

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
КРОВЕЛЬНЫХ БИТУМОВ ОКИСЛЕНИЕМ ГУДРОНА
С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ**

Евдокимова Н.Г., Булатникова М.Ю.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Филиал УГНТУ в г. Салавате

Получение кровельных битумов в настоящее время достаточно актуально, но весьма проблематично. Основная причина это несоответствие качества сырья для данных марок битумов. Для получения кровельных битумов необходимо использовать сырье, содержащее достаточное количество парафино-нафтеновых (масляных) углеводородов и незначительное – смол и асфальтенов. Однако, большинство нефтей, перерабатываемых на Российских НПЗ, являются смолистыми или смесями нефтей переменного состава. Поэтому в технологии получения кровельных битумов требуется стадия специальной подготовки сырья с вовлечением масляных компонентов, например вакуумного газойля, который является ценным сырьем установок каталитического крекинга. Весьма эффективно для регулирования пространственной дисперсной структуры сырья применять добавки полимеров или их отходы, которые распределяются в дисперсионной среде сырья, изменяют состав и физико-химические свойства гудрона и значительно влияют на свойства полученного окисленного битума. При определённых концентрациях, полимерные молекулы создают новую самостоятельную пространственную дисперсную структуру, которая приводит к межструктурной пластификации, т.е. при окислении такого сырья будет формироваться прочная и пластичная структура битума.

Работа посвящена исследованию влияния низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) – отхода процесса получения полиэтилена высокого давления ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (г. Салават) на особенности процесса окисления гудрона и свойства полученного кровельного окисленного битума. НМПЭ как добавка удовлетворяет таким требованиям как: склонность к ассоциации и способность иммобилизовывать максимально больший объем

дисперсионной среды; быстро и хорошо растворяется в дисперсионной среде гудрона без деструкции; образовывать в битуме такую структурную сетку, которая сохраняет прочность и эластичность при высоких и низких температурах; имеет относительно низкую стоимость и является технологичным материалом.

В качестве сырья процесса окисления был использован гудрон смеси Башкирских и западно-сибирской нефтей с температурой размягчения 30 °С, температурой вспышки 202 °С, условной вязкостью $VU_{80}^5 = 31$ с, относительной плотностью 0,985. НМПЭ имел температуру размягчения 71,5 °С и температуру каплепадения 89 °С.

На первом этапе исследований рассматривался вопрос о влиянии НМПЭ на дисперсные характеристики сырья и возможность определения активного состояния системы. Известно, что регулирование свойств битумов осуществляется в соответствии с основными положениями физико-химической механики нефтяных дисперсных систем путем изменения дисперсной структуры сырья [1]. Так были определены зависимости температуры размягчения и размеров частиц дисперсной фазы сырья (гудрон + НМПЭ) от содержания НМПЭ в гудроне (рис.1). Размер частиц дисперсной фазы определяли по [2]. Анализ представленных зависимостей показал, что с увеличением содержания НМПЭ в сырье происходит уменьшение значений размеров частиц дисперсной фазы и температуры размягчения. При введении 10% мас. НМПЭ происходит некоторое увеличение данных показателей. Видимо, экстремальное изменение этих свойств в области данной концентрации характеризует активное состояние системы, которое будет значительно влиять на процесс окисления модифицированного гудрона и свойства получаемого окисленного битума.

Процесс окисления модифицированного сырья НМПЭ вели на лабораторной установке периодического действия при температуре 250 ± 5 °С и прочих равных условиях до температуры размягчения битума 86-93 °С согласно ГОСТ 9548-74. Исследовали кинетику процесса окисления, которая заключалась в определении температуры размягчения сырья от времени процесса окисления и констант скоростей реакции для различных систем сырье-добавка с последующим определением эффективности процесса. Константы скорости реакции окисления рассчитывали по [3].

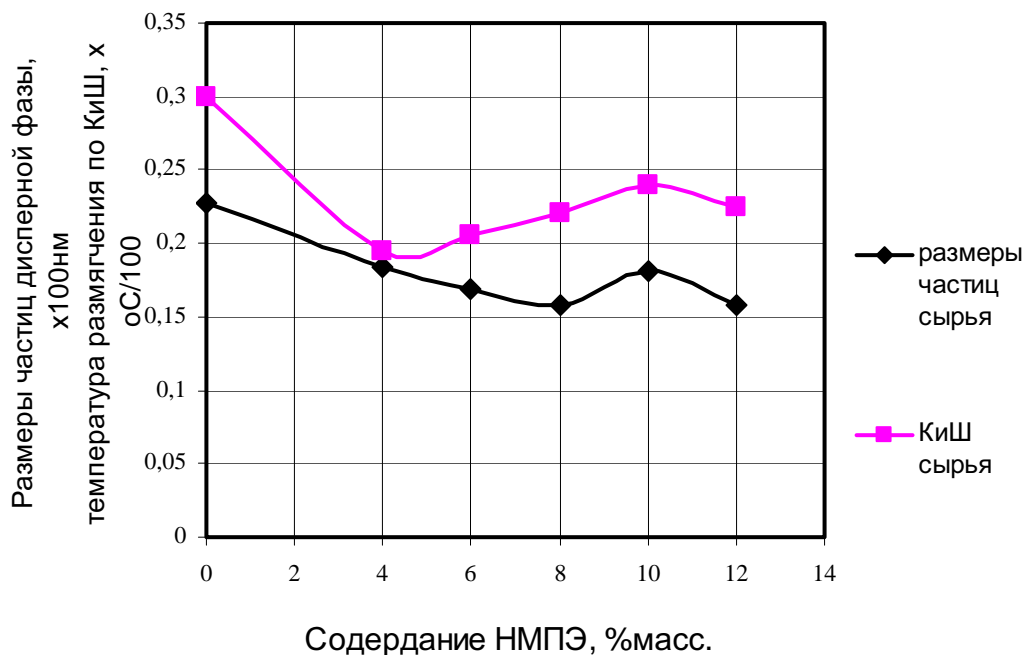


Рисунок 1 – Зависимость размеров частиц дисперсной фазы и температуры размягчения сырья от содержания НМПЭ

Анализ зависимостей температуры размягчения сырья в процессе окисления от содержания НМПЭ (рис. 2) показывает, что НМПЭ способствует интенсификации процесса, концентрация НМПЭ не влияет на характер зависимостей, за исключением процесса окисления гудрона с 12% мас. НМПЭ. Видимо, увеличение содержания НМПЭ в данном гудроне выше 10% мас. будет приводить к затармаживанию процесса окисления и получению битума с неоднородной структурой. Т.е. для данного вида гудрона 12%-ое содержание НМПЭ является критическим, исчерпывается резерв масел гудрона и часть НМПЭ не растворяется в дисперсионной среде при температуре процесса окисления. Имея алифатическую природу, НМПЭ (известно, что алифатические вещества являются осадителями асфальтенов) приводит к коагуляции асфальтенов, что определяет конечную структуру битума.

Зависимости константы скорости процесса окисления от содержания НМПЭ в гудроне (рис. 3) доказывают эффективность использования НМПЭ.

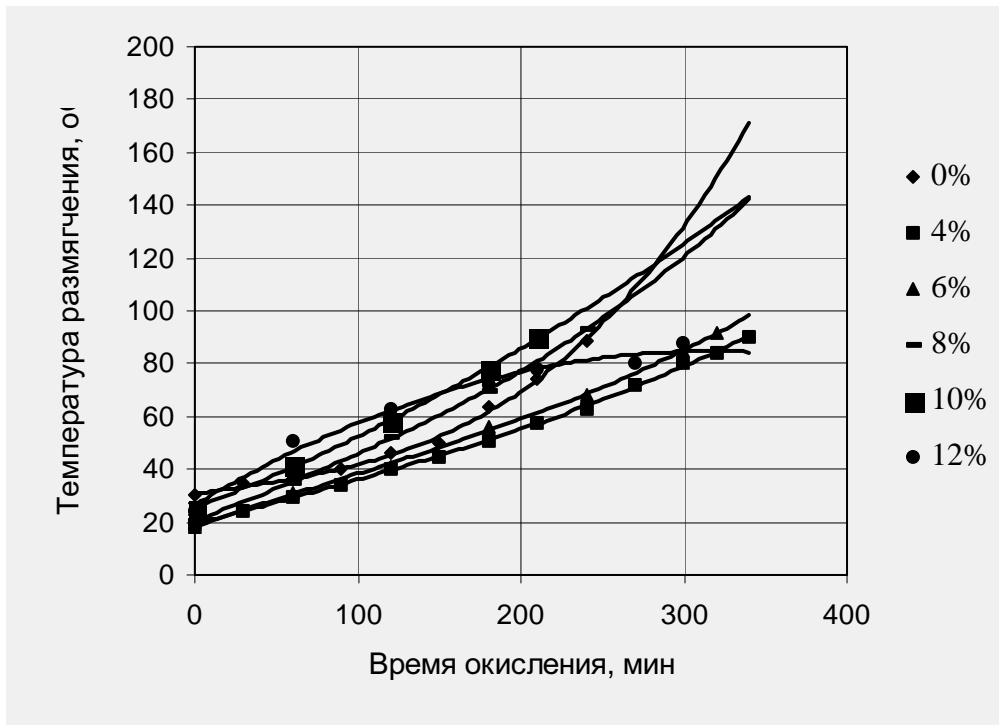


Рисунок 2 - Зависимость температуры размягчения гудрона от времени окисления и содержания НМПЭ в сырье

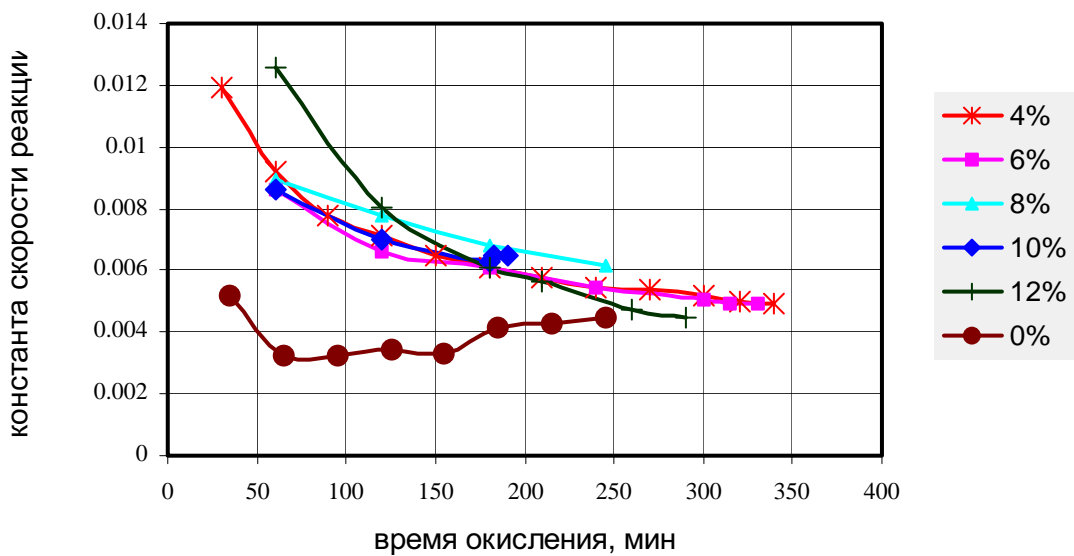


Рисунок 3 – Зависимость скорости реакции от времени окисления и содержания НМПЭ

На рис. 4 показаны зависимости средних размеров частиц дисперсной фазы от содержания НМПЭ в гудроне в процессе окисления. В первые часы окисления наблюдается значительное увеличение размеров частиц дисперсной фазы при окислении модифицированного гудрона, содержащего выше 4% мас. НМПЭ, с последующей их стабилизацией. Это связано с образованием первичных укрупненных конгломератов молекул НМПЭ в объеме окисляемого сырья в первые часы окисления и дальнейшим их разрушением и растворением в дисперсионной среде с течением времени.

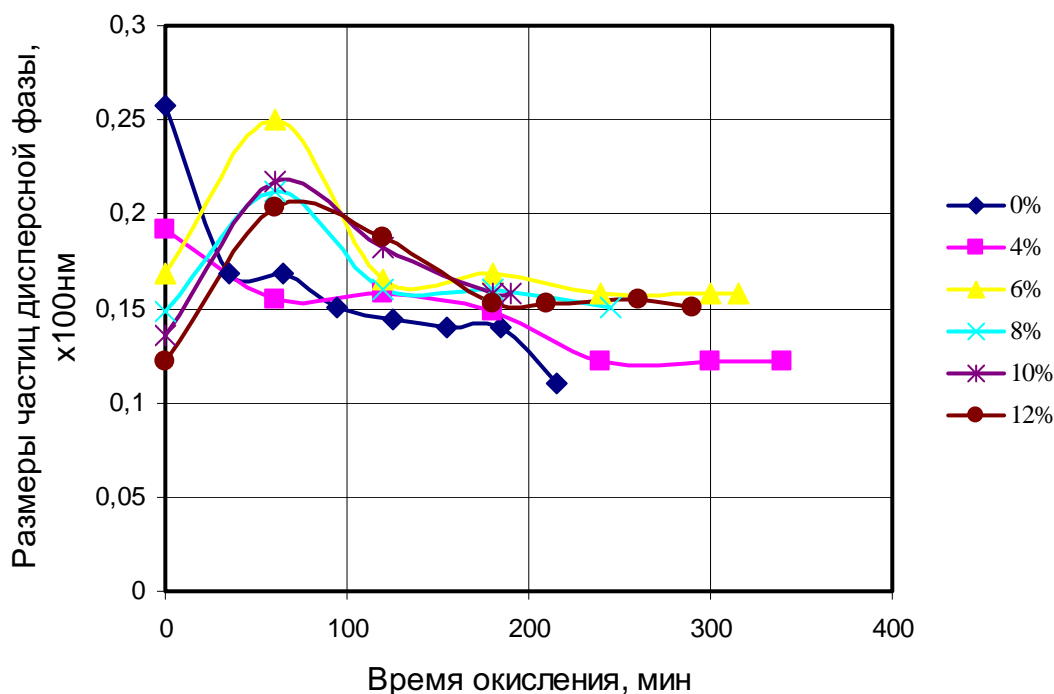


Рисунок 4 - Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы гудрона в процессе окисления от времени и содержания НМПЭ

Анализ зависимости эффективности процесса окисления (ускоряющего действия) от содержания НМПЭ в гудроне (рис. 5) показал, что при содержании 8 и 10% мас. НМПЭ в сырье является наиболее эффективным, при этом константа скорости процесса окисления увеличилась в 1,45 раза.

Полученные окисленные кровельные битумы были проанализированы по комплексу эксплуатационных свойств. В табл. 1 показаны основные физико-химические свойства битумов.



Рисунок 5 – Зависимость эффективности процесса окисления от содержания НМПЭ в гудроне

При увеличении содержания НМПЭ в гудроне происходит снижение температуры хрупкости, увеличение пенетрации окисленных битумов. При введении в сырье 10 и 12% мас. НМПЭ полученный битум соответствует требованиям на кровельный битум по таким важным показателям как пенетрация и температура хрупкости. Так как НМПЭ имеет достаточно высокую молекулярную массу и «парафинистый» характер, добавление его в сырье битумного производства на стадии окисления приводит к образованию битумов, имеющих конгломераты более крупных размер (конечные размеры частиц дисперсной фазы окисленных битумов (рис. 4)), что соответствует структуре гелей, которые представляют собой связнодисперсные системы, в которых частицы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы. За счет этого происходит значительное улучшение основных эксплуатационных свойств окисленных битумов. Однако, битум, полученный окислением гудрона с 12% мас. НМПЭ имеет недостаточно однородную структуру. Видимо объем дисперсной фазы за счет коагуляции асфальтенов и конгломератов НМПЭ увеличивается и снижаются силы межмолекулярного взаимодействия между фазой и дисперсионной средой.

Таблица 1 - Основные физико-химические свойства окисленного битума, полученного окислением гудрона с НМПЭ

Содержание НМПЭ в сырье, % масс.	Температура размягчения, °С		Пенетрация, х0,1мм		Индекс пенетрации	Температура хрупкости, °С	Эффективность процесса окисления
	сырья	битума	при 0°С	при 25°С			
0	30,0	90	2,5	2,5	0	0	1,00
4	19,5	90	3,8	5,5	1,2	-13	1,09
6	20,5	94	7,0	10,0	2,7	-15	1,10
8	22,0	93	10,5	13,0	3,0	-17	1,38
10	24,0	86	34,0	65,5	6,0	-24	1,45
12	22,5	87	41,0	85,0	6,9	-28	0,99

Кровельные битумы широко применяются для покрытия поверхностей различного основания и характера. Современные темпы и огромный размах строительства в нашей стране требуют производства таких строительных материалов, которые соответствовали бы условиям эксплуатации в самых различных климатических регионах, обеспечивая надежность и долговечность зданий и сооружений, позволили расширить температурный интервал работоспособности за счет повышения теплостойкости и морозостойкости, обеспечить безопасную эксплуатацию покрытий. Электрические свойства битумов имеют большое значение, т.к. они широко используются для различного рода изоляции. При использовании кровельных битумов температура поверхности кровельного слоя меняется в широком диапазоне, зависящем от погодных условий и времени года. С увеличением температуры диэлектрические свойства битума уменьшаются, что может привести к накоплению заряда на поверхности за счет ориентационной поляризации. Для кровельных битумов с нашей точки зрения желательны минимальные значения диэлектрической проницаемости. С целью определения влияния НМПЭ на диэлектрические свойства полученных кровельных битумов была исследована зависимость диэлектрической проницаемости битумов от содержания НМПЭ (рис. 6). Диэлектрическую проницаемость битумов определяли по [2].

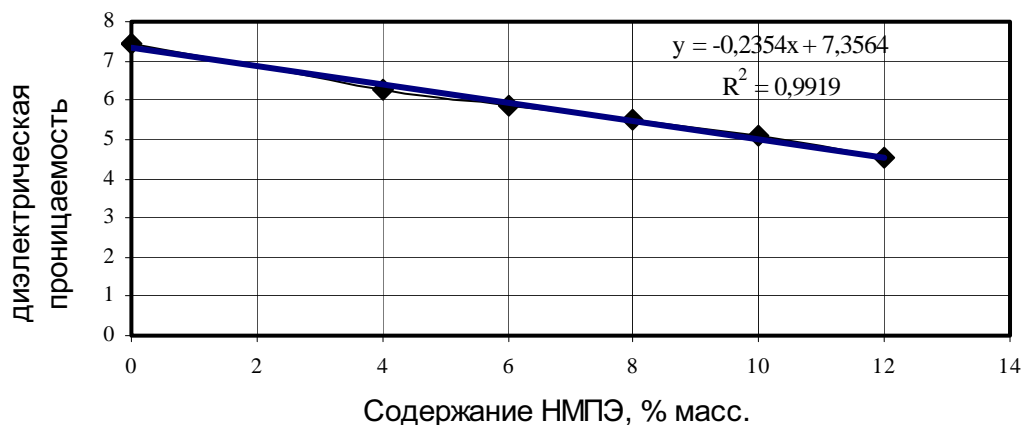


Рисунок 6 - Зависимость диэлектрической проницаемости окисленных битумов от содержания НМПЭ

Наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости окисленных битумов с увеличением содержания НМПЭ, это связано с тем, что НМПЭ является неполярным компонентом с малым дипольным моментом и значительно уменьшает поляризацию битума. Это является желательным явлением и полученные битумы целесообразны для практического использования. Причем, эта зависимость является практически линейной, т.к. коэффициент детерминации уравнения регрессии $R^2 > 0,99$. На основе диэлектрической проницаемости была определена относительная полярность (ОП) для растворов битума в толуоле по формуле

$$\text{ОП} = ((\varepsilon - \varepsilon_p) / \varepsilon_p) 100\%,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость раствора битума данной концентрации;
 ε_p – диэлектрическая проницаемость растворителя (толуол с $\varepsilon_p = 2,35405$).

В табл. 2 представлены значения относительной полярности растворов битумов, полученных окислением гудрона с НМПЭ. С увеличением содержания НМПЭ в гудроне относительная полярность битумов падает.

Таблица 2 – Значение относительной полярности для растворов битумов, полученных окислением гудрона с НМПЭ

Содержание НМПЭ в гудроне, % мас.	Относительная полярность, %
0	216,67
4	166,67
6	150,00
8	133,33
10	116,67
12	91,67

Выводы:

- исследованные зависимости процесса окисления гудрона с НМПЭ показали возможность регулирования свойств и определения активного состояния сырья и оптимальной концентрации добавки, с целью получения битума высокого качества и интенсификации процесса окисления;

- оптимальное количество НМПЭ в сырье позволяет получить кровельный битум с улучшенными пластичными и низкотемпературными свойствами из гудрона смеси Башкирских и западно-сибирских нефтей;

- методика предварительного определения активного состояния сырья по изменению температуры размягчения и размеров частиц дисперсной фазы от содержания НМПЭ может быть применена и для гудронов других нефтей при получении кровельных битумов с применением различных добавок.

- наиболее эффективным с точки зрения ведения процесса и получения конечного продукта с высокими пластичными и низкотемпературными свойствами, является использование 10% мас. НМПЭ в гудроне смеси Башкирских и западно-сибирских нефтей;

- использование НМПЭ для получения кровельных окисленных битумов является перспективным направлением, которое может быть реализовано на действующих битумных установках.

Литература

1. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990.

2. Евдокимова Н.Г., Прозорова О.Б., Кортянович К.В. Методы исследования свойств битумов и нефтяных остатков. Учебно-методическое пособие. – Уфа: УГНТУ, 2004.

3. Гунн Р.Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973.