

Наличие различных видов ОН - групп обуславливает их различие в термическом поведении: наиболее термоустойчивыми являются изолированные гидрооксо-группы и менее – близкорасположенные, вовлеченные в сильную водородную связь.

Если рассмотреть процесс растворения воды в структуре сложного оксида в рамках квазихимического формализма, то можно предположить, что кислород от молекулы воды встраивается на место структурной вакансии, а протоны размещаются на регулярных узлах кислорода.

#### Литература:

1. В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев Электрохимия твердых электролитов М., «Химия», 1978, 312 с.
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Том \_ СПб.: Изд-во СПб университета, 2000. - 616 с.
3. Руководство по эксплуатации (техническое описание) измерителя иммитанса E7-21, Республика Беларусь, ОАО «МНИПИ»

### ВНЕДРЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ СМОЛ

Мустафин Е.С., д.х.н., профессор\*; Омаров Х.Б., д.т.н., профессор, проректор по научной работе\*; Касенов Р.З., к.х.н.\*; Айнабаев А.А., к.х.н.\*; Блялев С.А., к.м.н.\*; Ташмагамбетов К.К., учредитель\*\*; Биндюков В.И., директор\*\*

\*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова;

\*\*АО «Дорстройматериалы»

г. Караганда, Республика Казахстан

В статье рассматриваются вопросы внедрения в производство технологии получения дорожных битумов из каменноугольных смол- отходов коксохимических производств предприятия Центрального Казахстана. Проведены работы по созданию модуля технологической линии получения дорожного битума из каменноугольных смол на территории Новотихоновского каменного карьера. Смонтированы и запущены 4 подготовительных реакторов и вакуум- реактор с системами обогрева, охлаждения, вакуума, маслообогрева. приточно - вытяжной вентиляцией. Проведены работы по оптимизации режима работы технологической линии получения дорожных битумов, по благоустройству цеха, по созданию лабораторного помещения для анализа сырья и готовой продукции. Проведены работы по сертификации, стандартизации полученных марок комплексных органических вяжущих.

*Ключевые слова:* каменноугольная смола, дорожные битумы, технологическая линия, модуль, вакуумный реактор, подготовительные реакторы, комплексные органические вяжущие, асфальто- бетонные смеси,

Республика Казахстан, имея значительные запасы углеводородного сырья, не имеет мощностей по их комплексной переработке, тем самым не в состоянии в достаточном объеме обеспечить себя собственными сырьевыми ресурсами для автодорожной отрасли промышленности. Не обеспечив глубокую переработку углеводородного сырья, мы теряем ценные компоненты, которые могли бы значительно снизить себестоимость нефтепродуктов. Битумы – твердые или смолopodobные водонерастворимые смеси углеводородов и их кислородных, сернистых и азотистых производных и применяют их в основном в дорожном строительстве, а также в производстве различных электро – и гидроизоляционных материалов В соответствии с большой потребностью выпуск битума в промышленно развитых странах достигает больших размеров.

Так в Российской Федерации ежегодное производство битумов составляет 10-13 млн. тонн, в западноевропейских странах 15-20 млн. тонн, а в США превышает общий выпуск битума в Европе в 2 раза. В Казахстане дорожные битумы марки БНД 60/90, 90/130 выпускают на Павлодарском нефтеперерабатывающем заводе. Сырьем для производства битумов на ПНПЗ являются остаточные продукты нефтепереработки: гудроны, асфальты деасфальтизации. Но производство битумов на ПНПЗ всего на 20% покрывает потребность дорожно – строительных организации Казахстана, а остальная часть потребности обеспечивается за счет импорта из РФ и стран СНГ. О необходимости скорейшего наложения производства битума в РК говорил также Президент страны на августовском 2014 года совещании с главами регионов.

В настоящее время в угольной и металлургических отраслях существуют производства по получению кокса и спецкокса, где побочным продуктом и отходом являются каменноугольные смолы, которые не утилизируются и скапливаются в отстойниках и могильниках. Переработка их в высококачественные дорожно - строительные материалы являются актуальнейшей задачей глубокой переработки углеводородного сырья, а также решают экологическую проблему по охране окружающей среды. Известны различные способы использования или переработки каменноугольных смол, к которым относится термический крекинг, консервирование, визбрекинг и др., которые из-за дороговизны и технологической сложности использования в промышленных масштабах не нашли заметного применения [1-2].

В настоящее время каменноугольную смолу подвергают обезвоживанию, дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки получают фенолы, бензол, пиридиновые основания, нафталин и другие химические продукты. Коксохимическая смола является жидким продуктом полукоксования исходного угля, содержит в своем составе значительное количество реакционноспособных соединений, которые после ее дистилляции при 350-380 °С подвергаются конденсации с образованием пековых фракций, не выкипающих до 380 °С [3]. Переработка их в высококачественные дорожно- строительные материалы являются актуальнейшей задачей глубокой переработки углеводородного сырья, а также решают экологическую проблему по охране окружающей среды. В связи с этим возникает необходимость переработки отходов коксохимических производств на битум и другие дорожно-строительные материалы, т.е. довести переработку углеводородного сырья до безотходного производства.

Учитывая это, разработаны способы получения новых комплексных органических вяжущих (КОВ) на основе каменноугольных смол с целью повышения прочности и водостойкости асфальтобетонной смеси, а также расширения номенклатуры органических вяжущих. Производство дорожного битума из каменноугольных смол, отходов коксохимических производств «Арселор Миттал Темиртау» и ТОО «Сарыарка спецкокс» АО «Шубаркол комир» позволит обеспечить потребность в дорожном битуме Карагандинского региона, а с увеличением производства и города Астаны.

Впервые для упрощения технологии производства и совершенствования качественных характеристик каменноугольного вяжущего был разработан способ его получения путем окисления каменноугольной смолы по определенной технологии, что в значительной мере повысило качество получаемого битума. Для получения модифицированных битумов с заданным комплексом свойств в каждом конкретном случае необходимо осуществлять правильный выбор полимерного модификатора, битумного сырья, выполнять комплекс работ по оптимизации рецептуры композиционного материала.

Совместно с Карагандинским государственным университетом имени Е.А.Букетова на территории Новотихоновского каменного карьера, принадлежащего АО «Дорстройматериалы», проводятся работы по созданию модуля технологической линии получения дорожного битума из каменноугольных смол (строительство цеха, 6 емкостей для приема сырья и готовой продукции, подвод коммуникации). АО «Дорстройматериалы» занимается строительством и ремонтом автомобильных дорог, выпуском дорожно-строительных материалов (щебень, отсев, минеральный порошок, асфальтобетон). На территории карьера функционирует также асфальто-бетонный завод, имеются производственные площади для строительства цеха и специализированная аккредитованная лаборатория для проведения испытаний полученных продуктов. АО «Дорстройматериалы» представляет площадку под строительство цеха, подъездные пути, железнодорожный тупик, обеспечивает поставкой электроэнергии, теплоснабжение, водоснабжение, занимается поставкой сырья и сбытом продукции.

В ходе выполнения работ по внедрению технологии были смонтированы 4 подготовительных реактора ОИР – 3000 с системами обогрева, охлаждения, вакуума, приточно - вытяжной вентиляцией, циркуляции, с системой маслообогрева для технологической линии получения дорожного битума из каменноугольных смол – отходов коксохимических производств предприятий Центрального Казахстана. Окислительно-испарительные реакторы ОИР – 3000 предназначены для использования их в технологии производства асфальтного битума из каменноугольных смол – побочного продукта коксохимического производства. Смонтирован и запущен изготовленный в ООО «НПО Агромаш» вакуумный реактор трехслойный 1300 л (геометрическая), 1000 л (рабочая) с термоизоляцией, с ТЭНами 45 кВт поэтапного включения, с рубашкой под глицерин (масло), с двойным торцевым охлаждаемым уплотнением на рециркуляцию теплоносителя.

В ходе выполнения работ по проекту были проведены работы по оптимизации режима работы технологической линии получения дорожного битума из каменноугольных смол, по созданию приточно- вытяжной вентиляции, емкостей для приема сырья и готовой продукции. Проведены работы по сертификации, стандартизации полученных марок битума, по благоустройству цеха, по созданию лабораторного помещения для анализа сырья и готовой продукции.

Проведены работы по запуску технологической линии получения дорожного битума. Получены первые 60 тонн готовой продукции- дорожных битумов.

Для оптимизации и упрощения технологии производства и совершенствования качественных характеристик комплексных органических вяжущих был разработан способ его получения путем окисления каменноугольной смолы по определенной технологии, что в значительной мере повысило качество вяжущего [4]. Получение КОВ заключалось в окислении паровоздушной смесью каменноугольной смолы при температуре от 110 до 130° С, Норма расхода воздуха от 20 до 40 л/кг. ч. и водяного пара от 0,003 до 0,005 кг/ кг. ч. Время окислительного процесса от 1 часа 20 мин. до 2-х часов. Используя конструктивные возможности окислительной установки путем разработки нового технологического режима производства при температуре окисления смолы 130° С, расходе воздуха 40 л/кг. ч. и водяного пара 0,005 кг/кг. ч. в зависимости от времени окисления было получено каменноугольное вяжущее аналогичное по свойствам нефтяным битумам марок БН-200/300 (через 20 мин. окисления), БН-130/200 (через 30 мин.), БН-90/130 (через 40 мин.), БН-60/90 (через 50 мин.), БН-40/60 (через 1 час).

В процессе проведения научно-исследовательской работы метрологическое обеспечение определялось наличием сертифицированной химико-аналитической службы и аккредитованной лаборатории инженерного профиля «Физико- химические методы анализа» КарГУ имени Е.А.Букетова, испытательной лаборатории АО «Дорстроиматериалы». Метрологические измерения выполнялись на контрольно-измерительных приборах, поверенных в соответствии с нормативными документами. В испытательной лаборатории АО «Казахстанский дорожный научно-исследовательский институт» (г. Алматы) проведены испытания физико- механических свойств образцов полученных комплексных органических вяжущих (Таблица 1).

Таблица 1 – Физико- механические свойства комплексных органических вяжущих, полученных из каменноугольной смолы Шубаркольского разреза

№ п/п	Наименование показателей	НД на методы испытаний	КОВ 35	КОВ 60
1.	Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре 25°С при температуре 0°С	СТ РК 1226	39 12	69 11
2.	Температура размягчения по кольцу и шару, °С,	СТ РК 1227	47	43
3.	Растяжимость, см, при 25°С	СТ РК 1374	Более 150	Более 150
4.	Температура вспышки, °С	СТ РК 1804	160	145

Анализ результатов испытания полученных вяжущих показывает, что при идентичности значений показателя глубины проникания иглы при 25°С и других битумов, изготовленных из остатков переработки разных по химическому составу смол, принципиально различаются по вязкости.

В испытательной лаборатории АО «Дорстроиматериалы» проведены испытания физико-механических свойств образцов асфальтобетонной смеси на основе комплексных органических вяжущих, полученных из каменноугольной смолы Шубаркольского разреза. С целью проверки эффективности предложенного каменноугольного вяжущего был испытан мелкозернистый асфальтобетон типа Б на комплексном органическом вяжущем с применением щебня из горных пород КМА. В состав подбора №1 асфальтобетонной смеси с КОВ входили: щебень тихоновская (фракция 5-20 мм.) -40%, песок отсеv (фракция 0-5 мм.)- 60% и КОВ- 4%. В состав подбора №2 асфальтобетонной смеси с КОВ входили: щебень тихоновская (фракция 5-20 мм.) -40%, песок отсеv (фракция 0-5 мм.)- 57%, минеральный порошок- 3% и КОВ- 5%. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний подборов асфальтобетонной смеси с комплексным органическим вяжущим

/п	Наименование показателей	Требования ГОСТ 9128-2009	Асфальтобетонная смесь №1	Асфальтобетонная смесь №2
	Предел прочности при сжатии, при температурах, МПа			
	а) 20°С	Не менее 2,2	8,88	1,32
	б) 50°С	Не менее 1,2	1,68	1,26
	в) 20°С, водонасыщение	Не нормируется	8,70	1,10
	Водонасыщение, % по объему	1,5-4,0	1,55	5,79
	Набухание, % по объему	Не нормируется	-	-
	Водостойкость	Не менее 0,80	0,97	0,83
	Средняя плотность (объемный вес)	Не нормируется	2,41	2,34
	Пористость минеральной части	14-19	18,4	17,8
	Сцепление битума с минеральной частью	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает

Лабораторные испытания асфальтобетона, при  $T=20^{\circ}\text{C}$  приготовленного на щебне из кристаллических сланцев и каменноугольного вяжущего без добавления минерального порошка, показали наилучшую водостойкость и прочность. Прочность и водостойкость образца асфальтобетона с добавлением 3% минерального порошка составили 1,32 МПа и 1,26 соответственно, что не соответствует требованиям стандартов. На окисленном каменноугольном вяжущем получен асфальтобетон высокой прочности до 8,88 МПа и высокой водостойкости 0,97. При работе в составе дорожного асфальтобетона наиболее устойчивым к воздействию сдвиговых усилий в теплое время года оказывается битум марки КОВ 60, характеризующийся более высокой динамической вязкостью при 60°С. Однако, трещиностойкость асфальтобетонных покрытий при прочих равных условиях зависит от способности битума выдерживать без разрушения растягивающие усилия.

В лаборатории АО «Научно-исследовательский институт пожарной безопасности и гражданской обороны» МЧС РК проведены испытания комплексных органических вяжущих для получения асфальтобетона на пожаровзрывоопасность. Результаты испытаний показали, что органическое вяжущее относится к группе горючих материалов.

Внедрение в производство данной технологии позволяет рационально использовать отходы коксохимических производств – каменноугольные смолы. Использование данной технологии приводит к увеличению извлечения конечных продуктов, утилизации ранее накопившихся отвалов, что способствует решению проблем охраны окружающей среды и способствует росту экономической эффективности.

#### Литература:

1. Гоголева Т.Я. Шустиков В.И. Химия и технология переработки каменноугольной смолы. - М.: Металлургия, 2092. - 256 с.
2. Химическая технология твердых горючих ископаемых : учебник для вузов / под ред. Г.Н. Макарова и Г.Д. Харламповича. - М.: Химия, 1986. - 496 с.
3. Лазорин С.Н., Скрипник С.Н. Каменноугольная смола (получение и переработка). - М.: Металлургия, 1995. - 118 с.
4. Мустафин Е.С., Ташмагамбетов К.К., С.Ж., Блялов С.А. Способ получения битума дорожного из каменноугольной смолы.// Инновационный патент № 24552 от 03. 08. 2011г.