

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНОГО БИТУМА ПУТЕМ ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЕШЛАМОВ

©2009 О.В. Черных¹, П.П. Пурьгин¹, С.В. Котов², И.Ф. Шаталаев³,
С.Х. Шарипова³, З.Р. Мадумарова²

¹ Самарский государственный университет

² Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке,
г. Новокуйбышевск

³ Самарский государственный медицинский университет

В статье показана возможность получения дорожных битумов марки БНД 90/130 и БНД 40/60 путем окисления нефтешламов и изучена кинетика процесса окисления.

Ключевые слова: битум, нефтешлам, кинетика окисления

Одним из перспективных направлений переработки нефтешламов, образующихся в процессе нефтедобычи, является их использование в качестве сырья для получения товарных продуктов [1]. Необходимость снижения себестоимости битума для дорожного строительства диктует необходимость поиска дешевого сырья и материалов, в первую очередь компонентов отходов, которые можно вовлечь в производство битумов. Кроме того, использование нефтяных отходов в качестве сырья для получения окисленных битумов имеет наряду с практической значимостью и важность с точки зрения охраны окружающей среды.

В амбарах Якушкинского месторождения ООО «Самаранефтегаз» за многие годы скопилось большое количество

нефтешлама, который не находит квалифицированного применения. Проведены исследования по определению принципиальной возможности использования этих нефтешламов для получения битума. Пробы нефтешламов были отобраны из 3-х амбаров, их физико-химическая характеристика приведена в таблице 1 (пробы № 1, 2, 3 соответственно). Все образцы характеризуются высоким содержанием силикагелевых смол (21,4-26,6%), серы (1,88-2,44%), асфальтенов (6,3-8,5%) и парафина (10,3-15,8%), причем парафина во всех образцах высокоплавкие (температура плавления 58,1-59,5°C). Наличие значительного количества смол, серы и асфальтенов делает нефтешламы потенциально перспективным сырьем при производстве дорожных битумов [2].

На начальном этапе исследований была предпринята попытка получить отгонкой легких фракций нефтяной неокисленный битум. В результате перегонки из образцов нефтешлама №№ 1, 2, 3 было отогнано 12-18% масс. светлых фракций, выкипающих до 360°C (ГОСТ 2177). Результаты приведены в таблице 2.

Приведенные результаты показывают, что отгон от нефтешлама легких фракций не позволяет получить битум, поскольку температура размягчения остатков по методу «Кольцо и шар» низкая – от 26 до 28°C. Их условная вязкость при 80°C (34-50 с) соответствует вязкости гудронов – традиционно сырью окисления при получении битумов. Групповой углеводородный состав остатков был определен методом адсорбционно-

Черных Олеся Витальевна, аспирант. E-mail: olesya84c@mail.ru

Пурьгин Петр Петрович, доктор химических наук. Профессор, заведующий кафедрой органической, биологической и медицинской химии. E-mail: puruginpp2002@mail.ru

Котов Сергей Владимирович, доктор химических наук, заместитель генерального директора по продуктам нефтепереработки и нефтехимии

Шаталаев Иван Федорович, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой химии

Шарипова София Хакимовна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии

Мадумарова Зульфия Рафхатовна: заместитель заведующего отделом №6

жидкостной хроматографии, разработанным ВНИИ НП (таблица 3).

Таблица 1. Физико-химическая характеристика нефтешлама из амбаров Якушкинского месторождения

Показатели	Номер образца		
	1	2	3
Плотность кг/м ³	940	937	973
Температура застывания, °С	38	18	24
Содержание % масс.	1,5	10,4	4,8
- воды	-	0,18	0,16
- мехпримесей	6,3	6,5	8,5
- асфальтенов	26,6	24,2	21,4
- смол силикагелевых	1,92	1,86	2,44
- серы	15,8	13,8	13,9
- парафина			
Температура плавления парафина, °С	59,5	58,8	59,9

Таблица 2. Фракционный состав нефтешламов

Наименование параметров	Номер образца		
	1	2	3
Температура начала кипения, °С	280	230	224
- перегонка при 260 °С, % об.	-	2	1
-/- 280 °С -/-	-	4	1,5
-/- 300 °С -/-	1	7	3
-/- 315 °С -/-	3	9	4
-/- 360 °С -/-	16	19	12
Остаток выше 360°С, % об.	84	81	88
Характеристика остатка выше 360°С			
Температура размягчения по КиШ, °С	-	26	28
Вязкость условная при 80 °С, с	-	34	50

В лабораторных условиях проведены опыты по окислению образцов нефтешламов №№ 2, 3. Окисление проводили в реакторе полупериодического действия, процесс окисления проводился при 250°С и расходе воздуха 5 л*мин/кг. Была исследована кинетика процесса окисления остатков в битум. На рис. 1. приведены кинетические кривые скорости поглощения кислорода при окислении остатков с ВУ 34 с и 50 с. Из него видно, чем меньше вязкость остатка, тем больше индукционный период и меньше скорость поглощения кислорода.

Таблица 3. Групповой углеводородный состав остатков

Вязкость условная при 80 °С, с	34	50
<i>Групповой углеводородный состав, % масс.</i>		
<i>Масла, в т.ч.</i>	59,1	57,6
Парафино-нафтеновые углеводороды	25,1	23,5
Ароматические углеводороды	34	34,1
<i>Смолы, в т.ч.</i>	34,1	34,6
Петролейно-бензольные	6,8	6,9
Бензольные смолы	4,6	8,3
Спирто-бензольные смолы	22,7	19,4
<i>Асфальтены</i>	6,6	7,5
<i>Карбены и карбоиды</i>	0,2	0,3
ИТОГО:	100	100

Константа скорости превращения кислорода повышается по мере роста условной вязкости окисляемого остатка и составляет 0,054 с⁻¹ и 0,058 с⁻¹ для остатков с ВУ₈₀ 34 и 50 с соответственно. В процессе окисления одновременно протекает множество реакций: окислительное дегидрирование, dealкирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов. Процесс уплотнения вызван возрастающей потерей водорода при окислении, что в сочетании с реакциями циклизации приводит к образованию высокомолекулярных продуктов высокой степени ароматичности – асфальтенов. Поскольку химический состав битума существенно отличается от состава сырья окисления вследствие протекания процессов окисления, для оценки скорости протекания этого процесса по результатам экспериментов были оценены суммарные константы скорости окисления по формуле Локвуда [3]:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{tp\tau}{tp0}$$

где K – суммарная константа скорости реакции окисления, с⁻¹; τ – продолжительность реакции, с; $tp\tau$ – температура размягчения битума за время окисления τ , °С; $tp0$ – температура размягчения исходного сырья, °С.

Суммарная константа скорости реакции окисления при 250°С составила 2,29·10⁻⁵ с⁻¹. Изменение температуры размягчения в процессе окисления остатков в битум показано на рис.2.

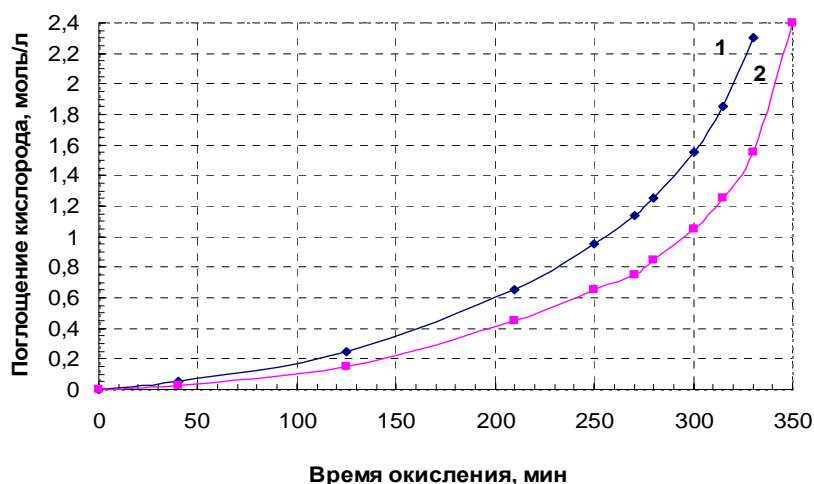


Рис. 1. Кинетические кривые скорости поглощения кислорода при окислении остатков: 1 - ВУ₈₀ 50 с; 2 – ВУ₈₀ 34 с.

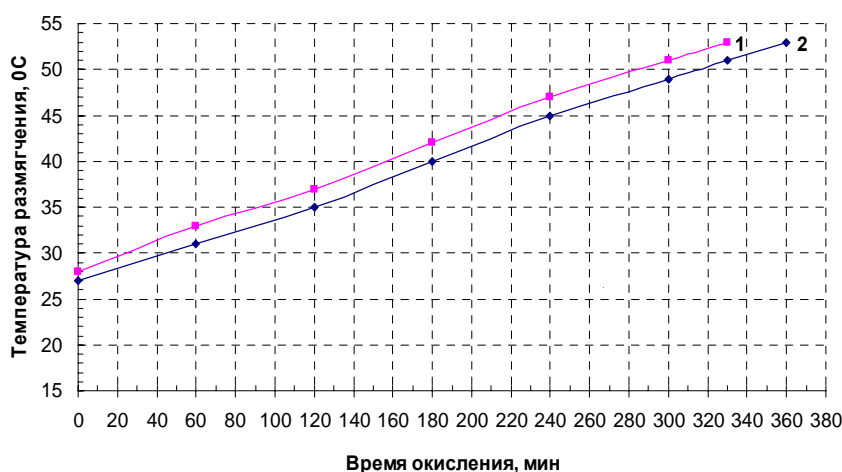


Рис. 2. Влияние времени окисления на температуру размягчения для остатков: 1- ВУ₈₀ 50с, 2- ВУ₈₀ 34 с.

Согласно литературным данным [4], процесс окисления гудрона протекает как реакция первого порядка, что справедливо и для наших остатков, и выражается уравнением:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{[c_0]}{[c]}$$

где K – константа скорости реакции окисления, c^{-1} ; τ – продолжительность реакции, с; $[c_0]$ – исходная концентрация парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в составе гудрона; $[c]$ – конечная концентрация парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в составе гудрона.

Расчеты показывают, что снижение содержания парафино-нафтеновых углеводородов

в процессе окисления гудрона при 250°С с 23,5 до 19,9% масс. характеризуется константой скорости $0,81 \cdot 10^{-5} c^{-1}$. Окисление ароматических углеводородов, приводящее к снижению их концентрации с 34,1 до 20,4% масс. характеризуется константой скорости $2,13 \cdot 10^{-5} c^{-1}$. Таким образом, значительное влияние на скорость окисления оказывают ароматические углеводороды. Парафино-нафтеновые окисляются весьма тяжело. Основными конечными продуктами процесса окисления являются спирто-бензолные смолы и асфальтены, а также высокоуглеродистые продукты – карбены и карбоиды, количество которых возрастает в 1,5, 8,3 и 2 раза соответственно. Результаты окисления (баланс, анализ полученного продукта) приведены в таблице 4. Данные показывают, что методом окисления обезвоженных нефтешламов

можно получить дорожные битумы по температуре размягчения, соответствующие маркам БНД 90/130 (образец №3) и БНД 40/60 (образцы № 1 и 2). Испытание на сцепление с мрамором все образцы выдерживают.

Таблица 4. Результаты окисления образцов нефтешламов

Наименование параметров	Номер образца	
	2	3
Баланс (выход, %мас.):	74,1	81,5
- битум	16,6	13,9
- отгон	9,3	4,6
- газ и потери		
Анализ битума:		
- температура размягчения по КиШ, °С	57,5-58,2	43,5-44,0
- испытание на сцепление с мрамором (песком)	выдерж.	выдерж.

Выводы:

1. Показана возможность получения битумов путем окисления нефтешламов.
2. Изучена кинетика процесса окисления нефтяных остатков разной условной вязкости и определены константы скорости окисления парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Мазлова, Е.А. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки // М.: Изд.дом «Ноосфера», 1997. – 128 с.
2. Котов, С.В. Влияние группового углеводородного состава гудронов на физико-химические свойства битумов / С.В. Котов, С.В. Леванова, З.Р. Мадумарова // Нефтехимия. – 2008. – Т.48, № 1. – С. 45-49.
3. Саламатова, Е.В. Определение автоокисления некоторых углеводородов и нефтяных остатков / Е.В. Саламатова, В.В. Васильев, В.М. Потехин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. - №8. – С. 16-22.
4. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы // М.: Химия, 1989. – 432 с.

OPPORTUNITY OF ROAD BITUMEN RECEPTION BY OIL SLIMES OXIDATION

©2009 O.V. Chernykh¹, P.P. Purygin¹, S.V. Kotov², I.F. Shatalaev³,
S.H. Sharipova³, Z.R.Madumarova²

¹ Samara State University

² Middle-Volga Scientific Research Institute of Oil Refining, Novokuybyshevsk

³ Samara State Medical University

In article the opportunity of reception the road bitumens of mark BND 90/130 and BND 40/60 by oil slides is shown and studied the kinetics of oxidation process.

Key words: bitumen, oil slides, кинетика oxidation kinetics

Olesya Chernykh, Graduate Student. E-mail:
olesya84c@mail.ru

Petr Purygin, Doctor of Chemistry, Professor,
Head of the Organic, bioorganic and Medical Chemistry
Department. E-mail: puryginpp2002@mail.ru

Sergey Kotov, Doctor of Chemistry, Deputy General
Director on Products of Oil Refining and Petrochemistry

Ivan Shatalaev, Doctor of Biology, Professor,
Head of the Chemistry Department

Sofia Sharipova, Candidate of Chemistry, Associate
Professor at the Chemistry Department

Zulfiya Madumarova, Assistant Manager at Department N6