

УДК 665.637

*Гринишин О. Б., канд. техн. наук, доцент,
Мухаммад Шакир Ал-Амері, аспірант,
Братичак М. М., доктор хім. наук,
зав. кафедри ХТНГ,
Національний університет
„Львівська політехніка”, м. Львів*

ОКИСНЕНІ БІТУМИ ТА БІТУМ-ПОЛІМЕРНІ СУМІШІ НА ОСНОВІ ЗАЛИШКУ ОРХОВИЦЬКОЇ НАФТИ

Постановка проблеми

Нафтовий поклад Орховицького родовища відкрито в 1999 році. Це родовище знаходиться на Судово-Вишнянській площі, що у Львівській області, на території Передкарпатського прогину. Зараз з нього видобувається до 10 тонн нафти за добу [1]. Орховицька нафта відрізняється від інших нафт українських родовищ дуже високим вмістом сірки (6,3 % мас.) і низьким вмістом парафінів (2,3 % мас.). Для переробки нафти Орховицького родовища збудовано спеціальну технологічну установку, яка є структурною одиницею ДК «Укргазвидобування» НАК «Нафтогаз України». На цій установці періодичним способом від нафти відганяють сумарну дистилятну фракцію, яку в подальшому направляють на переробку на нафтопереробні заводи. Залишок від перегонки орховицької нафти використовують як компонент нафтових бітумів. Однак, якість залишкового бітуму орховицької нафти здебільшого не відповідає вимогам, що ставляться до товарних дорожніх чи будівельних бітумів, зокрема, він характеризується низькою температурою розм'якшення (37°C) і великою глибиною проникнення голки (106×0,1 мм). Впливати на якість залишкового бітуму можна лише змінюючи глибину відбору дистилятних фракцій з нафти. В зв'язку з цим, на наш погляд, необхідно використовувати залишковий бітум, одержаний з нафти Орховицького родовища, як сировину для виробництва окиснених та компаундованих бітумів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Проблемі одержання окиснених і компаундованих нафтових бітумів присвячена велика кількість монографій [2-4]. На кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу проведено низку робіт по одержанню нафтових бітумів окисненням гудронів, виділених з українських парафіністих нафт. З метою підвищення швидкості окиснення і одержання високоякісних бітумів запропоновано проводити процес окиснення гудронів в присутності нафтополімерних смол (НПС) [5]. Встановлено, що введення 3-7 % мас. НПС до складу сировини для виробництва бітумів покращує їхні експлуатаційні характеристики, зокрема: на 5-13 К підвищує температуру розм'якшення, на 12-29 м·10⁻⁴ знижує пенетрацію, підсилює адгезію та скорочує тривалість процесу окиснення в 1,5-2,0 рази. Авторами [6] також запропоновано модифікувати окиснені бітуми НПС з використанням методу компаундування. Встановлено, що внаслідок введення НПС у готовий бітум одержуються продукти з підвищеною температурою розм'якшення та на 5-15 % покращеними адгезійними характеристиками. Розроблено також метод одержання нафтополімерних смол з карбоксильними групами – ефективного модифікатора нафтових бітумів [7].

Мета роботи – вивчити процес одержання високоякісних окиснених бітумів та бітум-полімерних композицій на основі залишкового бітуму нафти Орховицького родовища.

Експериментальна частина

Сировиною для одержання окиснених нафтових бітумів і бітум-полімерних сумішей слугував залишковий бітум орховицької нафти з такими показниками: густина – 998 кг/м³; дуктильність при 25°C – понад 100 см; глибина проникнення голки при 25°C – 106×0,1 мм; температура розм'якшення за «кільцем та кулею» – 37°C. Для одержання бітум-полімерних сумішей використовували нафтополімерні смоли: темна НПС (температура розм'якшення – 105°C, молекулярна маса – 790); світла НПС (температура розм'якшення – 82°C, молекулярна маса – 650). НПС з карбоксильними групами (температура розм'якшення – 85°C, молекулярна маса – 1300, кислотне число – 52 мг КОН/г). Окиснений бітум одержували на лабораторній установці, що складається з реакторного блоку, системи подачі повітря і вузла охолодження та вловлювання летких продуктів окиснення [5]. Бітум-полімерні суміші одержували на лабораторній установці змішуванням залишкового бітуму і НПС за температури 140-160°C. Окиснені бітуми і бітум-полімерні суміші аналізували за стандартизованими методиками, зокрема: глибина проникнення голки (пенетрація) (ГОСТ 11501); температура розм'якшення (ГОСТ 11506); дуктильність (ГОСТ 11505); зчеплення зі склом (ДСТУ Б В.2.7-81). Груповий склад бітумів визначали за методикою Маркуссона [8].

Результати та їх обговорення

Для встановлення головних закономірностей одержання окисненого бітуму на основі залишку орховицької нафти вивчали вплив температури та тривалості окиснення, а також витрати повітря на експлуатаційні властивості бітуму.

Вплив тривалості окиснення на властивості бітумів вивчали в інтервалі 3-11 год. Процес окиснення проводили за температури 250°C і об'ємній витраті повітря – 2,5 хв⁻¹. Результати досліджень наведені в табл. 1. Встановлено, що при збільшенні тривалості окиснення температура розм'якшення одержаного бітуму підвищується, а глибина проникнення голки зменшується. Дуктильність бітуму перевищує 100 см (максимум шкали дуктилометра). Такий характер зміни властивостей пов'язаний із зміною групового складу бітуму, зокрема, з підвищенням вмісту смол і асфальтенів та зниженням вмісту оливних компонентів. Показник «зчеплення зі склом» при збільшенні тривалості окиснення підвищується, що свідчить про покращення адгезійних властивостей бітумів.

Таблиця 1 – Вплив тривалості окиснення на властивості бітуму

| Показник | Тривалість окиснення, год. | | | | |
|--|----------------------------|------|------|------|------|
| | 0 | 3 | 6 | 9 | 11 |
| Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °C | 37 | 42 | 50 | 56 | 61 |
| Дуктильність при 25°C | >100 | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Глибина проникнення голки при 25°C | 106 | 73 | 39 | 32 | 24 |
| Зчеплення зі склом, % | 28 | 34 | 39 | 46 | 54 |
| Вміст у бітумі, % мас.: | | | | | |
| – оливних компонентів | 44,2 | 42,3 | 40,2 | 36,8 | 30,0 |
| – смол | 26,1 | 27,2 | 27,4 | 27,6 | 26,4 |
| – асфальтенів | 29,7 | 30,5 | 32,4 | 35,6 | 43,6 |

Примітка: сировина – залишковий бітум з орховицької нафти; температура окиснення – 250°C, об'ємна швидкість подачі повітря – 2,5 хв⁻¹.

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

При вивченні впливу температури процес окиснення проводили протягом 6 год. і об'ємній швидкості подачі повітря 2,5 хв⁻¹. Температура процесу становила 230-270°C. Результати досліджень наведені в табл. 2. В результаті експериментів встановлено, що температура розм'якшення окисненого бітуму із збільшенням температури процесу підвищується, а глибина проникнення голки зменшується. Це також пов'язано із збільшенням в бітумі вмісту смол і асфальтенів. Показник «зчеплення зі склом» при підвищенні температури зростає незначно.

Таблиця 2 – Вплив температури окиснення на властивості бітуму

| Показник | Температура, °C | | |
|--|-----------------|------|------|
| | 230 | 250 | 270 |
| Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °C | 47 | 50 | 51 |
| Дуктильність при 25°C | >100 | >100 | >100 |
| Глибина проникнення голки при 25°C | 52 | 39 | 23 |
| Зчеплення зі склом, % | 33 | 39 | 43 |
| Вміст у бітумі, % мас.: | | | |
| – оливних компонентів | 42,6 | 40,2 | 38,4 |
| – смол | 26,8 | 27,4 | 26,8 |
| – асфальтенів | 30,6 | 32,4 | 34,8 |

Примітка: сировина – залишковий бітум з орховицької нафти; тривалість окиснення – 6 год.; об'ємна швидкість подачі повітря – 2,5 хв⁻¹.

Вплив витрати повітря на властивості окиснених бітумів вивчені в інтервалі 2,2-2,9 хв⁻¹. Окиснення проводили протягом 6 год. за температури 250°C. Результати досліджень, наведені в табл. 3, засвідчують, що внаслідок збільшення витрати повітря температура розм'якшення бітумів зростає, а глибина проникнення голки зменшується. Це результат збільшення інтенсивності окиснення при підвищенні витрати повітря. Показник «зчеплення зі склом» при збільшенні витрати повітря, що подається на окиснення, збільшується, що зумовлює покращення їхньої адгезії до твердих поверхонь.

Таблиця 3 – Вплив витрати повітря на властивості бітуму

| Показник | Витрата повітря, хв ⁻¹ | | |
|--|-----------------------------------|------|------|
| | 2,0 | 2,5 | 3,0 |
| Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °C | 44 | 50 | 53 |
| Дуктильність при 25°C | >100 | >100 | >100 |
| Глибина проникнення голки при 25°C | 47 | 39 | 25 |
| Зчеплення зі склом, % | 35 | 39 | 44 |
| Вміст у бітумі, % мас.: | | | |
| – оливних компонентів | 41,7 | 40,2 | 39,6 |
| – смол | 27,3 | 27,4 | 26,7 |
| – асфальтенів | 31,1 | 32,4 | 33,7 |

Примітка: сировина – залишковий бітум з орховицької нафти; температура окиснення – 250°C; тривалість окиснення – 6 год.

Відомий ще один метод покращення властивостей бітумів – введення до їхнього складу різноманітних полімерних модифікаторів. Нами вивчені основні закономірності процесу модифікування товарних бітумів нафтополімерними смолами методом компаундування. Нафтополімерні смоли – це продукт олігомеризації ненасичених вуглеводнів, що входять до складу рідких продуктів процесу піролізу нафтової сировини. Встановлено (табл. 4), що температура розм'якшення бітум-полімерних сумішей при збільшенні вмісту в них нафтополімерних смол підвищується. Причому це підвищення корелюється з температурою розм'якшення НПС, а саме – максимальною є температура розм'якшення бітум-полімерної суміші, яка містить темну нафтополімерну смолу. Глибина проникнення голки бітум-полімерних сумішей зменшується із збільшенням вмісту в них нафтополімерних смол. Зчеплення зі склом при введенні в бітуми різних типів нафтополімерних смол посилюється, що свідчить про покращення їхньої адгезії до твердих поверхонь. Порівняно з іншими типами НПС, які використовувалися для приготування бітум-полімерних сумішей, НПС з карбоксильними групами має найбільший вплив на адгезійні властивості бітумів.

Таблиця 4 – Характеристика бітум-полімерних сумішей

| Показник | Вміст НПС в бітум-полімерній суміші, % мас. | | | |
|--|---|------|------|------|
| | 0 | 1 | 3 | 5 |
| Темна НПС | | | | |
| Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С | 37 | 39 | 42 | 46 |
| Дуктильність при 25°С | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Глибина проникнення голки при 25°С | 106 | 87 | 74 | 65 |
| Зчеплення зі склом, % | 28 | 31 | 37 | 42 |
| Світла НПС | | | | |
| Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С | 37 | 38 | 41 | 45 |
| Дуктильність при 25°С | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Глибина проникнення голки при 25°С | 106 | 98 | 90 | 85 |
| Зчеплення зі склом, % | 28 | 32 | 44 | 53 |
| НПС з карбоксильними групами | | | | |
| Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С | 37 | 38 | 42 | 45 |
| Дуктильність при 25°С | >100 | >100 | >100 | >100 |
| Глибина проникнення голки при 25°С | 106 | 97 | 93 | 81 |
| Зчеплення зі склом, % | 28 | 44 | 79 | 90 |

Висновки

В результаті проведених досліджень встановлено, що внаслідок окиснення залишкового бітуму, одержаного з орховицької нафти змінюється його груповий склад, що приводить до зміни експлуатаційних показників. Використовуючи результати, наведені в табл. 1-3, можна визначати оптимальні умови одержання товарних бітумів,

які відповідають вимогам ДСТУ 4044-2001 "Бітуми нафтові дорожні в'язкі" та ДСТУ 4148-2003 "Бітуми нафтові будівельні".

Встановлено принципову можливість одержання на основі залишкового бітуму, одержаного з орховицької нафти, і нафтополімерних смол бітум-полімерних сумішей з покращеними експлуатаційними характеристиками і підвищеною адгезією до твердих поверхонь. Такі бітумні матеріали крім використання в дорожньому, промисловому та цивільному будівництві можуть знайти застосування як малотоннажні продукти спеціального призначення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Павлюх Й.С. Нафтові поклади Орховицького родовища у контексті загальної нафтоносності Зовнішньої зони Передкарпатського прогину / Й.С. Павлюх, О.Й. Павлюх // Нафтова і газова промисловість.– 2005.– №3.– С.15-19.
2. Производство нефтяных битумов / [Гуреев А.А., Чернышева Е.А., Коновалов А.А., Кожевникова Ю.В.]. Учебное пособие.– М.: Нефть и газ, 2007.– 103 с.
3. Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Гун Р.Б. – М.: Химия, 1973.– 432 с.
4. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов / Грудников И.Б. – М.: Химия, 1983.–192с.
5. Grynshyn O. Production of bitumen modified by petroleum resins on the basis of tars of ukrainian oils / Oleg Grynshyn, Olena Astakhova, Taras Chervinsky // Chemistry&Chemical Technology.– Vol.4.– №3.– 2010.– P.241–246.
6. Bratychak M. Functional petroleum resins based on pyrolysis by-products and their application for bitumen modification / Michael Bratychak, Oleg Grynshyn, Olena Astakhova, Olena Shyshchak, Witold Waclawek // Ecological chemistry and engineering.– 2010.– Vol.17.– №3.– S.309–315. (Polska).
7. Пат. 54123 Україна, МПК⁹ С 08 F 240/00. Спосіб одержання нафтополімерної смоли з карбоксильними групами / Гринишин О.Б., Братичак М.М., Криницький В.В., Дончак В.А.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка».– № u201005476; заявл. 05.05.2010; опубл. 25.10.2010, Бюл. № 20.
8. Исагулянц В.И. Химия нефти / Исагулянц В.И., Егорова Г.М. – М.: Химия, 1965.– 517с.