

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

Исследовано влияние гидродинамической кавитации на биологические объекты. Рассмотрена перспективность использования кавитации как самостоятельной технологической стадии для инактивации микроорганизмов и как стадии предварительной обработки цианобактерий с целью увеличения поверхности массообмена для последующих технологий. Установлена эффективность использования предварительной обработки биомассы цианобактерий в поле гидродинамической кавитации для получения из них в последующем липидов (сырья для производства биодизеля) и биогаза.

Ключевые слова: гидродинамическая кавитация, биомасса цианобактерий, биогаз, липиды, биологические объекты, инактивация микроорганизмов.

Мальований Мирослав Степанович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри екології та збалансованого природокористування, Національний університет «Львівська політехніка», Україна, e-mail: mmal@lp.edu.ua.

Никифоров Володимир Валентинович, доктор біологічних наук, професор, перший проректор, Кременчуцький національний університет ім. Михайла Остроградського, Україна.

Синельников Олександр Дмитрович, старший викладач циклу організації служби та цивільного захисту, Вище професійне училище Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, Вінниця, Україна.

Харламова Олена Володимирівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра екологічної безпеки та організації природокористування, Кременчуцький національний університет ім. Михайла Остроградського, Україна.

Бунько Василь Ярославович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра енергетики і автоматики, ВП НУБіП України «Бережанський агротехнічний інститут», Бережани, Тернопільська обл., Україна.

жанський агротехнічний інститут», Бережани, Тернопільська обл., Україна.

Мальований Мирослав Степанович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри екології та збалансованого природопольовання, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Никифоров Володимир Валентинович, доктор біологічних наук, професор, перший проректор, Кременчуцький національний університет ім. Михайла Остроградського, Україна.

Синельников Олександр Дмитрович, старший преподаватель цикла организации службы и гражданской защиты, Высшее профессиональное училище Львовского государственного университета безопасности жизнедеятельности, Винница, Украина.

Харламова Елена Владимировна, кандидат технических наук, доцент, кафедра экологической безопасности и организации природопольовання, Кременчуцкий национальный университет им. Михаила Остроградского, Украина.

Бунько Василий Ярославович, кандидат технических наук, доцент, кафедра энергетики и автоматики, ВП НУБіП України «Бережанський агротехнічний інститут», Бережани, Тернопільська обл., Україна.

Malovanuy Myroslav, Lviv Polytechnic National University, Ukraine, e-mail: mmal@lp.edu.ua.

Nykyforov Volodymyr, Kremenchug Mykhailo Ostrohradskiy National University, Ukraine.

Synelnikov Oleksandr, Higher Vocational School of Lviv State University of Life Safety, Vinnitsa, Ukraine.

Kharlamova Olena, Kremenchug Mykhailo Ostrohradskiy National University, Ukraine.

Bunko Vasyly, Branch of National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine «Berezhansk Agrotechnical Institute», Berezhany, Ternopil region, Ukraine

УДК 665.637.8

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.51054

**Гринишин О. Б.,
Хлібишин Ю. Я.,
Нагурський О. А.,
Нагурський А. О.**

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ БІТУМІВ З ЗАЛИШКІВ ПЕРЕРОБКИ ВАЖКИХ НАФТ

Розглянуто основні методи одержання дорожніх бітумів з залишків переробки важких нафт на прикладі залишку орховицької нафти. Описано основні закономірності процесу окиснення цього залишку, а також одержання бітумів з використанням важкої смоли піролізу та нейтралізованого кислого гудрону. Вивчено модифікування бітуму, одержаного з залишку орховицької нафти, латексами та гумовою крихтою.

Ключові слова: бітум, важка нафта, окиснення, модифікування, гудрон, гума крихта.

1. Вступ

Світові ресурси традиційних легких та середніх нафт невинно зменшуються. Тому важкі нафти сьогодні є одним з найважливіших перспективних джерел вуглеводневої сировини для нафтопереробних заводів. Залишки переробки таких нафт можуть бути використані як сировина для деструктивних процесів з метою одержання моторних палив та інших нафтопродуктів. Однак, враховуючи склад та властивості цих залишків, найбільш оптимальним напрямком їхньої переробки, на думку авторів статті, є бітумне виробництво. У переважній більшості випадків залишки переробки важких нафт не можуть бути використані як залишковий (дистиляційний)

бітум, оскільки не відповідають вимогам нормативних документів до товарної продукції. Для одержання високоякісних дорожніх бітумів з такої сировини необхідно застосовувати методи окиснення, компаундування або модифікування. Враховуючи достатньо великі світові запаси важких нафт та необхідність підвищення якості сучасних бітумних матеріалів, проблема одержання високоякісних дорожніх бітумів з залишків переробки важких нафт є актуальною і потребує вирішення.

2. Аналіз досліджень і публікацій

Для одержання бітумів з залишків переробки важких високосірчистих нафт можна використовувати процес де-

асфальтизації, який проводять при температурі 50–85 °С та тиску 3,7–4,5 МПа [1, 2]. Недоліком цього методу є низька пластичність бітуму. Методом глибоковакуумної перегонки важких нафт [3] здебільшого також не вдається отримати товарний дорожній бітум через незадовільне співвідношення температури розм'якшення і пенетрації. Ще одним методом є окиснювальний термолиз [4], що дає змогу отримувати основу для нафтових в'язучих. Суттєвим недоліком цього методу є одержання дистильованих продуктів низької якості.

У світовій практиці для покращення властивостей нафтових бітумів використовують різноманітні модифікатори, з яких найбільш розповсюдженими є полімери, зокрема поліетилен, поліпропілен, кополімери типу стирол-бутадієн-стирол, латекси тощо [5–12]. Однак модифікування цими речовинами бітумів, одержаних при переробці важких нафт вивчено недостатньо.

3. Об'єкт, мета та задачі дослідження

Об'єкт дослідження — бітуми, одержані з залишків переробки важких нафт.

Метою даної роботи було вивчення процесу одержання високоякісних дорожніх бітумів з залишків переробки важких нафт з використанням загальновідомих технологічних методів і методів модифікування побічними нафтопродуктами, відходами та полімерними речовинами.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Вивчити основні закономірності процесу одержання окиснених нафтових бітумів з залишків переробки важких нафт.

2. Вивчити основні закономірності процесу одержання бітумів з залишків переробки важких нафт в присутності побічних продуктів і відходів нафтопереробки.

3. Провести модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки важких нафт, латексами та гумовою крихтою.

4. Здійснити вибір оптимального модифікатора та умов процесу для одержання нафтових бітумів з залишків переробки важких нафт.

4. Дослідження методів одержання бітумів

У Львівській області добувають орховицьку нафту [13]. Це важка високосірчиста нафта з вмістом сірки понад 6,0 % мас. та сумарним вмістом асфальто-смолистих речовин понад 33,0 % мас. Залишок переробки цієї нафти (гудрон) авторами статті використано як сировину для одержання бітумів. Характеристика залишку наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика гудрону орховицької нафти як сировини для виробництва бітумів

Показник	Величина
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	106
Температура розм'якшення, °С	37
Дуктильність при 25 °С, см	>100
Температура крихкості, °С	-17

Залишок переробки орховицької нафти не відповідає вимогам до товарних дорожніх бітумів, тому використовувати його як залишковий (дистильований)

бітум неможливо. Для покращення властивостей бітуму, отриманого з залишку переробки орховицької нафти вивчали процес окиснення і модифікування.

Модифікування бітумів здійснювали двома методами:

— введенням модифікатора у сировину (гудрон) для одержання бітуму та окиснення цієї суміші (метод сумісного окиснення);

— введенням модифікатора у бітум, отриманий окисненням гудрону (метод компаундування).

Окиснення залишку переробки орховицької нафти з метою одержання бітумів вивчали в інтервалі температур 230–270 °С при об'ємній швидкості подачі повітря 2,0–3,0 хв⁻¹ упродовж 3–12 год. Зміна групового складу бітуму залежно від тривалості окиснення показана на рис. 1, а спричинені цим зміни властивостей бітуму — в табл. 2.

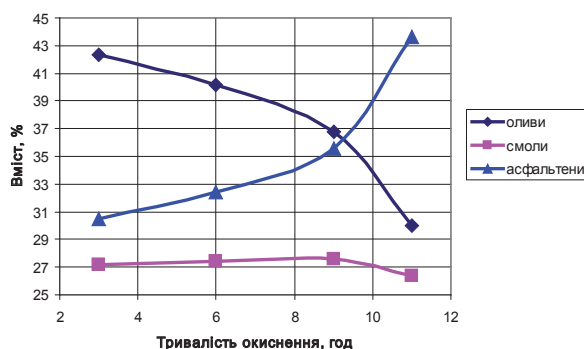


Рис. 1. Залежність групового складу бітуму від тривалості окиснення

Таблиця 2

Вплив тривалості окиснення на властивості бітуму

Показник	Тривалість окиснення, год				
	0	3	6	9	12
Температура розм'якшення, °С	37	42	50	56	61
Дуктильність при 25 °С, см	>100	>100	>100	>100	>100
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	106	73	39	32	24
Зчеплення зі склом, %	28	34	39	46	54

Примітка: температура — 250 °С; об'ємна швидкість подачі повітря — 2,5 хв⁻¹

Встановлено, що вміст оливних компонентів у бітумі при збільшенні тривалості окиснення знижується, а вміст асфальтенів — підвищується. Вміст смол досягає максимального значення при тривалості окиснення близько 9 год. Однак, загальноприйнятий метод прямого окиснення залишку не дав позитивних результатів, оскільки не вдалося забезпечити потрібного співвідношення температури розм'якшення і пенетрації бітуму (табл. 2). З огляду на це вивчали окиснення залишку переробки орховицької нафти в присутності побічних продуктів і відходів нафтопереробки, зокрема важкої смоли піролізу (ВСП) і нейтралізованого кислого гудрону.

Дослідженнями встановлено, що при використанні 11–13 % мас. важкої смоли піролізу як компонента сировини для окиснення разом з залишком орховицької нафти можна одержати дорожній бітум марки БНД-60/90 згідно з ДСТУ 4044-2001 (табл. 3).

При використанні нейтралізованого кислого гудрону (НКГ) як компоненту бітуму його в невеликих кількостях вводили в бітум, отриманий окисненням залишку орховицької нафти при 250 °С протягом 6 год. при

подачі повітря $2,5 \text{ хв}^{-1}$. Встановлено, що якість бітуму при цьому погіршується (табл. 4), зокрема знижується температура розм'якшення, дуктильність, а також підвищується пенетрація. Однак, враховуючи важливість екологічної проблеми, незначну кількість нейтралізованого кислого гудрону (1–3 % мас.) можна вводити в товарні бітуми тільки в тому випадку, коли має місце запас по основних показниках якості.

Таблиця 3

Характеристика бітумів, отриманих сумісним окисненням залишку орховицької нафти і важкої смоли піролізу

Показник	Вміст ВСП в сировині, % мас.		
	5,0	10,0	15,0
Температура розм'якшення, °С	52	50	45
Дуктильність при 25 °С, см	>100	85	48
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	38	57	84
Зчеплення зі склом, %	44	39	35

Примітки: температура окиснення — 250 °С, тривалість окиснення — 6 год., об'ємна швидкість подачі повітря — $2,5 \text{ хв}^{-1}$

Таблиця 4

Характеристика бітуму, отриманого з застосуванням нейтралізованого кислого гудрону

Показник	Вміст НКГ в бітумі, % мас.				
	0	3	5	10	15
Температура розм'якшення, °С	50	48	45	41	36
Дуктильність при 25 °С, см	>100	>100	>100	96	89
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	39	42	46	54	61

Вивчено процес модифікування бітуму на основі залишку орховицької нафти полімерами (нафтополімерними смолами і поліетиленом). Встановлено, що використання таких модифікаторів дає змогу на 8–13 °С підвищити температуру розм'якшення і на $21-76 \times 0,1$ мм зменшити пенетрацію. Однак, при цьому також не вдається забезпечити потрібного співвідношення цих показників [14].

Вивчено процес модифікування залишкового бітуму орховицької нафти полімерними латексами Butonal NS 198 і Butonal NS 104. Цей тип модифікаторів часто використовується в промисловій практиці для підвищення еластичності бітумів (табл. 5).

Таблиця 5

Залежність властивостей модифікованого бітуму від кількості латексу Butonal NS 198 і тривалості модифікування

Тривалість модифікування, год.	Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм при вмісті Butonal NS 198		Температура розм'якшення, °С при вмісті Butonal NS 198		Еластичність, % при вмісті Butonal NS 198	
	2 % мас.	4 % мас.	2 % мас.	4 % мас.	2 % мас.	4 % мас.
	0	106	106	37	37	31
1	101	96	44	45	65	73
2	97	90	47	49	71	75
4	89	83	48	52	72	76
6	77	74	49	54	73	77

Дослідженнями встановлено, що при введенні в залишок орховицької нафти 2–3 % мас. полімерних латексів Butonal NS 104 або Butonal NS 198 з подальшим перемішуванням за температури 180 °С упродовж 2–6 год. можна одержати бітум, який відповідає вимогам до

марки БНД-60/90 згідно з ДСТУ 4044-2001. Отже, полімерні латекси серії Butonal можна використовувати не тільки для підвищення еластичності бітуму, а й для забезпечення потрібного співвідношення температури розм'якшення та пенетрації.

Важливим етапом роботи було вивчення процесу модифікування залишкового бітуму, отриманого з орховицької нафти, гумовою крихтою (ГК), одержаною при подрібненні автомобільних шин. Дослідження впливу гранулометричного складу гумової крихти та її процентного вмісту в масі бітуму показало (табл. 6), що збільшення вмісту ГК в бітумі призводить до зростання в'язкісних показників гумово-бітумного в'язучого. Встановлено, що найкраще впливає на зміну основних властивостей одержаного бітуму додавання гумової крихти розміром 2 мм.

Використання методу модифікування бітумів гумовою крихтою також дає змогу частково вирішити важливу екологічну проблему — утилізації відпрацьованих автомобільних шин та інших гумово-технічних виробів, які негативно впливають на навколишнє середовище [15].

Таблиця 6

Характеристика залишкового бітуму орховицької нафти модифікованого гумовою крихтою

Показник	Вміст гумової крихти (фр. 2 мм)				Вміст гумової крихти (фр. 4 мм)		
	0	5	15	20	5	15	20
	Температура розм'якшення, °С	37	41	44	47	39	42
Дуктильність при 25 °С, см	>100	>100	45	31	>100	93	67
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	106	80	52	40	85	61	50

Примітка: тривалість модифікування — 1 год., температура — 160 °С

5. Обговорення результатів дослідження методів одержання бітумів

Проведені дослідження показали, що процес одержання дорожніх бітумів з залишків переробки важких нафт суттєво відрізняється від одержання бітумів з залишків класичних легких та середніх нафт. Зокрема процесом окиснення, що є основним промисловим процесом бітумного виробництва, одержати товарний дорожній бітум не вдається. Це пов'язано з специфічним груповим складом бітумів, одержаних з залишків переробки важких нафт, зокрема підвищеним вмістом в них смол і асфальтенів (рис. 1). Результати вивчення процесу сумісного окиснення залишку переробки важких нафт з важкою смолою піролізу навпаки є кращими, ніж з застосуванням класичних нафтових гудронів, оскільки з ВСП вдалося одержати дорожній бітум, який відповідає вимогам стандартів. Використання НКГ в процесі виробництва бітумів веде до погіршення експлуатаційних властивостей останніх, однак цей метод дає змогу утилізувати кислий гудрон, який є шкідливим відходом нафтопереробки.

В процесі вивчення процесу модифікування залишкового бітуму, одержаного з важкої орховицької нафти, латексами Butonal встановлено, що останні можуть використовуватися не тільки для збільшення еластичності бітумів, але і для забезпечення потрібного співвідношення основних показників бітуму: температури розм'якшення і пенетрації. Важливим результатом роботи є встановлення принципової можливості використання гумової крихти для модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки

парафіністих нафт. Це дає змогу не тільки підвищити якість бітумів, але і частково вирішити важливу екологічну проблему — утилізації зношених автомобільних шин.

Проведені дослідження є логічним продовженням науково-дослідних робіт, що проводяться на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу НУ «Львівська політехніка». Вони будуть продовжуватися і надалі в напрямку пошуку нових модифікаторів нафтових бітумів. Результати досліджень, описані в статті, можуть бути використані для оптимізації процесів виробництва нафтових бітумів як на великих нафтопереробних заводах (НПЗ), так і на міні-НПЗ та підприємствах з виробництва бітумних в'язучих та асфальтобетонів для дорожнього будівництва.

6. Висновки

В результаті проведених досліджень:

1. Встановлено, що методом прямого окиснення гудрону важкої нафти орховицького родовища неможливо одержати товарний дорожній бітум, оскільки не вдалося досягнути необхідного співвідношення пенетрації і температури розм'якшення.

2. Встановлено, що метод сумісного окиснення залишку орховицької нафти і 11–13 % мас. важкої смоли піролізу за температури 250 °С, об'ємній швидкості подачі повітря 2,5 год⁻¹ упродовж 6 год. дає змогу отримати дорожній бітум марки БНД-60/90 згідно з ДСТУ 4044-2001.

3. Встановлено, що введенням в залишковий бітум орховицької нафти 2–3 % мас. полімерних латексів Butonal NS 104 або Butonal NS 198 з подальшим перемішуванням за температури 180 °С упродовж 2–6 год. можна отримати бітум, який відповідає вимогам до марки БНД-60/90.

4. Показано доцільність використання гумової крихти, одержаної подрібненням зношених автомобільних шин, для покращення властивостей залишкового бітуму орховицької нафти.

Література

- Хайрудинов, И. Р. Процесс сольвентной деасфальтизации — перспективная основа для достижения высокой глубины переработки нефти [Текст] / И. Р. Хайрудинов, Ф. М. Султанов // Мир нефтепродуктов. — 2011. — № 3. — С. 17–19.
- Султанов, Ф. М. Новый процесс деасфальтизации нефтяных остатков [Текст] / Ф. М. Султанов, И. Р. Хайрудинов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2011. — № 10. — С. 8–13.
- Рябов, В. Г. Получение качественных дорожных битумов с использованием высоковязких гудронов [Текст] / В. Г. Рябов, А. С. Ширкунов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — № 8. — С. 26–31.
- Табаров, С. Л. Тяжелые нефти Республики Таджикистан и возможные пути их переработки [Текст] / С. Л. Табаров, С. С. Савдрахмонов // Наука и технология углеводородов. — 2003. — № 2. — С. 7–14.
- Леоненко, В. В. Некоторые аспекты модификации битумов полимерными материалами [Текст] / В. В. Леоненко, Г. А. Сафонов // Химия и технология топлив и масел. — 2001. — № 5. — С. 43–45.
- Золотарев, В. А. Свойства битумов, модифицированных полимерами типа СБС [Текст] / В. А. Золотарев // Автошляховик України. — 2003. — № 5. — С. 25–27.
- Кіщинський, С. В. Дослідження впливу термоеластопластів на властивості бітумів [Текст] / С. В. Кіщинський // Автошляховик України. — 2003. — № 6. — С. 28–30.
- Шевченко, В. П. Властивості асфальтобетонів на основі бітумів, модифікованих полімерами [Текст] / В. П. Шевченко, С. М. Романенко, О. Є. Ребенок та ін. // Автошляховик України. — 2003. — № 1. — С. 27–28.
- Grynyshyn, O. Production of bitumen modified by petroleum resins on the basis of tars of Ukrainian oils [Text] / O. Grynyshyn,

O. Astakhova, T. Chervinsky // Chemistry & Chemical Technology. — 2010. — Vol. 4, № 3. — P. 241–246.

- Garsia-Morales, M. Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen [Text] / M. Garsia-Morales, P. Partal, F. J. Navarro, C. Gallegos // Fuel. — 2006. — Vol. 85, № 7–8. — P. 936–943. doi:10.1016/j.fuel.2005.09.015
- Sun, D. Investigation and Improvement of Storage Stability of SBS Modified Asphalt [Text] / D. Sun, W. Lu // Petroleum Science and Technology. — 2003. — Vol. 21, № 5–6. — P. 901–910. doi:10.1081/lft-120017456
- Проник, Ю. Д. Полімерні модифікатори органічних в'язучих серії Butonal у дорожньому будівництві [Текст] / Ю. Д. Проник, В. К. Вирожемський, С. В. Кіщинський // Автошляховик України. — 2004. — № 1. — С. 41–42.
- Павлюх, Й. С. Нафтові поклади Орховицького родовища у контексті загальної нафтоносності Зовнішньої зони Передкарпатського прогину [Текст] / Й. С. Павлюх, О. Й. Павлюх // Нафтова і газова промисловість. — 2005. — № 3. — С. 15–19.
- Мохаммад Шакир Абд Ал-Амері. Модифікування залишкового бітуму орховицької нафти полімерами [Текст] / Мохаммад Шакир Абд Ал-Амері, О. Б. Гринишин, І. І. Сабан // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», Хімія, технологія речовин та їх застосування. — 2012. — № 726. — С. 463–467.
- Запорожець, О. І. Оцінка екологічних ризиків при складуванні зношених автомобільних шин на звалищах [Текст] / О. І. Запорожець, Ю. С. Нікітченко // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2013. — № 2/11(62). — С. 19–24. — Режим доступу: \www/URL: http://journals.urau.ua/eejet/article/view/11725

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОВ ИЗ ОСТАТКОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Рассмотрены основные методы получения дорожных битумов из остатков переработки тяжелых нефтей на примере остатка орховицкой нефти. Описаны основные закономерности процесса окисления этого остатка, а также получения битумов с использованием тяжелой смолы пиролиза и нейтрализованного кислого гудрона. Изучена модификация битума, полученного из остатка орховицкой нефти, латексами и резиновой крошкой.

Ключевые слова: битум, тяжелая нефть, окисление, модификация, гудрон, резиновая крошка.

Гринишин Олег Богданович, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу, Національний університет «Львівська політехніка», Україна, e-mail: hrenik@yandex.ru.

Хлібишин Юрій Ярославович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра технології органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Нагурський Олег Антонович, доктор технічних наук, доцент, завідувач кафедри цивільної безпеки, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Нагурський Андрій Олегович, аспірант, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Гринишин Олег Богданович, доктор технических наук, профессор, кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Национальный университет «Львовская политехника», Украина. Хлибишин Юрий Ярославович, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Нагурский Олег Антонович, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой гражданской безопасности, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Нагурский Андрей Олегович, аспирант, кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Grynyshyn Oleg, Lviv Polytechnic National University, Ukraine, e-mail: hrenik@yandex.ru.

Khlibyshyn Yuriy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.

Nagursky Oleg, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.

Nagursky Andriy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.