нефтяным битумом вовлекаются в структуру дисперсных частиц и вместе с асфальтенами являются их ядрами. Изучены структура и свойства торфо-нефтяных дисперсных систем. Предложена принципиальная схема получения вяжущих материалов путём совместной переработки торфа и нефтяных битумов. Установлено, что на основе ТНК возможно получение изоляционных битумов и ряда битумных мастик. При этом сокращение расхода нефтяной углеводородной основы может составлять от 5 до 35% мас., а снижение стоимости единицы продукции около 10 \$ USA за тонну.

SUMMARY

Yermak Alexander Alexandrovich

ADHESION MATERIALS ON THE PEAT-PETROLEUM BASE

Key words: peat, remaining and oxidized oil bitumens, peat-petroleum compositions, adhesion materials, mastics, peat-petroleum dispersions.

Investigation objects: mixtures beforehand dried and pulverized peat with tar or oil oxidized bitumens.

Aim of the work: the production of adhesion materials on the peat-petroleum base and study of their characteristics.

Investigation methods: physicist-chemical, instrumental - ESR and IR-spectrometry, derivatography, photoelectric colorimetry, optical microscopy, viscosimetry.

Equipment: blender, penetrometer, ductilometer, ESR-radiospectrometer, IR-spectrophotometer, microscope "Oxiovert - 10", photoelectric colorimeter, rotoviscosimeter RV-2.

In present dissertation work for the first time, there is undertaken attempt to substitute part of oil hydrocarbons, when production adhesion materials, for peat compounds. It is shown, that peat particles, under their mixing with the oil bitumen, are involved in the structure of dispersion particles and together with asphaltenes are their kernels. Structure and characteristic of peat-petroleum dispersions has been studied. The bases of production adhesion materials by the way of joint conversion of peat and oil bitumens have been designed. It has been defined, that on the base of the peat-petroleum compositions is possible a reception of insulating bitumens and number of bitumen mastics. Herewith, reduction of consumption oil hydrocarbon base can form from 5 before 35% mac., but reduction of specific cost units to product can be near 10 \$ USA for the ton.