

4. Колбановская А.С., Давыдова А.Р., Давыдова К.И. О механизме старения битумов разной структуры — Доклады АН СССР, 1965. — Т.165 — №2. — С.376-379
5. Колбановская А.С. Пути направленного структурообразования дорожных битумов // Структурообразование, методы испытаний и улучшение технологии получения битумов, Труды СоюздорНИИ, Выпуск №49 / под ред. А.С.Колбановской. — 1971. — 192 с

ВИСБРЕКИНГ-ОСТАТКИ — СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИТУМОВ

И.В. Ковалева

Научный руководитель — С.М. Ткачев
Полоцкий государственный университет

На РУП ПО «Нафтан» эксплуатируется установка висбрекинга нефтяных остатков, что позволяет в зимнее время решать проблему получения качественного котельного топлива. В летний период рациональным путем использования висбрекинг-остатка (ВО) может быть вовлечение его в производство битумов.

С физико-химической точки зрения ВО, так же как и битум, является сложной коллоидной системой асфальтенов и ассоциированных высокомолекулярных смол в среде масел и низкомолекулярных смол.

Соотношение компонентов, входящих в состав ВО, влияет на его свойства. Так асфальтены придают ему твердость, смолы улучшают эластичность и цементирующие свойства, масла сообщают морозостойкость [1].

Обычно содержание асфальтенов, смол и масел в битумах изменяется или путем глубокой вакуумной перегонки нефтяных остатков, или за счет их окисления кислородом воздуха.

Процесс окисления сырья при получении битумов протекает по радикально-цепному механизму. Кислород при взаимодействии с органическими соединениями отщепляет водород или внедряется в молекулу. При этом происходит образование свободных радикалов и гидроперекисей в качестве промежуточных продуктов. Возникает цепная реакция. Обрыв цепей происходит в результате рекомбинации радикалов.

Одновременно протекает множество реакций: окислительное дегидрирование, деалкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов.

Наиболее реакционноспособными являются масла, в процессе окисления они превращаются в основном в двух направлениях:

Углеводороды (масла) → Кислоты, оксикислоты → Асфальтогенные кислоты



Смолы → Асфальтены → Карбены → Карбоиды

В зависимости от условий окисления (в среднем это температура 250-270°C и расход воздуха 4л/(кг·мин)) возможны взаимные превращения кислых и нейтральных продуктов окисления. При высоких температурах выделяются оксиды углерода, а асфальтогеновые кислоты переходят в асфальтены.

Наиболее реакционноактивными в образовании смолисто-асфальтеновых компонентов нефти являются би- и полициклические ароматические углеводороды. Насыщенные углеводороды в условиях процесса окисления остаются в основном непревращенными. Парафино-нафтеновые соединения являются разжижителями и пластификаторами, улучшают свойства битума. Повышение содержания парафиновых углеводородов свыше 3% мас. повышает расход воздуха и продолжительность окисления. Повышенное содержание парафиновых углеводородов так же отрицательно влияет на однородность битума на адгезию его к каменным материалам.

Смолы являются промежуточной стадией превращения масел в асфальтены. Асфальтены — наиболее высокомолекулярная фракция битума — образуются путем конденсации молекул из ароматических масел и смол, через связи С-С или посредством сложэфирных мостиков. Образование в процессе окисления смол и асфальтенов в значительной мере определяет свойства полученного битума. В зависимости от природы и консистенции сырья меняется качество окисленного битума

Известно, что товарные битумы, сочетающие хорошую тепло- и морозостойкость с высокой прочностью, содержат около 23% мас. смол (С); 15-18% мас. асфальтенов (А); 52-54% мас. масел (М). Зависимость эксплуатационных свойств битумов от их химического состава характеризуется величинами отношений содержания асфальтенов к содержанию смол А/С и суммы асфальтенов и смол к содержанию масел (А+С)/М [2]. Некоторые исследователи битумов [3] рекомендуют для оценки качества дорожных битумов ввести в регламентируемые требования показатель соотношения количества асфальтенов и парафино-нафтеновых (ПН) углеводородов А/ПН. Данные отношения должны находиться в пределах А/С=0,5-0,6; (А+С)/М=0,8-0,9; А/ПН=1,3-1,6.

При протекании химических реакций в процессе висбрекинга (легкого термического крекинга) резкого увеличения содержания асфальтенов не наблюдается. За счет деструкции компонентов нефтяного остатка высокомолекулярные углеводороды в основном превращаются в низкомолекулярные, которые из остаточных фракций могут быть выделены путем ректификации. Получаемый в качестве котельного топлива ВО имеет температуру начала кипения 180°C и выше. Он обладает низкой вязкостью и непосредственно в процессах получения битумов использоваться не может.

Интерес в этом направлении представляют ВО после их вакуумной перегонки, в процессе которой идет постоянное изменение состава остатка.

В качестве объекта исследований, приведенных в данной работе, выбран ВО после вакуумной перегонки, имеющий температуру начала кипения 480°C.

Анализ его группового состава проводился по методам Маркуссона и ВНИИ НП. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1- Групповой химический состав ВО>480°C

Показатели	По методу Маркуссона	По методу ВНИИ НП	Рекомендуемые значения для битумов
Групповой химический состав %мас.			
парафино-нафтеновые (ПН)	-	18,3	-
ароматические	-	48	-
сумма масел (М)	63	66,3	52-54
смолы (С)	15	13,3	23
асфальтены (А)	22	20,4	15-18
Соотношение:			
А/С	1,47	1,53	0,5-0,6
(А+С)/М	0,59	0,51	0,8-0,9
А/ПН	-	1,11	1,3-1,6

Из сравнения группового химического состава исследованного ВО и рекомендованных значений группового химического состава битумов видно, что ВО имеет несколько повышенное содержание асфальтенов и масел и пониженное содержание смол.

Соотношения А/С и А/ПН для ВО составляет примерно 1,5 что, как видно из таблицы 1, значительно превышает рекомендуемое значение для битумов. Ввиду данных несоответствий ВО, как видно из таблицы 2, не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к дорожному битуму. Кроме того, повышенное содержание непредельных углеводородов в ВО, отрицательно сказывается на термической стабильности битума (изменение температуры размягчения после прогрева превышает 5°C).

Для ВО соотношение (А+С)/М составляет 0,5-0,6, что ниже рекомендованного значения из-за повышенного содержания масел. Это ведет к понижению температуры размягчения ниже требований ГОСТ. Однако, из-за высокого содержания масел, температура хрупкости и растяжимость ВО, несмотря на высокое содержание асфальтенов, удовлетворяет требованиям ГОСТ 22245-90 на битумы нефтяные дорожные марки БНД 90/130, (таблица 2).

Таким образом, ввиду несоответствия ряда характеристик ВО>480°C требованиям стандарта, данный продукт не может использоваться в качестве битума. Однако, из-за незначительного отклонения показателей от нормы, ВО может быть использован как компонент компаундированных битумов.

Смешение концентрированных ВО с товарными окисленными битумами БНД 40/60 и БНД 60/90 показало возможность вовлечения в состав этих битумов до 50% остатков, так как получаемый продукт отвечает требованиям стандарта [4].

Таблица 2 - Показатели качества ВО>480°С и битума марки БНД 90/130

Показатели	ВО>500°С	БНД 90/130
Глубина проникания иглы, 0,1мм		
при 25°С	105	91-130
при 0°С	43	28
Температура размягчения по КиШ, °С	39,5	43
Растяжимость, см, не менее:		
при 25°С	100	65
при 0°С	8,8	4
Температура хрупкости, °С, не выше	-18	-17
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	8	5

Окислением утяжеленного ВО получают стандартные марки битума – БНД 40/60 и БНД 60/90, характеризующиеся повышенной растяжимостью и улучшенными низкотемпературными свойствами. Также возможно получение стандартных дорожных битумов БНД окислением ВО в смеси с гудроном (1:1) [4].

Как один из возможных промышленных вариантов исследован способ получения дорожных битумов путем несколько избыточного окисления утяжеленного ВО с дальнейшим разбавлением гогученного продукта неокисленным гудроном [4].

Таким образом, разумное сочетание приведенных выше способов переработки ВО, может обеспечить выпуск дорожных битумов, соответствующих требованиям ГОСТ

Литература.

1. Гунн Р.Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1989. - 152 с
2. Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов /А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др. / Под ред. В.А. Проскуракова, А.Е. Драбкина – 2-е изд., перераб – Л.: Химия, 1989 – 424 с.
3. Хайрудинов И.Р. и др. Проблема введения сертификации качества битумной продукции / Материалы межотраслевого совещания – Саратов, 2000. – Т.1. – С 45.
4. Белокопъ Н.Ю., Компанец В.Г., Степанова Т.М., Шабалина Л.Н. – ХТТМ, 2001, №6 с 7-10

КОМПЛЕКСНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

А.В. Гречаников

Научные руководители – С.Г. Ковчур, А.П. Платонов

УО "Витебский государственный технологический университет"

Вода, подающаяся потребителям (населению, предприятиям), предварительно очищается от солей, жесткости и минеральных примесей на станциях обезжелезивания. В результате образуются неорганические отходы (шлам с полей фильтрации). В Республике Беларусь и странах СНГ до настоящего времени не разработана технология комплексной утилизации отходов водонасосных станций. Исследования, проведенные на кафедрах химии, охраны труда и промэкологии Витебского государственного технологического университета, показали, что отходы водонасосных станций можно использовать для получения строительных материалов.

Объектом исследования являлись неорганические отходы станций обезжелезивания г. Витебска. Химический состав шлама определялся методами комплексонометрии. Установлено, что в состав отходов входят ионы железа, кальция, магния, а также диоксид кремния. Состав отходов приведен в таблице.