

П. І. Топільницький¹, В. В. Романчук¹, Бабатунде Олаолува Олуфемі², С. В. Бойченко²

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу,

²Національний авіаційний університет,
кафедра екології

ВСТАНОВЛЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ БІТУМІВ З НІГЕРІЙСЬКИХ НАФТ

© Топільницький П. І., Романчук В. В., Бабатунде Олаолува Олуфемі, Бойченко С. В., 2017

Вивчити властивості гудрону, одержаного з нігерійської нафти, та визначити методи одержання з нього дорожнього бітуму БНД 60/90. Якість бітуму повинна відповідати вимогам ДСТУ 4044-2001. Провести окиснення гудрону за температури 180 °С за різної тривалості процесу. Результати показують, що за допомогою окиснення гудрону з нігерійських нафт за температури 180 °С, отриманий бітум не відповідав вимогам БНД 60/90 за показниками пластичності за 0° і крихкості.

Ключові слова: нафта Нігерії, гудрон, дорожній бітум, якість дорожнього бітуму.

P. Topilnytskyu, V. Romanchuk, Babatunde Olaoluva Olufemi, S. Boichenko

ASCERTAINMENT OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING BITUMEN FROM NIGERIAN OILS

© Topilnytskyu P., Romanchuk V., Babatunde Olaoluva Olufemi, Boychenko S., 2017

Bitumen is a complex mixture of petroleum high-molecular hydrocarbons and their heteroderivatives. The aim of this work is to examine properties of the tar produced from nigerian oils, to determine the methods of obtaining BND 60/90 road bitumen. The bitumen quality must meet the requirements of DSTU4044-2001. The oxidation of tar at 180 °C was carried out at different time of the process. The results show that via oxidation of tar from Nigerian oils at 180 °C it is impossible to obtain bitumen meeting the requirements for BND 60/90 in terms of ductility at 0° and brittleness.

Key words: nigerian oil, tar, road bitumen, quality of road bitumen.

Вступ. Бітуми – це складні суміші високомолекулярних вуглеводнів нафти та їхніх гетеропохідних. Бітуми складаються з асфальтенів, смол і олив, причому серед олив розрізняють сполуки парафінової, нафтової і ароматичної основи. Своєю чергою, колоїдна структура бітуму зумовлює його технічні властивості, які характеризуються умовними показниками якості, що визначаються в стандартних умовах (пенетрація, дуктильність, температура розм'якшення та крихкості тощо) [1–3].

Наявність олив у бітумі знижує температуру його розм'якшення, твердість і збільшує текучість і випаровуваність.

Смоли за звичайної температури – це тверді речовини червоно-бурого кольору, густина їх змінюється у межах 990–1100 кг/м³. Смоли надають бітуму міцність, пластичність і розтяжність. Ці високомолекулярні органічні сполуки циклічної і гетероциклічної структури високого ступеня конденсації пов'язані між собою аліфатичними ланцюгами. Крім вуглецю (79–87 %) та водню (8,5–

9,5 %), вони в своєму складі містять азот (до 2 %), кисень (1–10 %) і сірку (1–10 %). Молекулярна маса смол коливається від 300 до 2500. Смоли – це проміжна форма між олівами та асфальтенами.

Асфальтени – це продукти подальшого загущення смол, тверді, неплавкі, крихкі речовини чорного або бурого кольору, нерозчинні у вуглеводнях нормальної будови, спиртах і спирто-ефірних сумішах, але добре розчинні в бензолі та його гомологах, сірковуглеці, хлороформі та чотирихлористому вуглеці.

Карбени та карбоїди – це високовуглеродисті продукти високотемпературної переробки нафти та її залишків. Карбени нерозчинні у чотирихлористому вуглеці, карбоїди – у сірковуглеці.

Розглядаючи трикомпонентну систему (асфальтени, смоли та оліви), можна виявити таке:

- penetрація підвищується зі збільшенням відношення оліви : асфальтени і майже не залежить від вмісту смол;
- температура розм'якшення зростає зі зменшенням відношення оліви : асфальтени і майже не залежить від вмісту смол;
- температура крихкості знижується зі збільшенням відношення оліви : асфальтени і не залежить від вмісту смол;
- розтяжність має максимальне значення (понад 100 см) за відношення оліви : асфальтени від 2 до 5. Для твердіших бітумів вплив вмісту смол незначний;
- інтервал пластичності прямо пропорційно залежить від вмісту асфальтенів, у деяких випадках збільшення відношення оліви : асфальтени підвищує інтервал пластичності.

Аналіз досліджень та публікацій. Узагальнюючи результати досліджень [4], можна зробити такі висновки. Залежність в'язкості від групового хімічного складу аналогічна до залежності penetрації і температури розм'якшення: за зниження відношення оліви : асфальтени вона збільшується. Ароматичні сполуки і смоли практично однаково впливають на властивості бітумів. Penetraція майже не залежить від суми ароматичних сполук і смол, а визначається відношенням насичені : асфальтени, з підвищенням якого зростає. За вмісту в бітумі асфальтенів менше як 20 % температура розм'якшення змінюється протилежно до penetрації: за підвищення відношення насичені : асфальтени температура розм'якшення знижується.

Температура крихкості в області значень 20 °С подібно до penetрації не залежить від суми ароматичних сполук і смол, а визначається переважно відношенням насичені : асфальтени. В області низьких значень (мінус 18 °С) температура крихкості фактично залежить від вмісту насичених сполук. Інтервал пластичності визначається відношенням (ароматичні сполуки + смоли) : асфальтени. За його збільшення, а також вмісті насичених сполук інтервал пластичності зменшується. Розтяжність бітумів за температури 25 °С переважно вища за 100 см за відношення насичені : асфальтени, дорівнює 2,3. Зниження цього відношення викликає різке зменшення розтяжності до нуля, а підвищення – поступове зменшення, особливо за температури 15 °С.

На властивості бітумів впливають характеристики їх компонентів, причому будова і структура асфальтенів відіграють вирішальну роль і залежать переважно від технології отримання бітумів і незначно – від природи сировини. Асфальтени з нафт різного походження і асфальтенові фракції, виділені фракційним осадженням з бензольного розчину, незначно відрізняються одні від одних та від модельованих бітумів. Про вплив якості смол на властивості бітумів відомо мало. Знаємо тільки, що ступінь конденсації ароматичних сполук смол впливає на властивості бітумів. Оскільки в бітумі міститься до 40 % смол, їхні властивості проявляють вирішальний вплив на розтяжність, адгезію і когезію бітумів.

На якість бітумів істотно впливає характеристика олівного компонента [4]. Зі збільшенням в'язкості олів підвищуються температури розм'якшення та крихкості бітуму, зменшується penetрація, відбувається через максимум розтяжність. Більше впливає ароматичність олів, тобто відношення числа атомів вуглецю, які знаходяться в ароматичних кільцях, до загального числа вуглеводневих атомів у молекулі.

Збільшення олівного компонента бітуму та зменшення відношення асфальтени : смоли послаблюють міцність структури бітумної системи. Це відбувається внаслідок більшого

диспергування асфальтенових міцел в оливних фракціях, які мають більшу розчинну здатність. Внаслідок цього бітум переходить у стан золя і втрачає в'язкісно-еластичні властивості, що призводить до зниження температури розм'якшення і penetрації за температури 0 °С, збільшення розтяжності та зменшення індексу penetрації, тобто до збільшення крутизни в'язкісно-температурної кривої, підвищення температури крихкості (значення останньої проходить через максимум).

Дослідження впливу парафіну на фізико-хімічні властивості модельованих бітумів показали, що з додаванням 5 мас. % парафіну (т. пл. 46 °С) температура розм'якшення бітуму знижується від 52 до 46 °С (за методом КіК), penetрація збільшується від 91 до 220 · 0,1 мм, розтяжність знижується від 100 до 35 с, температура крихкості залишається тією самою. З додаванням до вихідного бітуму до 5 % мас. парафінів (т.пл. 76 °С) температура розм'якшення бітуму підвищується від 52 до 61 °С (за методом КіК), penetрація – від 91 до 127·0.1 мм, розтяжність знижується від 100 до 12 см, а температура крихкості дещо підвищується (від –13 до –11 °С) [4]. Оскільки парафінові сполуки, що містяться в бітумі, відрізняються від парафінових вуглеводнів, які вводяться в бітум ззовні, вплив перших на властивості бітумів інший. Фізичні властивості олив і смол, які містяться у бітумі, залежать від природи нафти. Зі збільшенням вмісту парафіну у бітумі знижуються густина та коефіцієнт рефракції олив та смол. Про парафінистий характер бітуму можна судити за в'язкістю смол. Так, в'язкість смол високопарафінових бітумів (8–10 % парафіну) в 1000 разів менша від в'язкості смол, виділених з албанських бітумів, які містять 0,5 % парафіну.

До того ж вилучення парафінів з високопарафінових бітумів майже не змінює в'язкості смол, яка залишається значно меншою, ніж в'язкість смол з малопарафінових бітумів, тому що до складу бітумів з парафінових нафт входять нафтенів та ароматичні структурні елементи з аліфатичними боковими ланцюгами. Тому вилучення парафіну з бітуму майже не змінює його хімічної структури, а, отже, і властивостей.

Мета роботи – одержання експериментальних даних для визначення методів вироблення дорожніх бітумів марок БНД 60/90 з суміші нафт, видобутих з родовищ, які знаходяться у районі PortHarcourt в Нігерії. Показники якості бітумів повинні відповідати вимогам ДСТУ 4044-2001. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови [5] з подальшими показниками якості:

КіК – 47–53 °С, penetрація – 61–90, дуктильність при 25/0°С – не менше 55/3,0 см, крихкість – не вище –12 °С.

Для виконання роботи була одержана проба гудрону з суміші нігерійських нафт. У цих пробах згідно зі стандартними методиками визначено такі показники: температура розм'якшення, penetрація, дуктильність за 25 та температури 0°С, крихкість. У пробі визначений також вміст асфальтенів, груповий вуглеводневий склад за ГОСТ 11244 та на лабораторній установці ТЕОН в умовах, зумовлених виробничою інструкцією ПАТ “Укртатнафта” 26.010:2010 “Експресс-метод определения содержания депарафинированных масел в рафинатах” за температури -28 °С визначено вміст парафінів. Результати аналізів наведено у табл. 1.

Як показали аналізи, вміст асфальтенів в гудроні з нігерійських нафт становить 8,3 %. Гудрон характеризується високим вмістом нафтені-парафінових вуглеводнів (22,9 %) та високим виходом парафіну (8,9 %), а також порівняно невисоким вмістом важких ароматичних вуглеводнів (3 та 4 груп) і смол, які повинні позитивно впливати на низькотемпературні властивості бітумів – крихкість та дуктильність за температури 0 °С. Сумарний вміст важких ароматичних вуглеводнів (3 + 4 гр) та смол для гудрону становить 51,4 %.

З наведеної таблиці бачимо, що гудрон, одержаний з суміші нігерійських нафт, не є найкращою сировиною для одержання бітумів з підвищеними показниками якості.

Тому робота з одержання окислених бітумів проводилась у кілька етапів. Схему проведення дослідницької роботи показано на рис. 1.

Показники якості одержаної проби гудрону

| Показники якості | Гудрон |
|------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Температура розм'якшення за КіК, °С | 41 |
| Пенетрація, 0,1 мм | 260 |
| Умовна в'язкість, ° ВУ | 97,78 |
| Дуктильність за 25 °С, мм | 59 |
| Дуктильність за 0 °С, мм | 5,6 |
| Температура крихкості, °С | -21 |
| Асфальтени, % мас. | 8,3 |
| Вуглеводневий склад: | |
| Нафтно-парафінові вуглеводні, (n_d^{20} до 1,49) %, в т.ч. парафіни | 22,9 8,9 |
| I гр. ароматичних вуглеводнів (n_d^{20} 1,49 до 1,53) | 9,3 |
| II гр. ароматичних вуглеводнів (n_d^{20} 1,53 до 1,55) | 8,1 |
| III гр. ароматичних вуглеводнів (n_d^{20} 1,55 до 1,59) | 32,0 |
| IV гр. ароматичних вуглеводнів (n_d^{20} вище 1,59) | |
| Смоли, % | 19,4 |

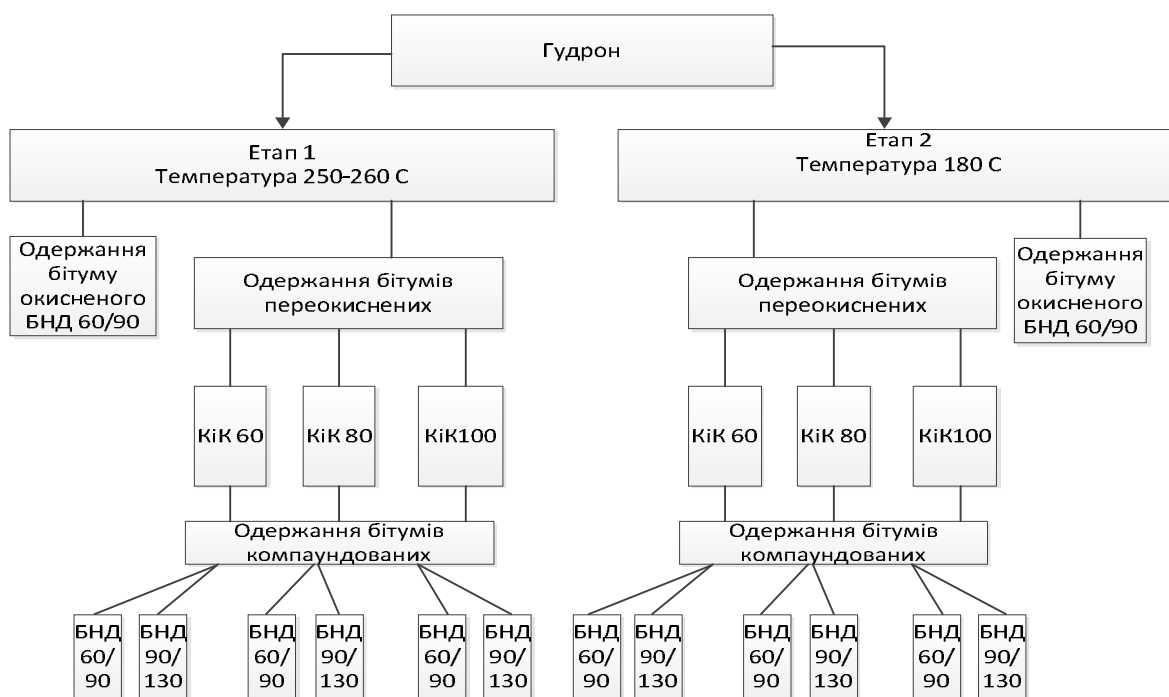


Рис. 1. Одержання окиснених бітумів

На першому етапі не вдалося одержати бітум БНД 60/90 шляхом окиснення гудрону нігерійських нафт, з вказаним вище хімічним складом, за температури процесу 250 та 260 °С. Тому на наступному етапі проводили окиснення гудрону за температури 180 °С для того, щоб унеможливити ймовірність перебігу реакцій коксування з утворенням карбенів та карбоїдів, які надають бітумам жорсткості. Умови проведення дослідів та показники якості одержаних окиснених бітумів наведено у табл. 2.

Маса проб становила 80 г, витрата повітря – 80 см³/хв. При одержанні окиснених бітумів велике значення має підтримання температурного режиму окиснення. Так (табл. 2), за однакового часу (120 хв) зміна температури окиснення за температури від 180 до 187 °С викликає зниження значення пенетрації з 82 до 60 од. і зростання температури розм'якшення від 49,5 до 51,5 °С.

На рис. 2 показано графік залежності температури розм'якшення та пенетрації від тривалості окиснення, на рис. 3 – графік залежності між температурою розм'якшення та значенням пенетрації окиснених бітумів.

Таблиця 2

Характеристика дорожнього бітуму марки БНД 60/90, одержаного у лабораторних умовах окиснення повітрям за температури 180 °С з гудрону нігерійських нафт

| № з/п | Температура окиснення, °С | Час окиснення, хв | Пенетрація при 25 °С | Тем-ра розм'як. за КіК, °С | Дуктильність за 25 °С | Дуктильність за 0 °С | Тем-ра крихкості, °С | Умовна в'язкість |
|-------|----------------------------------------------------|-------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| 1 | - | - | 260 | 41 | 59 | 5,6 | -21 | 97,78 |
| 2 | 180±5 | 60 | 110 | 46 | - | - | - | - |
| 3/1 | 180 | 120 | 82 | 49,5 | - | - | - | - |
| 3/2 | 186 | 120 | 65 | 51,5 | - | - | - | - |
| 3/3 | 187 | 120 | 60 | 51,5 | - | - | - | - |
| 3/4 | 183-185 | 120 | 61 | 50 | - | - | - | - |
| 3 | Середня, одержана змішуванням проб 3/1+3/2+3/3+3/4 | | 61 | 51,5 | 65 | 1,0 | -9 | - |
| 4 | 180±5 | 180 | 47 | 56 | - | - | - | - |
| 5 | 180±5 | 240 | 32 | 63 | - | - | - | - |
| 6 | 180±5 | 300 | 28 | 75 | - | - | - | - |
| 7 | 180±5 | 360 | 19 | 84 | - | - | - | - |
| 8 | 180±5 | 420 | 21 | 85,5 | - | - | - | - |
| 9 | 180±5 | 510 | 15 | 107 | - | - | - | - |

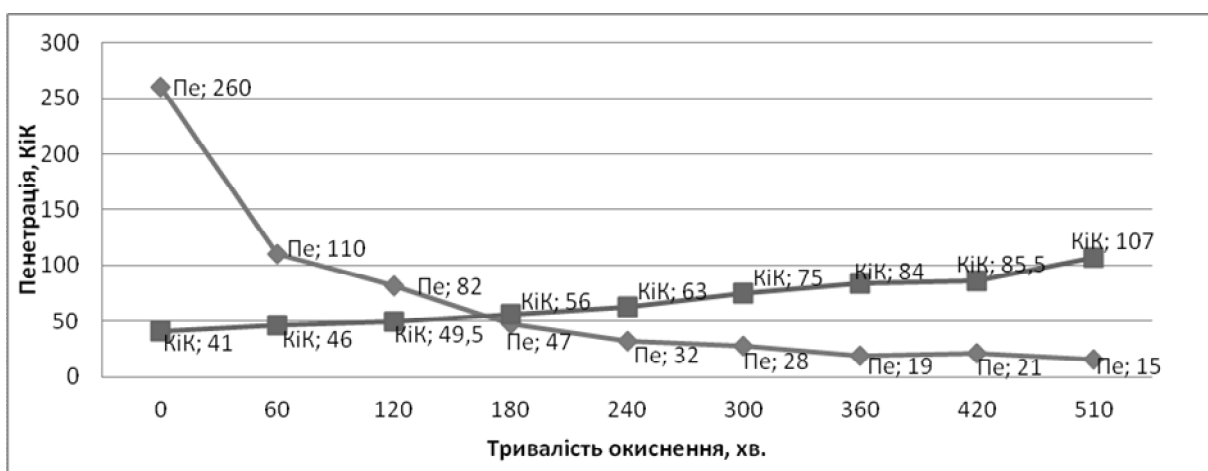


Рис. 2. Залежність якості одержаних за температури 180 °С бітумів від часу окиснення

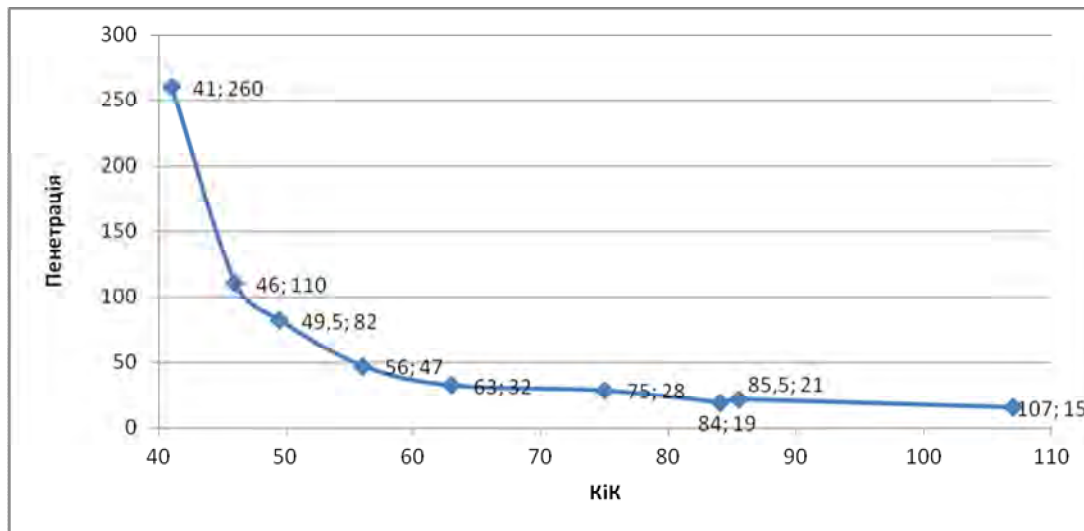


Рис. 3. Залежність між температурою розм'якшення та значенням пенетрації бітумів, одержаних за температури окиснення 180 °С

Аналізуючи дані рис. 2, 3, можна зауважити, що за тривалості окиснення гудрону приблизно від 100 до 160 хв за температури окиснення 180 °С можна одержати бітум з температурою розм'якшення за КіК у межах 47–53 °С. При цьому і показник пенетрації буде у межах 61–90, що відповідає вимогам ДСТУ 4044.

Лабораторні окиснені бітуми №3/1, 3/2, 3/3 та ¾ (час окиснення 120 хв), які задовольняли за показниками пенетрації за температури 25 °С та температурою КіК вимоги для бітуму БНД 60/90, були змішані та в одержаній середній пробі №3 визначені температура розм'якшення за КіК, пенетрація – за температури 25 °С, крихкість та дуктильність при 25 та за температури 0 °С. Результати аналізів показали, що окисненням гудрону нігерійських нафт за температури 180 °С одержали бітум, який задовольняє вимогам якості бітуму марки БНД 60/90 за показниками дуктильності при 0° та крихкість не вдалось.

Висновки:

1. Проведено окиснення гудрону, одержаного з суміші нігерійських нафт, за температури 180 °С за різної тривалості окиснення.
2. Встановлено, що за часу окиснення гудрону від 100 до 160 хв можна одержати бітум з пенетрацією у межах 61–90 °С та з температурою розм'якшення за КіК в межах 47–53 °С, що відповідає вимогам ДСТУ 4044.
3. Встановлено, що бітум, одержаний окисненням за температури 180 °С, за показниками дуктильності при 0° та крихкість не відповідатиме вимогам ДСТУ 4044.
4. Наступним етапом досліджень планується одержання бітуму БНД 60/90 та БНД 90/130, які відповідали б вимогам ДСТУ 4044, методом компаундування переокиснених бітумів з гудронів нігерійських нафт та самих гудронів.

1. Гун Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 432 с. 2. Розенталь Д. А. Битумы. Получение и способы модификации / Д. А. Розенталь, В. Н. Березников, И. Н. Кудрявцева. – Л., 1979. – 86 с. 3. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Т. 2 / Баннов П. Г. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 415 с. 4. Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг: моногр. / С. В. Бойченко, М. М. Братичак, А. О. Белятинський, О. Б. Гринищин, П. І. Топільницький, А. П. Пушак, С. В. Пили'єв / за заг. ред. проф. С. В. Бойченка. – К.: ТОВ “НВФ “Славутич-Дельфін”, 2016. – 194 с. 5. ДСТУ 4044-2001. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови. Чинний від 27 липня 2001 р, №369. – К.: Держстандарт України, 2001. – 15 с.