

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.214.9

ПОЛУЧЕНИЕ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ИЗ КИСЛОГО ГУДРОНА ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДОК

*М.М. КУЛЬПО, канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ, д-р техн. наук, доц. С.Г. ЕХИЛЕВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет)*

Рассмотрена возможность получения дорожных битумов путем компаундирования прямогонного гудрона с кислым гудроном, являющимся отходом производства сульфонатных присадок. На основании проведенных исследований определено, что битум, полученный с использованием кислого гудрона, значительно превосходит по термоокислительной стабильности и адгезионным свойствам битумы, полученные традиционными способами.

Кислый гудрон относится к трудно утилизируемым отходам нефтеперерабатывающей промышленности. Основными источниками его образования являются:

- очистка смазочных масел и парафинов с использованием серной кислоты;
- производство сульфонатных присадок (сульфирование масляных дистиллятов);
- производство моющих веществ (сульфирование индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций).

Переработка и рациональная утилизация кислых гудронов представляет важную задачу, так как они не находят прямого применения и складываются в прудах-накопителях, представляя значительную экологическую опасность. Известно, что только на предприятиях СНГ хранится свыше 1,3 млн. тонн кислых гудронов, а скорость их накопления превышает 158 тыс. тонн в год [1].

Кислые гудроны содержат в своем составе серную кислоту, органические сульфокислоты, смолисто-асфальтеновые соединения. В литературе встречается достаточно много предложений по их использованию [2, 3]. Большинство способов утилизации сводится к предварительной обработке кислых гудронов известью или другими веществами, действие которых направлено на нейтрализацию избыточной серной кислоты. В ОАО «Нафтан» в качестве нейтрализующего агента ранее применяли аммиак [4, 5], в результате чего производили техническое поверхностно-активное вещество (ПАВ) – карпатол, используемое как мицеллярный водный раствор, необходимый при добыче нефти. Кроме того, в ОАО «Нафтан» вопрос утилизации кислого гудрона решался путем его нейтрализации отходом, образующимся при очистке сульфонатной присадки в среде экстракта фенольной очистки масел. Нейтрализация кислого гудрона шламом сульфонатных присадок также производилась и на Омском НПЗ [6]. Полученный продукт применялся в качестве компонента котельного топлива, улучшая его эксплуатационные характеристики за счет присутствия анионоактивных ПАВ, обладающих моющими свойствами и предотвращающих образование нагара.

Особый интерес представляет возможность переработки кислого гудрона в битум, что позволяет решить не только экологические проблемы, но и расширить сырьевую базу для получения вяжущих. Несмотря на то, что в течение длительного времени кислые гудроны рассматриваются как сырье для производства битумов и имеется большое количество способов осуществления этого процесса, однако немногие из них реализованы в промышленности.

Основное количество в общем объеме производства вяжущих материалов составляют окисленные битумы. Следует отметить, что в последнее время всё чаще используют метод компаундирования [7], с помощью которого удается регулировать соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды в битумах с целью улучшения их физико-химических свойств. Для таких вяжущих материалов характерны высокие эластичные и адгезионные свойства, устойчивость к старению, однако они отличаются повышенными значениями температуры хрупкости. Немаловажным преимуществом компаундированных и остаточных битумов является экологическая безопасность их производства, при котором отсутствуют газовые выбросы в атмосферу, не образуются вредные стоки и другие виды отходов.

Цель данной работы – изучение возможности получения качественного дорожного битума на основе кислого гудрона и сравнение его основных свойств с вяжущими, полученными по традиционным технологиям.

В качестве сырья для получения битума были выбраны: кислый гудрон с установки производства сульфонатных присадок и нефтяной гудрон глубоковакуумной перегонки мазута установки ВТ-1 ОАО «Нафтан».

Образцы битума с концентрацией кислого гудрона в интервале 5...15 % масс. на смесь были получены путем компаундирования в течение 20 мин при температуре 160 ± 5 °С. В процессе приготовления образцов наблюдалось выделение газа, интенсивность которого постепенно уменьшалась. По истечении времени перемешивания выделение газа прекращалось.

Для полученных образцов были определены по стандартным методикам основные эксплуатационные свойства, такие как температура размягчения по ГОСТ 11506-73, пенетрация при 25 °С по ГОСТ 11501-78, растяжимость при 25 °С по ГОСТ 11505-79, изменение которых в зависимости от содержания кислого гудрона в сырьевой смеси представлено на рисунке 1.

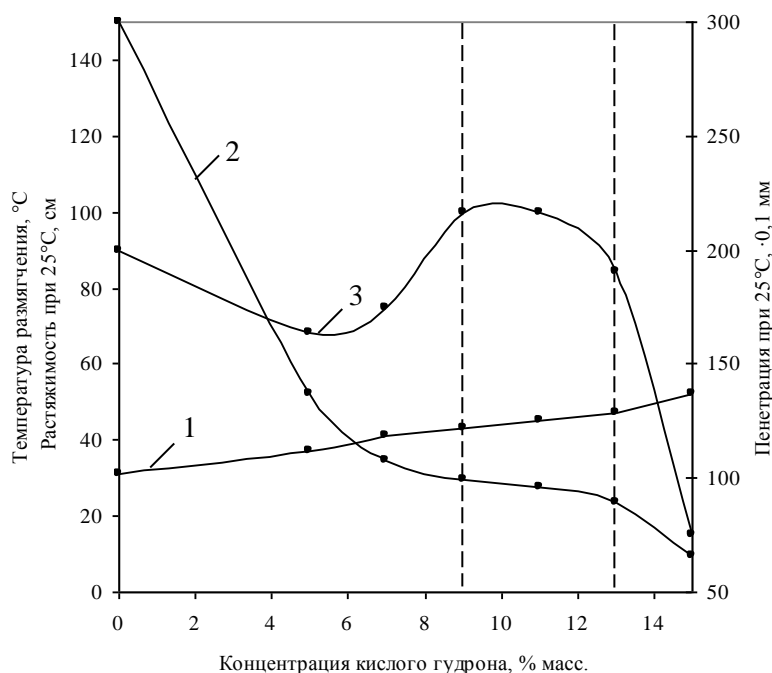


Рис. 1. Изменение основных эксплуатационных свойств битума в зависимости от концентрации кислого гудрона: 1 – температура размягчения, °С; 2 – пенетрация при 25 °С; 0,1 мм; 3 – растяжимость при 25 °С, см

Исходя из данных, представленных на рисунке 1, следует, что с ростом концентрации кислого гудрона у получаемого продукта наблюдается постепенное увеличение температуры размягчения и уменьшение пенетрации при 25 °С. Полученные закономерности указывают на протекание реакций поликонденсации и переформирование структуры нефтяного остатка, что приводит к образованию более высокоплавкого материала. Таким образом, битум можно получать смешением гудрона с кислым гудроном, минуя стадию окисления нефтяного остатка кислородом воздуха. Следует отметить, что с увеличением содержания кислого гудрона наблюдается экстремальное изменение растяжимости при 25 °С. Максимальное значение этого показателя соответствует образцам с концентрацией кислого гудрона 9...12 % масс.

Анализ изученных свойств показал, что только образцы с концентрацией кислого гудрона 9...13 % масс. соответствуют требованиям, предъявляемым к качеству битумов марки БНД 90/130 (ГОСТ 22245-90). В связи с этим изучение термоокислительной стабильности и адгезионных свойств проводилось только для образца, полученного компаундированием гудрона и кислого гудрона с содержанием последнего 11...12 % масс. (БКГ). Для сравнения были взяты битумы марки БНД 90/130, полученные традиционными способами и модифицированием:

- окисленный битум марки БНД 90/130 (БО);
- битум, полученный компаундированием гудрона с установки ВТ-1 ОАО «Нафтан» и строительного битума марки БН 90/10 в соотношении 68:32 % масс. (КБ);
- битум, модифицированный сульфонатной присадкой С-150 в количестве около 0,75 % масс. (БМ) [8].

Термоокислительное старение образцов проводилось в условиях двух методов: ГОСТ 18180-72 и ASTM D 2872-85. До и после старения для битумов были определены: температура размягчения, пенетрация при 25 и 0 °С, растяжимость при 25 и 0 °С, кислотное число.

С целью оценки степени коллоидности битумов для них был рассчитан индекс пенетрации. Значения указанных показателей образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства битумов, полученных разными способами, до и после старения по методам ГОСТ 18180-72 и ASTM D 2872-85

Показатели	БО		КБ		БМ		БКГ	
	до	после	до	после	до	после	до	после
<i>По методу ГОСТ 18180-72</i>								
Температура размягчения, °С	44	47	43	46	43	46	43	45
Пенетрация при 25 °С, ·0,1 мм	95	74	92	72	102	83	108	99
Растяжимость при 25 °С, см	97	78	100	100	100	93	100	100
Пенетрация при 0 °С, ·0,1 мм	42	36	40	35	46	42	49	45
Растяжимость при 0 °С, см	7,4	4,6	7,7	6,1	7,6	6,3	19,0	16,0
Кислотное число, мг КОН/г	0,10	0,12	0,11	0,13	0,03	0,06	1,90	0,76
Индекс пенетрации	-1,3	-1,0	-1,6	-1,4	-1,4	-1,0	-1,2	-0,8
<i>По методу ASTM D 2872-85</i>								
Температура размягчения, °С	44	49	43	50	43	48	43	46
Пенетрация при 25 °С, ·0,1 мм	95	62	92	54	102	67	108	84
Растяжимость при 25 °С, см	97	58	100	100	100	77	100	85
Пенетрация при 0 °С, ·0,1 мм	42	32	40	32	46	38	49	43
Растяжимость при 0 °С, см	7,4	4,1	7,7	5,9	7,6	5,6	19,0	15,0
Кислотное число, мг КОН/г	0,10	0,13	0,11	0,14	0,03	0,08	1,90	1,15
Индекс пенетрации	-1,3	-0,9	-1,6	-1,0	-1,4	-1,0	-1,2	-1,0

Из таблицы следует, что при старении вяжущих наблюдается увеличение температуры размягчения, а также уменьшение пенетрации и растяжимости, что указывает на возрастание их твердости и снижение эластичности и пластичности. В результате старения индекс пенетрации увеличивается, что свидетельствует о переходе дисперсной структуры образцов в направлении к образованию более коагуляционной системы – типа гель. Это также подтверждается работами других исследователей [9]. В процессе старения дисперсная система битумов становится более жесткой, так как снижается количество пластифицирующей составляющей – масел – и увеличивается количество структурирующих компонентов – асфальтенов и смол [10]. Испытание в условиях ASTM D 2872-85 в связи с большей жесткостью метода приводит к более значительному изменению показателей качества.

Определено, что все образцы не только соответствуют битумам марки БНД 90/130 по основным эксплуатационным свойствам, но и отвечают требованиям, предъявляемым в России и Беларуси, по величинам изменения температуры размягчения (не более 5 °С) и пенетрации (не более 40 %) в результате старения в условиях метода ГОСТ 18180-72. Изменение температуры размягчения в результате старения по методу ASTM D 2872-85 для всех образцов составляет не более 10 °С, что соответствует требованиям, предъявляемым к битумным материалам в Германии.

Для исследуемых образцов характерна высокая эластичность при положительных температурах. Так, их растяжимость составляет, а в некоторых случаях и превышает 100 см. Следует отметить, что для битума **БКГ**, в отличие от остальных образцов, характерно высокое значение растяжимости при 0 °С (19 см), что косвенно указывает на его высокую когезионную прочность при низких температурах. Компаундированный битум **КБ** отличается наиболее высокими значениями растяжимости при 25 °С после старения в условиях двух методов, и как следствие, лучшими эластичными свойствами и их стабильностью при действии высокой температуры и кислорода воздуха. Другие исследователи [11, 12] также отмечают, что для компаундированных битумов характерны большие значения растяжимости по сравнению с окисленными.

Как показали исследования, образцы, полученные различными способами, отличаются не только по основным физическим свойствам, но и по химическим. Модифицирование окисленного битума сульфонатной присадкой приводит к снижению его кислотного числа от 0,1 мг КОН/г (**БО**) до 0,03 мг КОН/г (**БМ**). Очевидно, что щелочная природа присадки позволяет нейтрализовать определенное количество кислотных групп, входящих в состав битума.

Максимальное кислотное число (1,9 мг КОН/г) характерно для образца **БКГ**, при приготовлении которого, вероятно, происходит сульфирование масляных компонентов гудрона серной кислотой, входящей в состав кислого гудрона, что сопровождается образованием дополнительного количества сульфокислот. По-видимому, именно значительное содержание сульфокислот обуславливает высокое кислотное число битума **БКГ**.

В результате старения образцов **БО**, **КБ** и **БМ** их кислотное число возрастает. В то же время наблюдается резкое снижение значения этого показателя для образца **БКГ**, на основании чего можно предположить о другого рода превращениях, протекающих при старении данного образца.

Термоокислительная стабильность битумов оценивалась по величине комплексного показателя, представляющего собой сумму относительных величин изменения температуры размягчения (Δt_p), пénéтрации при 25 °С (ΔP_{25}) и 0 °С (ΔP_0) и растяжимости при 25 °С (ΔR_{25}) и 0 °С (ΔR_0) [13]. Чем меньше величина комплексного показателя, тем более устойчивым к старению является образец. Исходя из линейчатых диаграмм, представленных на рисунках 2 и 3, следует, что наименьшей устойчивостью к старению характеризуется окисленный битум, для которого комплексный показатель имеет максимальное значение по сравнению с остальными образцами.

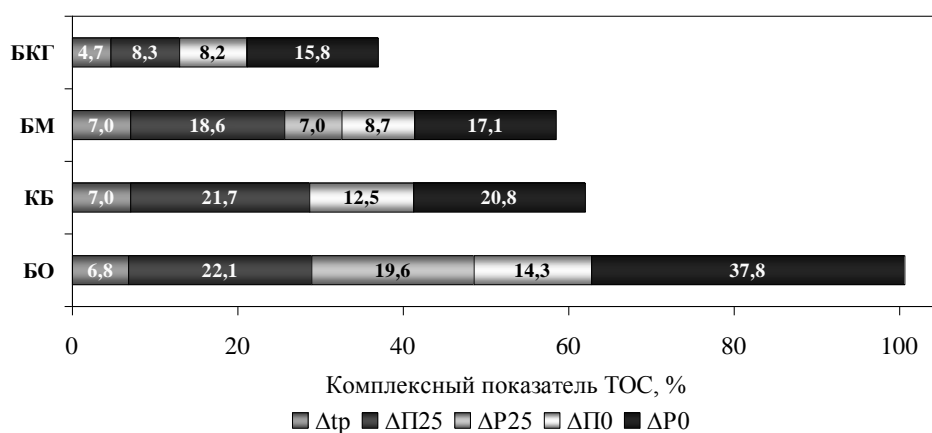


Рис. 2. Влияние способа получения битума на значение комплексного показателя образцов, подвергнутых старению в условиях метода ГОСТ 18180-72

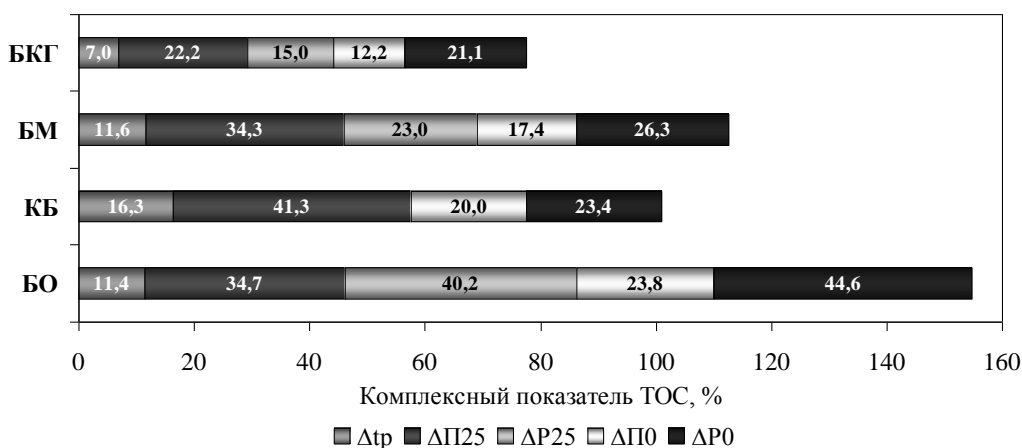


Рис. 3. Влияние способа получения битума на значение комплексного показателя образцов, подвергнутых старению в условиях метода ASTM D 2872-85

Так как большинство битумов производят по окислительной технологии, оценка эффективности других способов получения проводилась по коэффициенту термоокислительной стабильности ($k_{ТОС}$), в сравнении с битумом **БО**, для которого $k_{ТОС}$ был принят равным единице. Рассчитанные величины $k_{ТОС}$ представлены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнение способов получения битума по величине комплексного показателя

Образец	Комплексный показатель			
	по методу ГОСТ 18180-72		по методу ASTM D 2872-85	
	КП _{ГОСТ} , %	ктос, доли от единицы	КП _{ГОСТ} , %	ктос, доли от единицы
БО	100,7	1	154,7	1
КБ	62,0	0,62	101,0	0,65
БМ	58,4	0,58	112,7	0,73
БКГ	36,9	0,37	77,5	0,50

Модифицирование окисленного битума присадкой С-150 приводит к увеличению его устойчивости к старению: комплексный показатель уменьшается на 42 % в условиях метода ГОСТ 18180-72 и на 27 % – ASTM D 2872-85 (см. табл. 2). Сульфонатная присадка, по-видимому, способствует стабилизации структуры битума. Обладая поверхностной активностью, она адсорбируется на частицах дисперсной фазы и таким образом препятствует их коагуляции.

Компаундированный битум также отличается от окисленного более высокой термоокислительной стабильностью – комплексный показатель для образца КБ меньше на 38 и 35 %, чем для битума БО, соответственно в условиях метода ГОСТ 18180-72 и метода ASTM D 2872-85 (см. табл. 2).

Известно [7, 14], что битумы, полученные компаундированием, относятся к мелкодисперсным системам, для которых характерна структура типа золь, более устойчивая к термоокислительному старению в связи с более высокой энергией активации.

Наименьшие значения комплексного показателя в условиях двух методов соответствуют битуму БКГ. По сравнению с окисленным битумом, для данного образца комплексный показатель в условиях метода ГОСТ 18180-72 меньше на 63 % и при испытании по методу ASTM D 2872-85 – на 50 %.

Таким образом, испытания образцов в условиях двух методов показали, что наиболее устойчивый к термоокислительному старению битум можно получить путем компаундирования прямогонного и кислого гудронов в оптимальном соотношении.

Исходя из сравнения величин комплексного показателя следует, что термоокислительная стабильность образца БКГ выше таковой для битумов БО, КБ и БМ на 64, 25 и 21 % соответственно в условиях метода ГОСТ 18180-72 и на 77, 23 и 35 % соответственно – в условиях метода ASTM D 2872-85.

На основании полученных данных битумы можно расположить в ряд по увеличению термоокислительной стабильности:

$$БО < КБ < БМ < БКГ.$$

Кроме невысокой устойчивости к старению, важной проблемой при эксплуатации асфальтобетонных покрытий является неудовлетворительное сцепление вяжущих с минеральными материалами кислой природы. Поэтому в данной работе были изучены адгезионные свойства битумов по отношению к среднекислой песчано-гравийной смеси фракции 2...5 мм.

Адгезия образцов определялась по методу кипячения согласно ГОСТ 11508-74, в соответствии с которым подготовленная битумо-минеральная смесь подвергалась кипячению в течение 30 минут.

После испытаний образцы битумо-минеральной смеси сравнивались с контрольными образцами по ГОСТ 11508-74.

В результате исследований определено, что битумы БО, БМ и КБ по степени сцепления с песчано-гравийной смесью соответствуют контрольному образцу № 3.

Битумо-минеральная смесь, приготовленная на основе образца БКГ, после кипячения практически не отличается от исходной смеси и соответствует контрольному образцу № 2 по ГОСТ 11508-74, вследствие чего можно заключить, что для битума БКГ характерны более высокие адгезионные свойства.

Заключение

Наиболее эффективным способом получения битума, как показали проведенные исследования, является компаундирование в оптимальном соотношении продукта глубокой вакуумной перегонки мазута и кислого гудрона, являющегося отходом производства сульфонатных присадок.

Для изученного образца характерны более высокие термоокислительная стабильность и адгезионные свойства по сравнению с окисленным, компаундированным и модифицированным битумами.

Получение битума на основе кислого гудрона позволит расширить сырьевую базу, сократить энергозатраты на стадию окисления, а также решить вопрос утилизации отхода производства, что является весьма важным с точки зрения экологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Переработка и утилизация кислых гудронов / С.В. Мещеряков, В.Г. Спиркин, О.А. Хлебническая, М.М. Люшин // Химия и нефтехимия. Приложение к журналу «Экология производства». – 2005. – № 2. – С. 4 – 6.
2. Гимаев Р.Н. Современные методы утилизации сернокислотных отходов нефтепереработки и нефтехимии. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. – 48 с.
3. Гончаренко А.Д. Современное состояние и перспектива переработки сернокислотных отходов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – С. 52.
4. Разработка способа нейтрализации кислого гудрона – отхода производства сульфатных присадок / В.Л. Ивановский, Л.Г. Слепченко, Я.Д. Мипскер и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1984. – № 4. – С. 18 – 19.
5. Использование отходов нефтехимических производств в качестве сырья для получения ПАВ технического назначения / В.Г. Правдин, В.А. Кудрямов, Г.Н. Мухина, Хе Сек Пак // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 10. – С. 17 – 20.
6. Нейтрализация кислого гудрона шламом с установки сульфатных присадок ПО «Омскнефтеоргсинтез». – М.: Информкарта ЦСИФ ЦНИИТЭнефтехима, № 2995-81.
7. Производство и применение неокисленных дорожных битумов / Ю.А. Кутьин, И.Р. Хайрудинов, С.С. Мингараев, И.Х. Гайсин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 9. – С. 20 – 24.
8. Кульпо М.М., Ткачев С.М. Термоокислительная стабильность битума в присутствии присадок к маслам // Известия НАН Беларуси. – 2005. – № 5. – С. 63 – 65.
9. Ахметова Л.А. Исследование старения битумов, полученных по различной технологии: Автореф. дис. ... канд. техн. наук по спец. «Химическая технология топлива и газа» / БашНИИ НП. – Уфа: Уфим. нефтяной ин-т, 1979. – 25 с.
10. Состав и свойства битумов, получаемых по энергосберегающей технологии, с введением структурообразующей добавки / Д.А. Розенталь, Л.С. Таболина, И.К. Касимов и др. // Строительные материалы. – 1991. – № 7. – С. 20 – 21.
11. Разработка технологии производства неокисленных битумов / Ю.А. Кутьин, В.Ф. Блохинов, Н.М. Лагутенко и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 11. – С. 16 – 20.
12. Ткачев С.М. Новые взгляды на строение нефтяных битумов и композиций на их основе // Проблемы производства и применения нефтяных битумов и композитов на битумной основе: Материалы межотраслевого совещания, Саратов, март, 2000 года. – Саратов, 2000. – Т. 1. – С. 123 – 132.
13. Кульпо М.М., Ткачев С.М., Ермак А.А. Термоокислительная стабильность битумов // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. – 2003. – С. 64 – 67.
14. Колбановская А.В., Михайлов В.В. Дорожные битумы. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.