

О.Б. Гринишин, І.В. Фридер

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ НА ОСНОВІ ЗАЛИШКІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПАРАФІНІСТИХ НАФТ

Національний університет «Львівська політехніка»

Описано результати процесів окиснення парафіністого гудрону, сумісного окиснення парафіністого гудрону та окремих продуктів нафтоперероблення, модифікування полімерами окисненого бітуму. Як модифікатори вивчено важку смолу піролізу, нафтополімерні смоли, поліетилен і нейтралізований кислий гудрон. Показано, що їх застосування покращує властивості одержаних бітумів. Встановлено, що описаними методами з парафіністого гудрону можна одержувати будівельний і практично неможливо дорожний бітум.

Вступ

Виробництво нафтових бітумів є одним із пріоритетних напрямків нафтоперероблення. Останнім часом до якості нафтових бітумів висуваються все більш жорсткі вимоги, які стосуються, насамперед, їх механічних та деформаційних властивостей, стійкості до термоокиснюваного старіння тощо. Однією з проблем бітумного виробництва є погана якість сировини, зокрема використання залишків переробки парафіністих нафт. Ця проблема особливо актуальна для українських виробників бітуму, оскільки основна частина нафт, які видобуваються на території України є якраз парафіністими.

Дослідженнями впливу парафінових вуглеводнів у сировині на властивості одержаних бітумів встановлено, що парафіни негативно впливають на однорідність нафтових бітумів, пластичність, адгезію бітуму до мінеральних поверхонь [1]. Кристалізуючись у матриці бітуму, а також плавлячись в області робочих температур, вони погіршують реологічні властивості одержаних нафтових бітумів, призводять до фізичного ущільнення бітумів, що, у свою чергу, веде до більш швидкого старіння бітумних покриттів.

Нафтові бітуми одержують трьома основними методами: вакуумною перегонкою, окисненням киснем повітря та компаундуванням [2]. Одержання залишкових бітумів можливе лише при використанні для цього певних видів сировини [3].

Основну частину бітумів виробляють методом окиснення нафтових залишків киснем повітря при підвищеній температурі [4] або методом компаундування компонентів з різними властивостями [5–6]. Перспективним напрямком виробництва бітумів є їх модифікація різноманітними полімерами, сіркою, окремими продуктами переробки нафти, тощо [7–8]. Однак, переважна більшість проведених досліджень стосується сірчистих малопарафіністих нафт, в той час як одержання бітумів на основі малоприматної для цього парафіністої сировини вивчено недостатньо.

Метою проведеної роботи було вивчити можливість одержання високоякісних нафтових бітумів на основі залишків переробки парафіністих нафт, вивчити процес сумісного окиснення таких залишків з різними добавками та процес модифікування бітумів різноманітними полімерами і олігомерами.

Експериментальна частина

Проведено систематичне дослідження процесів одержання бітумів на основі залишку від переробки парафіністої нафти. Як сировину використовували гудрон, одержаний при переробці суміші західноукраїнських парафіністих нафт (ПАТ «НПК-Галичина», м. Дрогобич), характеристика якого наведена в табл. 1. Вихідна сировина має високий вміст оливних компонентів та парафінових вуглеводнів, відноситься до коло-

Таблиця 1

Характеристика вихідного гудрону і окисненого бітуму

Показник	Гудрон	Окиснений бітум
Температура розм'якшення, °С	42	46
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	245	163
Дуктильність при 25°С, см	13	14
Груповий склад, мас. %:	асфальтени	19,60
	смоли	24,38
	оливи	56,02
	в.т.ч. парафіни	5,42
		22,37
		24,63
		53,00
		5,36

їдної структури типу «гель», що характеризується недостатнім вмістом смол та поліциклічних ароматичних вуглеводнів і визначає її як погану сировину для виробництва нафтових бітумів.

Дослідження проводили в трьох напрямках: окиснення вихідного гудрону; сумісне окиснення вихідного гудрону з іншими компонентами; модифікування окисненого бітуму різноманітними полімерними та олігомерними продуктами.

Вивчено основні закономірності процесу одержання окиснених бітумів на основі парафіністого гудрону. Процес окиснення проводили на лабораторній установці, що складається з реакторного блоку, системи подачі повітря і вузла охолодження та вловлювання летких продуктів окиснення. Одержаний продукт досліджували з визначенням основних показників якості: температури розм'якшення (ГОСТ 11506), дуктильності (ГОСТ 11505) та penetрації (ГОСТ 11501). В табл. 1 наведена характеристика бітуму, одержаного окисненням парафіністого гудрону, за температури 250°C, при витраті повітря 2,5 хв⁻¹ протягом 6 год.

Як видно з наведених результатів (табл. 1), одержаний з парафіністого гудрону окиснений бітум характеризується низькою дуктильністю та порівняно високим значенням penetрації, що не відповідає вимогам до товарних нафтових бітумів. Такі результати пов'язані з незадовільним груповим складом бітуму, адже відомо, що товарний дорожний бітум повинен містити 21–23 мас.% асфальтенів, 46–50 мас.% олив та 29–34 мас.% смол [2]. Крім цього, одержаний бітум характеризується відносно великим вмістом парафінових вуглеводнів, інертних при окисненні, які погіршують розтяжність, знижують температурний інтервал пластичності та погіршують міцність і адгезію бітумів до мінеральних поверхонь.

З метою інтенсифікації процесу одержання бітумів вивчено основні закономірності процесу сумісного окиснення гудрону, одержаного переробкою парафіністих нафт, з різноманітними продуктами нафтопереробки. Як добавки до сировини окиснення вивчені такі продукти:

– темна нафтополімерна смола (НПС) – темно-коричнева речовина, отримана термічною олігомеризацією важкої смоли піролізу з температурою розм'якшення 93°C, молекулярною масою – 840;

– важка смола піролізу (ВСП) – побічний продукт процесу піролізу вуглеводневої сировини (ТзОВ «Карпатнафтохім», м. Калуш, Івано-Франківської обл.) з температурою застигання 5°C, температурою спалаху 89°C, густиною 1,085 г/см³, коксівністю 15,1%, вмістом сірки 0,04 мас.%, вмістом води 0,12 мас.%, зольністю 0,01%;

– кислий гудрон – побічний продукт сірчанокислотного очищення нафтопродуктів, що відноситься до відходів в нафтопереробній промисловості, відібраний із ставка-накопичувача Львівського дослідного нафтомаслозаводу з в'язкістю 96,2 сСт, кислотним числом 8,9 мг КОН/г, вмістом загальної сірки 1,34 мас.%, вмістом води 10,2 мас.%, вмістом механічних домішок 11,6 мас.%. Перед використанням від кислого гудрону відділяли воду і механічні домішки та проводили його нейтралізацію.

Результати процесу сумісного окиснення, проведеного в оптимальних умовах, наведені в табл. 2.

В результаті досліджень встановлено, що добавка до вихідного гудрону темної НПС суттєво впливає на показники одержаних нафтових бітумів. Використання цього продукту дало змогу підвищити температуру розм'якшення і дуктильність та знизити penetрацію бітумів. Крім цього введення темної НПС до складу сировини для одержання бітумів дозволяє інтенсифікувати процес окиснення та знизити тривалість процесу.

Використання важкої смоли піролізу дозволяє підвищити степінь «ароматичності» сировини і збільшити інтенсивність окиснення. Інертні до окиснення парафінові вуглеводні в присутності ароматичних сполук окиснюються краще. Бітуми, які одержані з використанням ВСП, характеризуються більшою твердістю, вищою тугоплавкістю, а також кращими пластичними властивостями, ніж бітуми на основі тільки парафіністого гудрону.

Додавання до сировини нейтралізованого кислого гудрону дає змогу збільшити температуру розм'якшення та зменшити penetрацію окисненого бітуму. Важливим аспектом є те, що використання нейтралізованого кислого гудрону в процесі сумісного окиснення з вихідною сировиною дає можливість кваліфіковано утилізувати

Таблиця 2

Вплив добавок до вихідного гудрону на процес одержання окиснених нафтових бітумів

Умови сумісного окиснення			Характеристики нафтового бітуму		
Тривалість, год	Витрата повітря, хв ⁻¹	Температура, °C	Температура розм'якшення, °C	Penетрація при 25°C, 0,1 мм	Дуктильність, при 25°C, см
Добавка – темна НПС у кількості 7,5 мас.%					
6	2,5	250	55	59	21
Добавка – ВСП у кількості 5 мас.%					
9	2,5	250	49	102	35
Добавка – нейтралізований кислий гудрон у кількості 20 мас.%					
6	2,5	250	52	97	9

Характеристика бітумів, модифікованих полімерами

Показник	Вихідний бітум	Бітум, модифікований полімером				
		ПЕНГ, 5 мас.%	НМПЕ, 5 мас.%	Темна НПС, 5 мас.%	Світла НПС, 5 мас.%	НПС «Піропласт-2», 5 мас.%
Температура розм'якшення, °С	67	88	78	71	69	69
Пенетрація при 25°С, 0,1 мм	20	2	4	12	11	13
Дуктильність при 25°С, см	4	1	2	3	4	4
Зчеплення зі склом, %	80	94	96	86	87	97

кислий гудрон, що є багатотоннажним відходом нафтоперероблення.

Здійснено модифікування окисненого бітуму, одержаного з парафіністого гудрону у промислових умовах (ПАТ «НПК-Галичина», м. Дрогобич, Львівської обл.), різними типами полімерів. Процес модифікування здійснювали на установці змішування при температурі 150–160°С протягом 1 год. Як модифікатори бітумів були використані такі продукти:

– поліетилен низької густини (ПЕНГ) з молекулярною масою 40000–50000, густиною 925 кг/м³, температурою плавлення 105°С;

– низькомолекулярний поліетилен (НМПЕ) – відходи установки виробництва поліетилену високого тиску з молекулярною масою 2000–2500, густиною 888 кг/м³, температурою плавлення 85°С;

– темна НПС, описана вище;

– світла НПС – тверда світло-жовта речовина, отримана термічною олігомеризацією вуглеводневих фракцій С₅ і С₉ піроконденсату піролізу вуглеводнів з молекулярною масою 690 та температурою розм'якшення 82°С;

– НПС «Піропласт-2» – тверда світло-жовта речовина, отримана термічною олігомеризацією фракції С₉, з молекулярною масою 750 і температурою розм'якшення 85°С.

Характеристика бітумів, модифікованих вказаними полімерними модифікаторами, наведена в табл. 3.

Встановлено, що в результаті використання усіх типів полімерних модифікаторів, температура розм'якшення бітумів підвищується і досягає максимального значення при введенні в бітум поліетилену низької густини. Твердість бітумів, що характеризується показником «пенетрація», при використанні модифікаторів також зростає. Однією з найважливіших характеристик будівельних бітумів є їх здатність утримуватися на твердих поверхнях (адгезія). Адгезійні властивості модифікованих бітумів характеризуються показником «зчеплення зі склом». Цей показник при введенні різних типів полімерних модифікаторів зростає. Найкращі адгезійні властивості нафтових бітумів забезпечує використання модифікатора НПС «Піропласт-2».

Висновки

Встановлено, що при окисненні гудрону, одержаного при переробці парафіністих нафт ук-

раїнських родовищ, утворюється бітум, який за своїми експлуатаційними показниками не задовільняє вимогам, які ставляться до дорожніх бітумів. Вказаним методом можна отримувати лише деякі марки будівельного бітуму.

Показано, що використання нафтополімерної смоли або важкої смоли піролізу в процесі сумісного окиснення з парафіністим гудроном в кількості 5,0–7,5 мас.% інтенсифікує процес окиснення і дає змогу скоротити тривалість одержання бітуму. При цьому підвищується твердість і тугоплавкість бітуму та покращуються пластичні властивості. Використання нейтралізованого кислого гудрону як компонента сировини бітумного виробництва, крім цього, дає змогу частково вирішити проблему утилізації цього екологічно небезпечного відходу нафтопереробки.

Ефективність модифікування полімерами окиснених бітумів, одержаних з залишків парафіністих нафт, полягає в підвищенні температури розм'якшення, покращенні адгезійних властивостей та зниженні пенетрації бітумних матеріалів.

Встановлено, що описаними методами практично неможливо одержати товарний дорожній бітум. Основна проблема – недостатня дуктильність бітумів, отриманих на основі залишків переробки парафіністих нафт.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Твердые парафины в окислениях битумах* / Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Охотникова Е.С. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 2. – С.20-24.
2. *Гун Р.Б.* Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
3. *Анализ эффективности различных технологий производства дорожных битумов* / Кутын Ю.А., Теляшев Э.Г., Хайрутдинов И.Р. и др. // Сб. науч. тр. Ин-т пробл. Нефтехимперераб. АН Респ. Башкортостан (РБ). – 2001. – № 33. – С.34-38.
4. *Битумы и битумные технологии – сегодня и завтра* / Кутын Ю.А., Теляшев Э.Г., Викторова Г.Н. и др. // Мир нефтепродуктов. – 2004. – № 3. – С.11-14.
5. *Получение компаундированных битумов улучшенного качества* / Пустынников А.Ю., Рябов В.Г., Калимуллин Д.Т. и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 3. – С.26-28.

Надійшла до редакції 2.04.2013