

ОКИСЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ И МОДИФИКАТОРОВ

Е.К. Онгарбаев^{1,2}, А.Б. Жамболова¹, Е. Тилеуберди^{1,2}, Е.И. Иманбаев³,
Е.А. Акказин¹, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²РГП «Институт проблем горения», Алматы, Казахстан

³Каспийский государственный университет технологии и инжиниринга имени Ш. Есенова, Актау, Казахстан

Дата поступления:
4 Марта 2019

Принято на печать:
28 Марта 2019

Доступно онлайн:
6 Мая 2019

УДК 665.652.86

АННОТАЦИЯ

В статье проведен обзор методов жидкофазного окисления тяжелых нефтяных остатков в присутствии катализаторов и модификаторов. Основное внимание уделено методам каталитического окисления нефтяных остатков, получения битумов с добавкой серы и резиновой крошки. Показаны преимущества и недостатки разработанных и предложенных способов. Отмечается необходимость выбора катализатора и модификатора в зависимости от природы нефтяного сырья и условий переработки.

Ключевые слова: окисление, тяжелые нефтяные остатки, битум, катализаторы, модификаторы, сера, резиновая крошка.

Введение

В связи с растущим потреблением нефти и нефтепродуктов, постепенным истощением ранее разведанных нефтяных месторождений, тяжелые нефтяные остатки становятся востребованными в экономике нашей страны. Известно, что при переработке нефти получают до 30% тяжелых нефтяных остатков: крекинг-остаток, смолистый экстракт, гудрон, полугудрон, мазут, нефтяной пек. Сегодня в нефтепереработке остро стоит проблема создания процессов для экономичного превращения тяжелых остатков и улучшения их качества. Энергетические и экологические проблемы переработки тяжелых нефтяных остатков, сложность их состава обуславливают необходимость поисков новых технологических приемов их переработки.

Наиболее рациональным способом переработки тяжелых нефтяных остатков является их окисление с получением дорожно-строительных материалов, в частности нефтяных битумов.

Совершенствование процесса получения битумов различных марок из тяжелых нефтяных остатков отечественного углеводородного сырья является на сегодняшний день важной задачей. Одним из путей совершенствования процесса получения битумов является применение катализаторов окисления и специально вводимых в систему окислителей-модификаторов.

Модификаторы сырья процесса окисления можно разделить на следующие группы [1]:

1. Модификаторы, проявляющие свойства катализаторов процесса окисления. К таким катализаторам можно отнести различные металлы (Zn, Sn, Al, Fe, Co), соли минеральных и органических кислот или композиции на их основе. Каталитическое действие солей металлов переменной валентности обусловлено образованием свободных радикалов в результате валентных превращений металлов.

2. Модификаторы, воздействующие на структуру компонентов нефтяной дисперсной системы за счет регулирования фазовых переходов и изменения молекулярно-дисперсного состояния исходной нефтяной системы. К таким модификаторам относят вещества, которые по своей структуре или составу близки к компонентам нефтяной системы, например, модификаторы с высоким содержанием ароматических структур (нефтепродукты, смолы) или модификаторы с высоким содержанием углерода (асфальтенодержателе продукты, шламы каменных и бурых углей, отходы шинной промышленности и др.).

Каталитическое окисление тяжелых нефтяных остатков

Имеются различные попытки ускорить процесс окисления тяжелых нефтяных остатков и

придать определенные свойства окисленному битуму с применением окислителей, катализаторов и инициаторов [2-4]. В качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций предложено применять соли соляной кислоты и металлов переменной валентности (железа, меди, олова, титана и др.). В качестве катализаторов алкилирования, дегидратации, крекинга (переносчика протонов) предложены хлориды алюминия, железа, олова, оксид фосфора (V) и т.п., а в качестве инициаторов окисления – пероксиды и др.

Одни катализаторы ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuO , MoO_3 , P_2S_5 , CuCl_2) значительно сокращают продолжительность окисления, другие (P_2O_5 , P_4S_3 , P_4S_7 и др.) оказывают влияние на свойства битумов [5, 6].

При окислении в присутствии хлорида железа (III) увеличивается выход воды и снижается выход летучих, выход целевого продукта возрастает на 3-5%. Добавка хлорида железа более 1 мас.% экономически нецелесообразна; кроме того, значительно повышается (выше нормы) содержание растворимых в воде соединений. Результаты исследований по каталитическому воздействию хлорида железа показали следующее [2, 7]:

- хлорид железа тормозит общее превращение масляных компонентов гудрона и ускоряет превращение смол;

- при любой глубине окисления замедляются реакции термоокислительного крекинга, уплотнения и конденсации в области любой из масляных групп и усиливаются в области любой из групп смол;

- хлорид железа при любой глубине окисления приводит к усиленному переходу молекул всех последующих групп в предыдущие, т.е. к интенсивному образованию менее уплотненных продуктов окисления;

- наиболее реакционноспособным компонентом сырья и наиболее чувствительным к изменению глубины каталитического окисления являются «бензольные» смолы; «спиртобензольные» смолы, являясь достаточно реакционноспособными, в меньшей степени подвержены влиянию хлорида железа;

- в присутствии хлорида железа образуются продукты окисления ароматических компонентов сырья с более короткими алкильными заместителями и с меньшим числом колец.

Окисленные в присутствии хлорида железа битумы обладают более высокими тепло- и морозостойкостью и широким интервалом пластичности, высокой температурой размягчения при одинаковой пенетрации при 25 °C и особенно при 0 °C.

Битумы, полученные окислением с добавкой FeCl_3 , особенно в течение длительного времени

(до температуры размягчения 70-90 °C), являются стабильными продуктами, так как к этому времени основная масса активных соединений железа переходит в устойчивые и химически инертные комплексные соединения. В то же время из-за большого содержания в таких битумах масляного компонента они обладают более высокой пенетрацией и низкой температурой хрупкости по сравнению с битумами обычного окисления.

Другой группой веществ, нашедших промышленное применение в качестве катализаторов процесса окисления битумов, являются оксид фосфора (V), фосфорная кислота и ее соли, а также сернистые и галогенсодержащие соединения фосфора. Эти добавки позволяют получить погодостойкие битумы с высокой пенетрацией и низкой температурой хрупкости [8].

Ортофосфорная кислота наиболее доступна, но по своему действию она уступает пентаоксиду фосфора. На скорость окисления влияет момент введения H_3PO_4 . Введение кислоты через 90 мин после начала окисления скачкообразно увеличивает скорость повышения температуры размягчения (на 2,4 °C в минуту), тогда как при окислении с добавкой FeCl_3 эта скорость составляет 0,7 °C/мин, а без добавки 0,1 °C/мин. Вслед за скачком при введении H_3PO_4 резко снижается скорость повышения температуры размягчения, что связано с образованием вначале фосфорорганических соединений, являющихся ингибиторами процесса окисления.

Изучены влияние температуры, продолжительности окисления, катализаторов ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4), а также добавок нефти месторождения Каражанбас на технологические свойства дорожных вязких битумов, полученных из мазутов Атырауского НПЗ и ШНОС [9]. Использование $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ позволило снизить температуру и продолжительность окисления. В его присутствии (1 мас.%) при 230 °C и продолжительности окисления 2 часа из мазута АНПЗ получен битум с температурой размягчения 46 °C и пенетрацией 290*0,1 мм, а через 4 часа температура его размягчения повысилась до 68 °C при пенетрации 150*0,1 мм. Получение битума марки БНД 200/300 из мазута ШНОС в аналогичных условиях стало возможным только после 4-х часового окисления. Использование ортофосфорной кислоты в качестве катализатора также привело к снижению продолжительности окисления, полученные при этом битумы характеризуются более высокими значениями теплоустойчивости.

Авторами патента [10] предложен катализатор для окисления гудрона, содержащий твердые отходы титаномagneзиевого производства со стадии хлорирования титансодержащего шлака,

и кислородсодержащий компонент мартеновский шлак и/или окалину и/или алюминиевый шлак и/или алюминиевый шлам при следующем содержании компонентов катализатора, мас. %: FeCl_2 – 1,6-10,5; FeCl_3 – 1,2-7,9; AlCl_3 – 0,4-17,7; CaCl_2 – 1,4-12,2; MgCl_2 – 0,3-7,8; NaCl – 0,2-7,2; KCl – 2,1-12,7; C – 1,1-6,8; TiO_2 – 0,6-9,3; FeO – 2,8-64,5; MnO – 0,1-4,1; CaO – 1,2-13,4; MgO – 0,9-9,4; SiO_2 – 0,4-51,2; Al_2O_3 – не более 16,5. Данный катализатор ускорил процесс окисления гудрона в 1,5-6,5 раза, процесс окисления гудрона до различных марок дорожных и строительных битумов прошел за 1,0 ч. Присутствие значительных количеств оксидов кремния, алюминия, железа и титана приводит к развитой поверхности, способствующей интенсификации процесса окисления гудрона. Наличие оксидов магния и кальция привело к тому, что в процессе окисления гудрона не обнаружено выделение хлористого водорода.

Недостаток данного катализатора заключается в том, что повышенное содержание алюминия заметно уменьшает скорость снижения пенетрации, а соотношение железо/алюминий в катализаторе существенно сказывается на скоростях изменения температуры размягчения и пенетрации.

Для интенсификации процесса окисления сырья в битумы на Московском НПЗ был осуществлен монтаж узла подготовки и ввода катализатора на битумной установке колонного типа непрерывного действия. При введении 0,1 мас. % хлорида железа (III) был получен товарный битум высокого качества, производительность установки возросла на 33%, температура размягчения повысилась в 2 раза.

В таблице приведены данные по использованию катализаторов в зарубежных странах на крупнотоннажных непрерывно действующих битумных установках. В США имеется битумная установка с использованием 0,1-3 мас. % оксида фосфора (V) в качестве катализатора. Получаемый битум применяют для специальных целей, например для облицовки оросительных каналов.

Нами показана возможность проведения процесса окисления нефти месторождения Каражанбас и ее мазута, мазутов НПЗ РК при пониженных

температурах (190-230 °C) за короткое время (3-4 ч) в присутствии хлорида железа (III) (1%). В результате окисления Каражанбасской нефти и ее мазута в присутствии FeCl_3 повышается температура размягчения, снижается температура хрупкости и расширяется интервал пластичности продуктов окисления, которые по техническим показателям соответствуют битумам БНД 60/90 и БНД 40/60 [11-12].

Окисление тяжелых нефтяных остатков с добавкой серы

Одним из перспективных направлений использования серы является дорожное строительство – чрезвычайно материалоемкая отрасль строй индустрии. Здесь серу можно применить в качестве модификатора дорожных битумов для придания им улучшенных эксплуатационных характеристик. Известно, что сера, входящая в состав тяжелых остатков перегонки нефти, способствует получению битумов высокого качества, а дополнительная обработка нефтяных остатков серой позволяет получать материалы с новыми свойствами.

Модификация готового дорожного битума элементной серой малоэффективна [13]. Дорожный битум на заводе-изготовителе отпускают потребителю при температуре 160-180 °C. Введение серы в битум при такой температуре приводит к образованию значительных количеств газообразных оксидов серы и сероводорода, требующих специальных методов улавливания и обезвреживания. В связи с этим такой путь модификации неприемлем.

При 118-120 °C (температура плавления серы) объем газовых выбросов незначителен. Однако по причинам технологического и экономического порядка нецелесообразно вначале охлаждать битум до 120 °C, вводить в него серу, а затем вновь греть уже модифицированный битум до регламентной температуры отпуска потребителю – 160 °C, тем более, что при нагревании вновь увеличивается объем выделяющихся газообразных сернистых соединений.

Таблица 1

Использование катализаторов в производстве битумов за рубежом

Фирма	Страна	Мощность установки, тыс. т в год	Катализатор
Esso Oil Company	США	700	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Arco	США	600	$\text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
Texaco	США	560	H_3PO_4
British Petroleum	США	500	$\text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
Shell Netherland Raffinaderic	США	600	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Следует отметить, что битум, осерненный по такой технологии, не обладает существенно лучшими в сравнении с обычным битумом качественными показателями, позволяющими обосновать необходимость его предпочтительного использования в дорожном строительстве. Это, а также наличие специфического запаха, который сохраняется даже в готовом асфальтобетоне, делает применение такого битума для строительства и ремонта дорог весьма проблематичным.

Эффективность процесса осернения становится очевидной, если элементную серу ввести в состав битумного сырья и далее это сырье подвергнуть окислению. Снижение температуры окисления гудрона до 180-200 °С позволяет получать битумы очень высокого качества, с хорошими низкотемпературными характеристиками и высокой адгезией к минеральным материалам, используемым в дорожном строительстве [14]. Полученные осерненные битумы отличаются высокой устойчивостью к процессам окислительного старения. Отмечено, что если при модификации малосернистого сырья (гудрон западносибирской нефти) оптимальным является добавка примерно 5 мас.% серы, для высокосернистого сырья (гудрон арланской нефти) аналогичная добавка должна быть меньше – до 2 мас.% серы. Излишек серы приводит к снижению пластичности битума.

В работах [15-16] исследовалось взаимодействие серы с различными нефтяными остатками (гудрон западносибирской нефти, асфальт пропановой деасфальтизации, висбит). Сера в различном количестве (до 30%) в расплавленном виде вводилась в гудрон и асфальт, затем полученная смесь подвергалась механоактивации ультразвуковым диспергатором (до 30 мин). Проведенные эксперименты показали, что при добавлении серы ее содержание в асфальтенах по сравнению с исходными асфальтенами увеличивается. Добавление менее 10% серы для гудрона и менее 5% для асфальта не оказывает значительного влияния на ее содержание в асфальтенах.

В статье [17] показано, что модификация свойств дорожных битумов вовлечением в гудрон элементной серы с последующей энергетической обработкой сырья способствует смягчению режима окисления (снижению его продолжительности) при получении этих битумов и, кроме того, обеспечивает утилизацию до 5 мас.% серы. Предлагаемое дозированное энергетическое воздействие на серогудроновые композиции с последующим термоокислением обеспечивает производство дорожных битумов по ГОСТ 22245-90. Смешением гудрона смеси западно-сибирских нефтей с 4 мас.% серы с последующим окислением этой смеси в течение 4

ч получается дорожный битум марки БНД 40/60 по ГОСТ 22245-90. Смешением гудрона смеси западно-сибирских нефтей с 5 мас.% серы с последующим окислением этой смеси в течение 3,5 ч получается дорожный битум марки БНД 60/90 по ГОСТ 22245-90.

В работе [18] исследована возможность получения битумов из астраханского газоконденсатного мазута, прошедшего электромагнитную обработку в аппарате вихревого слоя с добавлением серы и без нее, а также из остатка 500°С его вакуумной перегонки – гудрона. Для выяснения влияния модифицирования сырья на скорость окисления до битумов и качество последних были взяты образцы мазутов, обработанных в аппарате вихревого слоя при 180 °С в течение 20 с без серы и добавлением 1, 2 и 3 мас.% серы, а также полученных из них гудронов. Окисление проводилось при 275 °С и расходе воздуха 2,5 л/мин на 1 кг сырья. Время окисления гудронов составило 20 ч. Наибольшая скорость окисления характерна для сырья, полученного вакуумной перегонкой мазута, модифицированного с 2% серы, наименьшая – с 3% серы. Выход битумов из гудронов составил 17,8 мас.%, а из модифицированных мазутов – 54-71 мас.%. Наиболее экономически целесообразным оказалось получение битумов из газоконденсатного мазута, прошедшего электромагнитную обработку в присутствии 1-3 мас.% серы.

Цамаевой П.С. для интенсификации процесса окисления битумов в качестве катализатора была использована газовая сера Астраханского ГПЗ [19]. Использование элементной серы в качестве окислителя показало, что с увеличением продолжительности выдерживания образцов гудрона кавказских нефтей при 180 °С температура размягчения битумов возрастает. Увеличение концентрации серы до 5-10% и продолжительности осернения гудрона приводит к образованию кокса на реакторах, что снижает эффективность процесса. Использование серы в качестве окислителя приводит к увеличению количества смол и асфальтенов в реакционной смеси, последующее взаимодействие которых с серой приводит к образованию углистых образований на стенках реактора. Наиболее значительный эффект наблюдается при окислении этих же образцов в присутствии серы кислородом воздуха.

В работе [20] показано, что при небольших добавках серы (до 10%) битум БНД 60/90 становится более пластичным по сравнению с исходным, а при больших добавках структура битума становится более жесткой. Адгезионно-когезионное взаимодействие исходного битума и исследуемых серобитумных композиций зависит от продолжительности контакта связующего с

минеральным наполнителем. Количество удержанного битума на граните в серобитумной композиции (содержание серы 5-10%) выше, чем у исходного битума. При небольшой продолжительности термостатирования (30 мин) серобитумные композиции проявляют более высокую адгезию на габбродиорите по сравнению с гранитом. Дорожное покрытие на основе серобитумных композиций имело более высокие механические показатели и долговечность по сравнению с традиционными вяжущими.

Авторами статьи [21] показано, что в углеводородной среде при температурах 170-200 °С и атмосферном давлении *n*-алканы в присутствии активаторов способны вступать в реакцию с серой. Подобраны реагенты – $K_2S_2O_8$, $Mn(CH_3COO)_2$ и условия термического воздействия, при которых происходит модификация компонентов нефтяных остатков и количество *n*-алканов в них снижается в 1,5-2 раза. Установлено, что при 190-250 °С в присутствии серы и компонентов торфа идут превращения углеводородов нефтяных остатков, в результате увеличивается в них количество смол и асфальтеноподобных веществ и уменьшается содержание масел.

В США с 1979 г. проводят промышленные испытания серного вяжущего сульфекс (60-70% серы, пластифицированной углеводородами и полимерами) [22]. Сера, пластифицированная углеводородами, может полностью заменить битум в асфальтобетоне. С начала 70-х годов XX века испытывают серобитумные вяжущие, содержание серы в них 25-30%. Их используют в США, Канаде, Франции, Германии, Нидерландах, Дании и других странах. Интерес к ним определяется возможностью сократить расход битума за счет использования недорогой и доступной серы.

Наши исследования показали, что при окислении нефти месторождения Каражанбас с добавкой серы в количестве 5-10 мас.% при температурах 180-210 °С были получены нефтяные битумы с показателями, удовлетворяющие требования на дорожные и строительные марки [23-24]. При окислении мазута ТОО «ПетроКазахстан Ойл Продактс» за 2,5 часа с добавкой 7 и 10 мас.% серы технические параметры продуктов соответствовали стандартным характеристикам марок БН 50/50 и БН 70/30 строительных битумов, а продукт, полученный окислением смеси мазута и 10 мас.% серы за 3 удовлетворяет эксплуатационные требования на марку БНК-90/30 кровельных битумов.

Широкому распространению асфальтобетонных смесей на основе серобитумных вяжущих препятствуют следующие их недостатки: выделение сероводорода и оксидов серы при приготовлении и использовании, коррозия оборудования,

необходимость некоторого изменения традиционной технологии приготовления и использования дорожных смесей.

Окисление тяжелых нефтяных остатков с добавкой резиновой крошки

Одним из направлений утилизации резиновой крошки, получаемой путем измельчения из изношенных шин, является получение с ее использованием резинобитумных вяжущих, которые могут применяться в дорожном строительстве, для изоляционных покрытий и в других направлениях. Использование резиновой крошки в качестве вторичного композиционного сырья в дорожном строительстве частично решает проблему экономии битума, утилизации изношенных резинотехнических изделий и связанные с ней экологические проблемы охраны окружающей среды.

Известно использование мелкодисперсной резиновой крошки как добавки к дорожным битумам. Сущность метода заключается во введении резиновой крошки в жидкий битум и эффективной гомогенизации системы при температурах 150-250 °С [25, 26].

Недостатками метода, которые обуславливают небольшие масштабы его использования, являются необходимость применения мелкодисперсной резиновой крошки, имеющей высокую стоимость, а также сильное влияние на свойства композиции режимов гомогенизации и характеристик исходной крошки. В температурном интервале 150-250 °С идут как процессы набухания и пластификации резины, так и ее частичной деструкции. Соотношение этих процессов и, следовательно, свойства конечного продукта зависят от многих факторов и трудно регулируются.

Известны способы утилизации резиновой крошки с получением битумных материалов, в которых отработанная резина термически деполимеризуется в высококипящих нефтяных продуктах при повышенных температурах до 454 °С, по аналогии с процессом ожигения углей [27]. В патенте термическое растворение резиновой крошки проводится при температурах 100-500 °С в нефтяных остатках с целью получения исходного сырья для процесса коксования.

К недостаткам этих способов относятся необходимость использования высоких температур и получение продукта растворения шин в маслах, который является промежуточным продуктом для получения товарной продукции либо смешением с битумом, либо последующим коксованием.

С целью получения хорошо гомогенизированных, стабильных при хранении битумных материалов используется обработка смесей тяжелых нефтяных остатков и резиновой крошки возду-

хом. В способе [28] получают модифицированный битум обработкой смеси тяжелых нефтяных остатков и резиновой крошки при температурах не выше 252 °С воздухом в течение 2-8 часов. Расход воздуха составляет 45 м³/т смеси·ч, соотношение резиновая крошка: растворитель 1-27:99-63. Может использоваться резиновая крошка крупностью 200-20 меш, т.е. не более 0,83 мм.

Недостатком этого способа является необходимость использования в процессе мелкодисперсной резиновой крошки, полученной из отработанных шин, имеющей высокую стоимость.

Разработан способ утилизации отработанных шин путем термической обработки и обработки воздухом резиновой крошки, полученной измельчением шин, в высококипящих нефтяных остатках [29]. Термическую обработку и обработку воздухом проводят совместно в интервале температур 250-300 °С при соотношении резиновая крошка: нефтяной остаток 10:90-40:60. Процесс также проводят в две стадии: первая стадия – термическая обработка при 280-320 °С, вторая стадия – обработка воздухом при 230-270 °С при соотношении резиновая крошка: нефтяной остаток 10:90-40:60.

В способе приготовления резинобитумного вяжущего для дорожных покрытий [30] резиновый порошок с размером частиц менее 1 мм подвергают термической обработке в смеси с пластификатором (сланцевое или антраценовое масло) сначала при температуре 190-220 °С, затем при 240-260 °С, после чего полученный продукт смешивают с битумом и добавляют структурообразователи (полиэтиленовый воск, серу и др.).

К недостаткам этого способа можно отнести необходимость предварительного измельчения сырья до частиц менее 1 мм, что неосуществимо в случае утилизации шин, содержащих металлический корд и металлические детали. Кроме того, полученная резинобитумная композиция содержит сажу и минеральные компоненты резины, что сокращает область использования полученного продукта.

В 2004 г. ООО «Новый Каучук» выпустило на дорожный рынок универсальный модификатор асфальтобетона «Унирем», основу которого составляет резина из отработанных шин, созданный способом высокотемпературного сдвигового измельчения, разработанный в ИХФ РАН [31, 32]. Одновременное воздействие на кусочки шинной резины интенсивного сжатия, деформирования сдвигом и нагрева приводит к получению активного порошка дискретно девулканизованной резины. В роторных диспергаторах за счет воздействия высокой температуры и значительных сдвиговых усилий происходит

измельчение материала до размеров 0,1-1,5 мм и частичная девулканизация резины. При этом разрушается 15-30% всех межмолекулярных связей, а деструкции самих молекул практически не происходит. Каждая частица такого порошка представляет собой агломерат, состоящий из слабо связанных друг с другом микроблоков или кластеров размером до 5-10 микрон. При введении в горячий битум частицы порошка распадаются на отдельные микроблоки, обеспечивая тем самым улучшение адгезионных свойств битума и стойкость битума к растрескиванию. Модификатор используется для получения резинобитумного вяжущего и его вводят в асфальтобетонные смеси «сухим способом», т.е. на этапе смешения битума с минеральными компонентами асфальта без использования дополнительного оборудования и без изменения температурно-временных режимов приготовления асфальтобетонных смесей.

НПФ «Инфотех», ГП РосдорНИИ и Российской АН разработана технология химического модифицирования нефтяных битумов мелкодисперсной резиновой крошкой и композиционные материалы Битрэк на ее основе [33, 34]. Вяжущие Битрэк готовились путем обработки битума марки БНД 60/90 Московского НПЗ. В качестве модификатора использовалась мелкодисперсная резиновая крошка из отходов РТИ и изношенных автомобильных шин в соотношении 1:1. Количество модификатора в битуме 8-10% по массе. Совмещение битума с резиновой крошкой достигается за счет введения добавок специальных химических веществ, суммарный расход которых не превышает 1-2% от массы битума при введении в него 5-15% резиновой крошки. В качестве химических агентов и инициаторов полимеризации используются неорганические окислители, органические перекиси, координационные соединения металлов с переменной валентностью и синтезированные из доступных химических веществ комплексные соединения переходных металлов, способные катализировать процесс девулканизации частиц резины в объеме вяжущего.

В работе [35] предложена технология приготовления асфальтобетона с резиновой крошкой: в нагретую мешалку загружали заполнитель, минеральный порошок и битум нагретые до требуемой температуры, затем вводили резиновую крошку. Продолжительность перемешивания смеси составляла 3-5 минут. После перемешивания смесь выдерживали в мешалке 60 мин. Повышение температуры перемешивания с 150 до 225 °С и выдерживание резинобитумо-минеральных смесей после перемешивания обеспечивает высокие показатели прочности образцов. Введение в битумо-минеральные композиции рези-

новой крошки привело к увеличению сопротивления на сжатие при высоких температурах испытания, и к весьма существенному (15-25 °С) снижению их температуры растрескивания, что позволило значительно повысить долговечность этих композиций.

В статье [36] изложены методы исследования условий для получения резинобитумных композиций на основе отработанных резиновых изделий. Установлено, что из различных видов пластификаторов для резиновой крошки наилучшим является битумное сырье, имеющее сходный с битумом состав, в котором присутствуют масляные фракции ароматической и насыщенной природы, улучшающие набухание резиновой крошки любой природы. Оптимальными условиями введения резиновой крошки в битум оказались: температура совмещения 220 °С, соотношение резиновой крошки и пластификатора 1:4, содержание резиновой крошки в резинобитумных композициях от 7 до 15%.

Проведенные авторами статьи [37] исследования показали, что технологические параметры растворения резиновой крошки зависят от ее размера. Для резиновой крошки размером менее 1 мм рекомендуется температура растворения 185-195 °С и время растворения 1,0-1,5 ч. Обусловлено это тем, что с повышением температуры высокомолекулярные компоненты битума стеклются, а в резиновой крошке преобладают деструктивные процессы, что выражается либо в значительном повышении температуры размягчения и температуры хрупкости (пластификатор выгорает), либо в значительном снижении температуры размягчения и температуры хрупкости (резиновая крошка полностью распадается с образованием низкомолекулярных углеводородных соединений, снижающих вязкость получаемого вяжущего).

Авторами статей [38, 39] экспериментально доказано, что оптимальное содержание резиновой крошки в резинобитумном вяжущем составляет от 19 до 22%. Резиновая крошка размером 1-3 мм оказалась приемлемой для получения резино-битумного вяжущего, имеющего значительно лучшие физико-химические характеристики, чем у исходного битума.

В статье [40] приведены результаты исследования свойств битума при совместном его модифицировании резиновым порошком и серой. Показано влияние содержания серы, времени и температуры процесса модификации на свойства получаемого резинобитумного вяжущего.

Изобретение [41] относится к получению битумнорезиновых композиций для гидроизоляционных и антикоррозионных материалов и асфальтовых смесей. Битумнорезиновая ком-

позиция содержит битум, резиновую крошку и девулканизирующий агент. При этом в качестве девулканизирующего агента используют наноразмерный кремнезоль. Соотношение компонентов следующее (м.ч.): битум – 100, резиновая крошка – 15-20, наноразмерный кремнезоль – 0,05-0,15. Битумнорезиновую композицию получают путем перемешивания исходных компонентов в герметичном реакторе при температуре 180-230 °С в течение 80-120 мин.

В работе [42] установлено, что качественные резинобитумные вяжущие для асфальтобетонных дорожных покрытий могут быть получены в одну стадию методом каталитического термолиза мазута в смеси с резиновой крошкой изношенных автомобильных покрышек в присутствии синтетических или природных цеолитов или горючего сланца, которые кроме катализации процесса адсорбируют кокс. Минеральная часть горючего сланца и порошок цеолита с адсорбированным коксом и образовавшейся при разложении резины сажей являются тонкодисперсным модификатором дорожных битумов. Каталитический термолиз мазута с добавкой до 30-40% резиновой крошки идет в сравнительно мягких условиях (температура 350-375 °С, времени изотермической выдержки 10-30 мин) в присутствии 1-3% цеолита или горючего сланца. Выход высококачественного резинобитумного вяжущего с содержанием 18-20% минерального и органического модификаторов может достигать 50-60 мас.% от использованного сырья.

Нами также приготовлены резинобитумные вяжущие, модифицированием нефтяного битума БНД 60/90 добавкой резиновой крошки размерами частиц менее 0,6 мм и 0,6-1,0 мм которые по основным физико-механическим характеристикам соответствуют техническим условиям на марки РБВ 90/130, РБВ 130/200 [43-44]. Приготовлены асфальтобетонные смеси с резинобитумными вяжущими на основе дорожного битума марки БНД 60/90 с добавкой резиновой крошки и отработанного масла в определенном соотношении и количестве. Определены оптимальные параметры процесса приготовления асфальтобетонных смесей с резинобитумными вяжущими: соотношение резиновой крошки и отработанного масла 1:1 или 3:2; количество добавляемой резино-битумной смеси 20%. По физико-механическим показателям асфальтобетонные смеси с резинобитумными вяжущими в количестве 20% и соотношением резиновой крошки размером частиц 0,6-1,0 мм и отработанного масла 1:1 соответствуют плотным асфальтобетонам марки 3. Проведено опытно-промышленное испытание асфальтобетонной смеси с добавкой резиновой крошки в количестве 10 мас. % и укладка экспе-

риментального дорожного полотна на опытном участке.

Заключение

Таким образом, из литературных и собственных экспериментальных данных следует, что найдены эффективно действующие добавки, традиционно именуемых катализаторами, хотя наличие каталитических явлений строго не доказано. Тем не менее, они позволяют ускорить процесс окисления гудронов и получить высококачественные битумы. Успешное теоретическое обоснование химического действия добавок позволит еще более эффективно получать высококачественные битумы различных марок.

Использование катализаторов и модификаторов в производстве битумов из тяжелых нефтяных остатков на базе углеводородного сырья Республики Казахстан должно быть приемлемой и для отечественных заводов, чтобы удовлетворить собственные потребности в этих материалах.

Литература

- [1]. Шрубок А.О., Грушова Е.И. Особенности жидкофазного окисления нефтяного гудрона в присутствии модификаторов // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 5. – С. 545-550.
- [2]. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1989. – 148 с.
- [3]. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. – М: Химия, 1983. – 192 с.
- [4]. Розенталь Д.А. Нефтяные окисленные битумы. – Л.: Изд-во ЛТИ, 1973. – 47 с.
- [5]. Quddus M.A. Catalytic oxidation of asphalt / Thesis submitted for the fulfillment of the degree of PhD. – Karachi, 1992. – 244 p.
- [6]. Vasilievici G., Beica V., Bombos D., Bombos M., Zaharia E. The influence of catalysts addition on blown bitumens characteristics // Rev. Chim (Bucharest). – 2011. – V. 62. – No. 6. – P. 672-675.
- [7]. Кудрявцева И.Н., Розенталь Д.А., Проскуряков В.А. Исследование влияния хлористого железа на процесс окисления битумов и составляющих их компонентов // Журнал прикладной химии. – 1971. – Т. 44, № 10. – С. 2229-2235.
- [8]. Shulga O., Maldonado R., Lewandowski L., Romagosa. Application of polyphosphoric for HMA modification. US and European experience // 5th Eurasphalt & Eurobitume Congress. – Istanbul. – 13-15th June 2012. – A5EE-140.
- [9]. Батырбаев А.Т., Родивилов С.М., Мырзахметов Б.А., Томилов А.Г., Мансуров З.А. Влияние природы сырья на технологические свойства дорожных битумов // Материалы III Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия». – Алматы, 2004. – С. 210-211.
- [10]. Патент РФ № 2098178. Катализатор для окисления гудрона и способ его получения / Камалов Г.Л., Гавсевич Ю.В., Дац З.М. и др. Опубл. 10.12.1997.
- [11]. Онгарбаев Е.К., Досжанов Е.О., Мансуров З.А. Переработка тяжелого углеводородного сырья и отходов: монография. – Алматы: Қазақуниверситеті, 2017. – 498 с.
- [12]. Онгарбаев Е.К. Окисление Каражанбасской нефти и ее мазута с добавкой хлорида железа (III) // Известия НАН РК. Серия хим. – 2010. – № 1. – С. 80-83.
- [13]. Кутыин Ю.А., Теляшев Э.Г., Везиров Р.Р., Викторова Г.Н. Об использовании элементарной серы в производстве дорожных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия. Сб. научн. трудов ИПНХП. – Уфа, 2001. – Вып. XXXIII. – С. 40-42.
- [14]. Petrossi U., Bocca P.L., Pacor P. Reactions and technological properties of sulfur-treated asphalt // Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop. – 1972. – V. 11, № 2. – P. 214-219.
- [15]. Telyashev I.R., Obukhova S.A., Vezirov R.R. Telyashev E.G. Interaction Between Oil Dispersed System and Elemental Sulfur / Proceedings of International Conference on Multiphase Systems. – Ufa, 2000. – P. 475-478.
- [16]. Теляшев И.Р., Обухова С.А., Везиров Р.Р., Теляшев Э.Г. Оптимизация процесса внедрения элементарной серы в асфальтобетонные структуры тяжелых нефтяных остатков // Башкирский химический журнал. – 2000. – Т. 7. – № 5. – С. 62-63.
- [17]. Гуреев А.А., Ларина Н.М., Аби-Фадель Ю., Федоров А.А. Модификация свойств дорожных битумов обработкой гудрона серой // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 5. – С. 32-34.
- [18]. Страхова Н.А., Павлюковская О.Ю. Мазут астраханского газоконденсата как битумное сырье // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 5. – С. 30-31.
- [19]. Цамаева П.С. Получение нефтяных битумов с улучшенными эксплуатационными характеристиками: автореф. канд. техн. наук. – Астрахань, 2006. – 21 с.
- [20]. Сыроежко А.М., Бегак О.Ю., Федоров В.В., Гусарова Е.Н. Модификация дорожных битумов добавками серы // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 6. – № 3. – С. 506-511.
- [21]. Хулан Б., Бембель В.М., Головкин А.К., Ширчин Б. О возможности модификации н-алканов тяжелых остатков парафинистых нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 1. – С. 23-27.
- [22]. Зайцева С.А., Ямаева М.Ш. Производство нефтяного битума за рубежом // Химия и технология топлив и масел. – 1987. – № 6. – С. 40-44.
- [23]. Tileuberdi Y., Akkazyn Y.A., Ongarbayev Y.K., Imanbayev Y.I., Mansurov Z.A. Production of petroleum bitumen by oxidation of heavy oil residue with sulfur // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 323, Issue 1.
- [24]. Ongarbayev E. Production of Asphalts with Sulfur //

- Eurasian Chemico-Technological Journal, 2006. – Vol. 8, № 1-3. – P. 145-151.
- [25]. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. – М.: Химия, – 1990. – С. 119.
- [26]. Патент РФ № 2164927. Битумно-резиновая композиция и способ ее получения / Розенберг Б.А., Эстрин Я.И., Эстрина. Оpubл. 10.04.2001.
- [27]. Patent of US 4211576A Pitch and asphalt compositions / T-Y. Yan. Published 7.08.1980.
- [28]. Patent WO1995020623A1. Process for producing rubber modified rubber cement / T.P. Flanigan. Published 03.08.1995.
- [29]. Патент РФ № 2286998. Способ утилизации отработанных шин / Андрейков Е.И., Амосова И.С., Чупахин О.Н. Оpubл. 24.12.2004.
- [30]. А.с. СССР № 1289872. Способ приготовления резинобитумного вяжущего / Орехов И.А., Сергеева Н.М., Жайлович И.Л., Тумащук П.И. Оpubл. 15.02.1987. Бюл. № 6.
- [31]. Никольский В.Г., Красоткина И.А. Модификатор нового поколения // Автомобильные дороги. – 2009. – С. 120-123.
- [32]. Охапкин И., Лернер М. Удар резиной по бездорожью // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – №1-2. – С. 17-18.
- [33]. Смирнов Н. Новая жизнь «выжатых» битумов // Дороги России XXI века. – 2002. – № 6. – С. 70-78.
- [34]. Смирнов Н.В. Обзор проведенной работы по применению битумно-резиновых композиционных вяжущих материалов БИТРЭК в дорожном строительстве. – М., 2004. – 60 с.
- [35]. Суранкулов Ш.Ж. Резиновая крошка в асфальтобетонных композициях // Вестник КазНТУ. – 2010. – № 1. – С. 54-57.
- [36]. Шунин Д.Г., Филиппова А.Г., Охотина Н.А. и др. Возможности получения и использования резинобитумных композиций // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. - Вып. 6. – С. 1038-1041.
- [37]. Шаббаев С.Н., Иванов С.А., Вахьянов Е.М. Оценка технологических параметров растворения резиновой крошки при получении резинобитумного вяжущего // Вестник КузГТУ. – 2013. – № 2. – С. 106-107.
- [38]. Шаббаев С.Н., Иванов С.А. Оценка рационального содержания резиновой крошки при производстве композиционного резинобитумного вяжущего // Молодой ученый. – 2014. – № 5 (64). – С. 113-115.
- [39]. Шаббаев С.Н., Иванов С.А., Вахьянов Е.М. Влияние размера резиновой крошки на технологические параметры получения резинобитумного вяжущего // Молодой ученый. – 2013. – № 2 (49). – С. 75-77.
- [40]. Никонова О.Н. Исследование свойств битума при его совместном модифицировании резиновым порошком и серой // Дороги и мосты. – 2011. – № 25. – С. 225-232.
- [41]. Патент РФ № 2462489. Наномодифицированная битумно-резиновая композиция и способ ее получения // Аюпов Д.А., Хозин В.Г., Мурафа А.В., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А. Оpubл. 16.11.2010.
- [42]. Нефедов Б.К., Горлова Е.Е., Горлов Е.Г. Получение резинобитумных вяжущих для асфальтобетонных дорожных покрытий термokatалитической переработкой нефтяных остатков в смеси с резиновой крошкой в присутствии цеолитов и органоминеральных активаторов // Катализ в промышленности. – 2014. – Т. 1, № 2. – С. 121-127.
- [43]. Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye.K., Behrendt F., Mansurov Z.A. Nanostructure of Bitumen Produced from Heavy Oil: monograph. – Almaty: Qazaq University, 2017. – 164 p.
- [44]. Онгарбаев Е.К., Тилеуберди Е., Мансуров З.А. Получение и исследование резинобитумных вяжущих, содержащих отработанное масло // Технологии нефти и газа. – 2013. – № 1. – С. 41-43.

Мұнайдың ауыр қалдықтарын катализаторлар мен түрлендіргіштер қатысында тотықтыру

Е.К. Оңғарбаев^{1,2}, А.Б. Жамболова¹, Е. Тілеуберді^{1,2},
Е.И. Иманбаев³, Е.Ә. Аққазин¹, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²«Жану проблемалары институты» РМК, Алматы, Қазақстан

³Ш.Есенов атындағы Каспий мемлекеттік технология және инжиниринг университеті, Ақтау, Қазақстан

Аңдатпа

Мақалада мұнайдың ауыр қалдықтарын катализаторлар мен түрлендіргіштер қатысында сұйық фазада тотықтыру әдістеріне шолу жасалды. Мұнай қалдықтарын катализдік тотықтыру, күкірт және резина үгіндісін қосып, битум алу әдістеріне назар аударылды. Әзірленген және ұсынылған тәсілдердің артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілді. Мұнай шикізатының табиғатына және өңдеу шарттарына байланысты катализатор мен түрлендіргішті таңдау қажеттігі айтылды.

Түйіндік сөздер: тотықтыру, мұнайдың ауыр қалдықтары, битум, катализаторлар, түрлендіргіштер, күкірт, резина үгіндісі.

Oxidation of heavy oil residues in the presence of catalysts and modifiers

Y.K. Ongarbayev^{1,2}, A.B. Zhambolova^{1,2}, Y. Tileuberdi^{1,2},
Y.I. Imanbayev³, E.A. Akkazin¹, Z.A. Mansurov^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

³Yessenov University, Aktau, Kazakhstan

Abstract

The article reviews the methods of liquid-phase oxidation of heavy oil residues in the presence of catalysts and modifiers. The main attention is paid to the methods of catalytic oxidation of oil residues, obtaining bitumens with the addition of sulfur and rubber crumb. The advantages and disadvantages of the developed and proposed methods are shown. There is a need to choose a catalyst and modifier, depending on the nature of the crude oil and the processing conditions.

Keywords: oxidation, heavy oil residues, bitumen, catalysts, modifiers, sulfur, crumb rubber.