

7. Козій, І. С. Вплив виробництва двооксиду титану на атмосферу [Текст] / І. С. Козій // Вісник КДПУ імені Михайла Остроградського. — 2009. — № 4. — С. 130–132.
8. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) [Electronic resource] // Official Journal of the European Union. — 17.12.2010. — L 334/17. — P. 17–119. — Available at: \www/URL: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32010L0075. — 16.03.2016.
9. Козій, І. С. Дослідження пилових викидів виробництва двооксиду титану [Текст] / І. С. Козій, Л. Л. Гурець // Вісник СумДУ. Серія «Технічні науки». — 2012. — № 4. — С. 180–185.
10. Яворський, В. Т. Моніторинг газових викидів із реакторів розкладу ільменіту у виробництві пігментного титану(IV) оксиду [Текст] / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш, Я. А. Калимон // Наукові вісті НТУУ «КПІ». — 2010. — № 5. — С. 153–157.
11. Яворський, В. Т. Екологічний моніторинг виробництва червоного ферумоксидного пігмента [Текст] / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш, Я. А. Калимон, З. О. Знак // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2014. — № 3. — С. 46–55.
12. Yavorskyi, V. Principals for the creation of effective and economically sound treating processes of industrial emissions with sulfur oxide low content [Text] / V. Yavorskyi, A. Helesh, I. Yavorskyi // Chemistry & Chemical Technology. — 2013. — Vol. 7, № 2. — P. 205–211.
13. Яворський, В. Т. Теоретичний аналіз хемосорбції сульфур(IV) оксиду. Обґрунтування вибору ефективного масообмінного апарата [Текст] / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш, І. Є. Яворський, Я. А. Калимон // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2016. — № 1/6(79). — С. 32–40 doi:10.15587/1729-4061.2016.60312
14. Yavorskyi, V. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system [Text] / V. Yavorskyi, A. Helesh // Chemistry & Chemical Technology. — 2015. — Vol. 9, № 4. — P. 471–478.
15. Гелеш, А. Б. Хемосорбція сульфур(IV) оксиду в горизонтальному апараті з ковшоподібними диспергаторами [Текст] / А. Б. Гелеш, В. Т. Яворський, І. Є. Яворський // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2016. — № 2/6(28). — в друці. doi:10.15587/1729-4061.2016.63956
16. Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел [Електронний ресурс]: Наказ Мінприроди від 27.06.2006 № 309. — Режим доступу: \www/URL: http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06. — 16.03.2016.

МОНИТОРИНГ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПЕЧЕЙ ПРОКАЛКИ ПАСТЫ МЕТАТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Проведен мониторинг газовых выбросов печей прокалки пасты метатитановой кислоты. Установлено, что существующая система очистки газовых выбросов является энергозатратной и малоэффективной, не имеет перспектив для модернизации. Определено, что содержание загрязняющих веществ в выхлопных газах превышает установленные нормы. Предложены новые технические решения и эффективный основной аппарат, которые могут служить основой для создания систем очистки газовых выбросов и рекуперации теплоты.

Ключевые слова: очистка газовых выбросов, пигментный титана(IV) оксид, рекуперация тепла.

Гелеш Андрій Богданович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімії і технології неорганічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка», Україна,

e-mail: gelesh75@gmail.com.

Яворський Віктор Теофілович, доктор технічних наук, професор, кафедра хімії і технології неорганічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Гелеш Андрей Богданович, кандидат технических наук, доцент, кафедра химии и технологии неорганических веществ, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Яворский Виктор Теофилович, доктор технических наук, профессор, кафедра химии и технологии неорганических веществ, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Helesh Andriy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine,
e-mail: gelesh75@gmail.com.

Yavorskyi Viktor, Lviv Polytechnic National University, Ukraine

УДК 678.747+ 678.76+678:67.08:544.478

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.65573

**Никוליшин І. Є.,
Піх З. Г.,
Шевчук Л. І.,
Рипка А. М.,
Чайківська Р. Т.**

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ У СКЛАДІ БІТУМНИХ КОМПОЗИТІВ

Розвиток нафтохімічної промисловості вимагає вдосконалення способів використання побічних продуктів піролізу. Показано можливість застосування промислових відходів — важкої смоли піролізу — як сировини для виробництва нафтополімерних смол (НПС). Це сприяє зменшенню негативного впливу на довкілля. Встановлено вплив основних чинників на фізико-хімічні характеристики процесу. Одержані НПС запропоновані як модифікатори бітумів. Підтверджено ефективність вказаних матеріалів та композицій на їх основі при захисті магістральних нафтогазопроводів.

Ключові слова: темнінафтополімерні смоли, нафтовий бітум, вуглеводневі фракції, важка смола піролізу, модифікація, гідроізоляційні захисні покриття.

1. Вступ

Розвиток нафтохімічних виробництв, завдяки збільшенню потужностей піролізних установок, визначає

одержання достатньо великої кількості рідких побічних продуктів піролізу (РПП), що є сумішшю ненасичених та насичених вуглеводнів C₅-C₁₄. Їх розділяють на піроконденсат — вуглеводні, що википають в інтервалі

температур 303–473 К, та важку смолу піролізу, що википає при температурах понад 473 К.

Частка важкої смоли піролізу (ВСП) – супутнього продукту нафтохімічного виробництва (рис. 1) – змінюється в широких межах (від 3–4 до 40 % мас.) [1, 2], залежно від фракційного складу сировини та умов піролізу:



Рис. 1. Склад рідких продуктів піролізу

ВСП є найдешевшою із фракцій рідких продуктів піролізу, тому новий перспективний метод її використання у складі сировини для синтезу нафтополімерних смол є економічно вигідним та екологічним способом утилізації вказаних побічних продуктів, що одночасно дозволить розширити асортимент НПС.

Відомо, що фракція C_5 містить цінні дієни (ізопрен, піперилен, циклопентадієн, 1,4-пентадієн). У фракціях C_8 - C_9 та C_9 концентруються алкенілароматичні вуглеводні (стирен, α -метилстирен, алілбензен, вінілтолуєни), а також дициклопентадієн (ДЦПД) та інден. Фракція C_6 - C_7 містить невелику кількість (3...5 % мас.) дієнів, в основному аліфатичного характеру, і для виробництва коолігомерів не використовується. Важка смола піролізу є сумішшю конденсованих алкіл- та алкенілароматичних вуглеводнів (біциклічних, трициклічних та поліциклічних), олігомерів алкенілароматичних вуглеводнів та асфальгенів.

На вітчизняних підприємствах нафтохімії перероблення важких фракцій рідких продуктів піролізу не передбачалося проектно. Відтак, актуальність роботи у вказаному напрямі є науково-технічною та екологічною проблемою, вирішення якої вимагає створення технології нафтополімерних смол на основі фракцій РПП та визначення напрямків використання одержаних продуктів.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Шкідлива дія смоли піролізу на довкілля через забруднення атмосфери, водойм, ґрунту можлива внаслідок викидів, витоку, порушення правил зберігання, аварійних ситуацій, захоронення або спалювання.

В даний час ВСП використовують як: сировину для виробництва технічного вуглецю, для процесу коксування, отримання нафталіну; компонент котельного палива для установок різного призначення; компонент мазуту; у асфальто-бітумних композиціях; як суперпластифікатор бетону; у виробництві аналога стирольно-інденових смол [3]. Проведені дослідження щодо можливості використання ВСП як сировини для одержання вуглець-графітових матеріалів [4], у виробництві «сухої» анодної маси для кольорової металургії [5], для отримання мезофазних пеків обрана [6, 7].

Внаслідок високого вмісту у важкій смолі піролізу смол та асфальтеноподібних компонентів, що володіють депресорною активністю, ВСП запропонована як сировина для одержання депресорних присадок до нафти. Проте до недоліків технології належать високі температура (473–483 К) та тривалість процесу (8–9 год.) [8].

Водночас, нафтополімерні смоли (НПС) із фракцій РПП використовуються як модифікатори бітумів. Авторами [9–13] відзначено, що бітуми вітчизняного виробництва за властивостями не відповідають світовим стандартам, такі матеріали не забезпечують довготривалу експлуатацію покривів. Науково-обґрунтований підхід щодо вибору гідроізоляційного матеріалу з врахуванням особливостей конструкцій, що підлягають ізоляції, технологічності їх облаштування та умов експлуатації попереджає передчасну відмову гідроізоляції, вартість відновлення якої складає близько 10 % загальних затрат [14]. Аналіз роботи [15] показує, що більшість підземних магістральних трубо- та газопроводів, комунікацій, тепломереж в Україні заізолювано нафтобітумно-гумовими мастиковими покриттями, а також системами «полімерні стрічки – обгортки». Проте доцільним є збільшення обсягів використання ефективнішої ізоляції за типом «адгезив – полімер», а також композиційної ізоляції базового і трасового нанесення на поліуретановій, поліепоксидній або поліефірній основах. Адаже шурфування встановили порушення суцільності нафтобітумних шарів і корозійні процеси на поверхні труб. Дослідженнями [16] виявлено величини недопустимих тисків на нижню частину труб газо- та нафтопроводів (від 1,0–1,3 кг/см² до 3,4–4,9 кг/см²), внаслідок чого нафтобітумно-гумова мастика витісняється. Крім тиску труби, на ізоляцію діють також деформації переміщення ґрунтів, що разом з електрохімічним захистом, проникненням вологи, солей і мікроорганізмів приводять до зниження адгезії та відшарування покриттів і корозії трубопроводів [17]. Близько 50 % аварій стаються на ділянках трубопроводів великих діаметрів з порушенням суцільності ізоляції [18]. Значна інтенсифікація корозійних процесів на газопроводах спостерігається після компресорних станцій, де температура труб підвищується до 353–363 К. Ці явища пов'язані з постійними навантаженнями (деформацією, вібрацією), що руйнують покриття та адгезійні з'єднання «метал – покриття».

У праці [19] встановлено, що використання покриттів на полімерній основі для захисту металокожукцій зумовлене їх невисокою вартістю і технологічністю нанесення. Проте, нафтобітумні і полімерні стрічкові покриття мають знижені захисні та техніко-експлуатаційні властивості у корозійно- та мікробіологічно-активних ґрунтах [20–22], відтак, потребують вдосконалення. Актуальність роботи у вказаному напрямі зумовлена недостатньою механічною міцністю не модифікованих нафтобітумних мастикових ізоляційних матеріалів, невисокою термостійкістю та низькими деформаційними параметрами.

Авторами [23], зроблено висновок про участь у корозії підземних металокожукцій асоціацій мікроорганізмів. До таких асоціацій входять сульфатвідновні (СВБ), тіонові (ТБ), денітрувальні (ДНБ), вуглець окисні (ВОВ), залізвідновні (ЗВБ) бактерії та бактерії

виду *Pseudomonas*. Корозія незахищених ділянок, катодна поляризація, органічна ізоляція тощо сприяють інтенсифікації розвитку асоціацій бактерій і посилюють їх руйнівну дію. На основі літературних даних можна зробити негативні висновки про мікробіологічну стабільність нафтобітумних покриттів та мастик. Авторами [24] встановлено, що інгібітори на основі кам'яновугільних смол і пеків у системах нафтобітумних покриттів суттєво пригнічували життєдіяльність ґрунтових бактерій та плісневих грибів, формуючи покриття з протикорозійними властивостями, проте одним з компонентів мастик на їх основі є канцерогенний α -3,4-бензпірен.

Вищезазначене окреслює невирішені дослідницькі завдання: необхідність пошуку нових шляхів використання побічних продуктів, що утворюються при піролізі рідкої та газоподібної нафтової сировини; відсутність системного підходу до вивчення характеру впливу складових сировини на подальші властивості композицій на їх основі; врахування впливу реального середовища експлуатації підземних трубопроводів (ґрунтові води, сольові розчини, асоціати мікроорганізмів) на протикорозійні характеристики ізоляції.

У зв'язку з цим, значний інтерес становить подальше вирішення проблем раціонального використання важких фракцій піролізу, що визначає економічну ефективність етиленової установки загалом, та використання полімерів на основі ВСП для створення композицій покриттів з підвищеними протикорозійними характеристиками.

3. Об'єкт, мета та задачі дослідження

Об'єкт дослідження — перероблення побічних продуктів піролізу вуглеводнів.

Метою роботи є опрацювання раціонального способу утилізації побічного продукту — важкої смоли піролізу — та визначення напрямків використання одержаних продуктів.

Для досягнення поставленої мети були поставлені наступні завдання:

1. Провести дослідження перебігу коолігомеризації компонентів важкої смоли піролізу та сумішей вуглеводневих фракцій для отримання нових за структурою і властивостями коолігомерів.

2. Встановити структуру отриманих НПС спектральними методами дослідження.

3. Провести дослідження фізико-хімічних, електроізоляційних, протикорозійних характеристик захисних покриттів на основі бітуму ізоляційного, модифікованого нафтополімерними смолами на основі важкої смоли піролізу.

4. Встановити вплив структури модифікатора на властивості композитів.

4. Матеріали та методи досліджень процесу одержання коолігомерів на основі важкої смоли піролізу та встановлення протикорозійних властивостей нафтобітумних ізоляційних покриттів

4.1. Сировина та методи одержання нафтополімерних смол. Синтез темних нафтополімерних смол здійснено коолігомеризацією суміші реакційноздатних ненасичених

вуглеводнів фракції C_9 та компонентів ВСП із використанням гомогенного каталітичного комплексу на основі алюміній хлориду та етилацетату у середовищі ксилему ($AlCl_3:EA:KC$), що є найефективнішим у процесі коолігомеризації ненасичених мономерів фракції C_9 [25–29]. Сировиною слугує (вміст основних смолоутворюючих компонентів, % мас.): важка смола піролізу (нафтаден та його похідні — 20,2; ди- та трициклічні ненасичені сполуки — 15,6); фракція C_9 РПП (стирен — 19,0; дициклопентадієн — 17,8; вінілтолуєн — 8,1; α -метилстирен — 2,0; алілбензен — 0,9). Вихід НПС обчислено як відсоткову частку маси отриманого коолігомеру від маси сировини. Основні експериментальні результати одержано з використанням методів досліджень: фізичних (визначення температури розм'якшення (T_p), молекулярної маси (ММ), водопоглинання), хімічних (визначення бромного числа), фізико-хімічних (гель-проникна хроматографія (ГПХ), 1H -ЯМР-спектроскопія).

4.2. Методи дослідження властивостей нафтобітумних композицій. Одержання модифікованих нафтобітумних композицій здійснено відповідно до [30]. Покриття формували на основі бітуму ізоляційного БНІ-ІV-3. Товщину покриттів у діапазоні 0,5–12,0 мм визначали магнітним неруйнівним товщиноміром МТ-41 НЦ 01. Міцність при ударі покриттів досліджували на приладі УТ-1. Протикорозійні характеристики оцінювали імпедансним методом за змінами величин ємності і опору сталевих електродів з наплавленими покриттями при тривалому витримуванні у 5 %-ому водному розчині NaCl на частотах змінного струму 0,5 кГц.

5. Результати досліджень процесу одержання нафтополімерних смол на основі важкої смоли піролізу та їх застосування у складі бітумних композитів

5.1. Дослідження закономірностей коолігомеризації суміші компонентів важкої смоли піролізу і вуглеводнів фракції C_9 . Значний вміст ароматичних вуглеводнів (25,7 % мас.) і високе значення бромного числа (64,4 гBr₂/100 г) свідчать про можливість участі компонентів важкої смоли піролізу у реакціях конденсації та полімеризації. Проте, через високу густину та в'язкість важку смолу піролізу достатньо важко переробляти індивідуально. Тому досліджено процес коолігомеризації суміші реакційно здатних ненасичених вуглеводнів фракції C_9 та компонентів ВСП. Встановлено, що підвищення температури та тривалості реакції позитивно впливає на перебіг коолігомеризації, що підтверджується зростанням виходу нафтополімерних смол та зменшенням їх бромного числа (табл. 1).

Величина співвідношення [фракція C_9] : [ВСП] становить 80 : 20 (% мас.). З наведених результатів очевидно, що при збільшенні температури процесу зростає вихід (38,1–49,8 % мас.) та зменшується молекулярна маса синтезованих НПС (від 970 до 780). Високе значення температури розм'якшення отриманих коолігомерних смол (393–386 К) є важливою характеристикою для подальшого використання даного типу продуктів у нафтополімербітумних композиціях.

В результате проведенных исследований отмечено характерное для каталитических процессов зростання виходу та зменшення молекулярної маси коолігомерів. Встановлено, що в інтервалі концентрацій каталізатора 0,5–1,0 % мас. вихід НПС зріс від 46,3 до 49,5 % мас., відповідно, при цьому отримані смоли характеризуються високою температурою розм'якшення (387–388 К). Подальше зростання концентрації каталітичного комплексу (до 2,5 % мас.) не приводить до істотного зростання виходу НПС (приріст становить лише 0,2 % мас.) за одночасного зменшення температури розм'якшення смоли. Синтезована з виходом 49,5 % мас. коолігомерна темна нафтополімерна смола відповідає вимогам ТУ 4:2013 (ЕЕ 10718773 TS 4:2013) «Смола нафтополімерна синтетична».

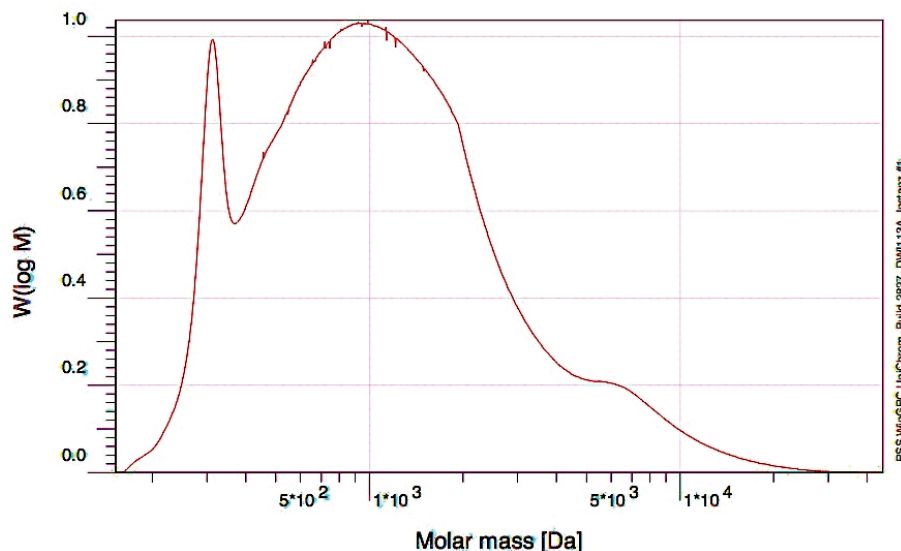


Рис. 2. Молекулярно-масовий розподіл макромолекул НПС на основі ВСП ($C_{\text{кат.}} = 1,0$ % мас., $T = 373$ К, $\tau = 3,5$ год.)

Таблиця 1

Залежність виходу та фізико-хімічних показників НПС від чинників процесу (каталізатор — комплекс $AlCl_3$: EA : КС; сировина — [фракція C_9]: [ВСП] = 80 : 20 (% мас.))

Умови коолігомеризації/чинники	Вихід НПС, % мас.	Бромне число НПС, гBr ₂ /100 г	ММ НПС	T_p НПС, К
$C_{\text{кат.}} = 1,0$ % мас., $\tau = 3,5$ год.				
$T = 353$ К	38,1	58,0	970	393
$T = 363$ К	41,1	57,1	810	391
$T = 373$ К	49,5	56,6	790	388
$T = 393$ К	49,8	54,9	780	386
Температура реакції — 373 К, $C_{\text{кат.}} = 1,0$ % мас.				
$\tau = 0,5$ год.	33,49	59,1	670	375
$\tau = 1,5$ год.	38,6	58,7	680	378
$\tau = 2,0$ год.	44,0	57,4	700	379
$\tau = 2,5$ год.	48,2	57,0	730	383
$\tau = 3,5$ год.	49,5	56,6	790	388
Температура реакції — 373 К, $\tau = 3,5$ год.				
$C_{\text{кат.}} = 0,5$	46,3	57,2	800	387
$C_{\text{кат.}} = 1,0$	49,5	56,6	790	388
$C_{\text{кат.}} = 2,0$	49,7	53,9	770	381
$C_{\text{кат.}} = 2,5$	48,9	50,6	760	377

На підставі аналізу молекулярно-масового розподілу зразка НПС, одержаного методом ГПХ, очевидно, що більшість макромолекул характеризуються молекулярною масою 500–1100 (рис. 2). Проте в лівій частині спектру присутній також стрімкий пік, що відповідає величині молекулярної маси 400. Відтак, отримані смоли є сполуками різного складу з високим ступенем неоднорідності структури. Відповідно до одержаних даних, індекс полідисперсності для аналізованих зразків НПС становить $M_w(1725)/M_n(774) = 2,23$ (де M_w — середньомасова, а M_n — середньочислова молекулярна маса [1]).

Зразки НПС вивчено методом 1H -ЯМР-спектроскопії. Аналізуючи значення нормалізованих інтегральних інтенсивностей групових сигналів, у 1H -ЯМР спектрах нафтополімерних смол слід виділити 4 ділянки (рис. 3).

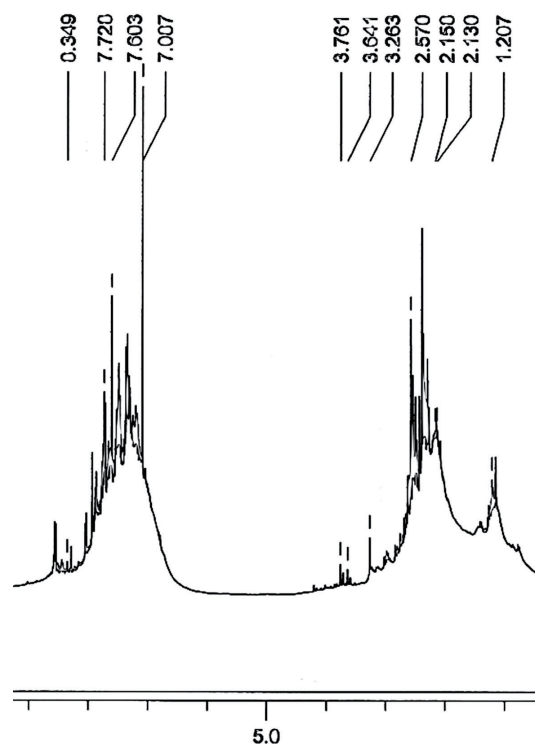


Рис. 3. 1H -ЯМР-спектр зразка НПС, отриманого коолігомеризацією суміші компонентів ВСП та фракції C_9

Найінтенсивніший пік спектру 7,720 ppm, що спостерігається в області (7,007–7,720)–(8,07–8,35), характеризує групу ароматичних протонів. Широка група інтенсивних піків у правій частині спектру в діапазоні (1,2–1,4)–(2,547–2,570) ppm відповідає нафтовим протонам, а піки в діапазоні 2,570–3,761 ppm — метильним та метиленовим групам в α -положенні до ароматичного

ядра і до подвійного зв'язку, які свідчать про входження фрагментів похідних нафталіну до структури НПС.

5.2. Дослідження НПС як модифікаторів бітуму ізоляційного. Розроблено рецептури модифікованих нафтополімерними смолами бітумних ізоляційних композитів. Одним з основних критеріїв вибору модифікованих композицій для дослідження було покращення їх фізико-механічних і фізико-хімічних показників (ударної міцності, діелектричних властивостей (електропровідності) та стійкості у агресивних середовищах).

Процеси, що відбуваються за тривалої дії води на бітумні матеріали, а саме збільшення маси за рахунок водопоглинання або її зменшення внаслідок міграції гідрофільних складових, значною мірою визначають діелектричні (ізоляційні) та антикорозійні (захисні) властивості покриттів. Процеси сорбції та дифузії вологи через ізоляційні матеріали та зміна їх діелектричних, антикорозійних параметрів взаємопов'язані, відтак, їх варто розглядати комплексно.

Для встановлення впливу модифікуючих додатків на хімічну стійкість нафтобітумних композицій, досліджували зразки покриттів у лужному середовищі. З цією метою композиції (I – на основі нафтополімерної смоли, одержаної гомогенно-каталітичною коолігомеризацією вуглеводнів фракції C₉ [28]; II – на основі продукту коолігомеризації ВСП; III – коолігомерної темної НПС, отриманої коолігомеризацією суміші компонентів ВСП із реакційноздатними ненасиченими вуглеводнями фракції C₉ [29]; IV – аліфатично-терпенової НПС [30]) наносили на металічні пластинки і поміщали у 10 % розчин NaOH. Результати досліджень представлені на рис. 4.

Встановлено, що найбільший показник водопоглинання у лужному середовищі характерний для композиції IV (+1,1 % мас.). Найменша зміна маси зразків впродовж перших ста годин витримування спостерігається для композицій I та II і становить (+0,5)–(+0,6) % мас (рис. 4). При подальшому витримуванні зразків коливання зміни маси стабілізувалось для трьох досліджуваних композицій (I, II та III), досягнувши значення від (+0,60) до (+0,80) % мас. Кінетичні криві водопоглинання у лужному середовищі композиції (0) свідчать про те, що у немодифікованому бітумі нафтовому БНИ-IV-3 спостерігається вимивання зразка ($\Delta m = -0,5$ % мас.).

Відтак, за результатами експериментальних досліджень

встановлено, що введення коолігомерної темної нафтополімерної смоли, отриманої гомогенно-каталітичною коолігомеризацією суміші ненасичених вуглеводнів фракції C₉ та важкої смоли піролізу, до бітуму нафтового ізоляційного БНИ-IV-3 сприяє отриманню модифікованої композиції з підвищеними гідрофобними властивостями. Це забезпечує покращення діелектричних (електроізоляційних) параметрів системи покриття нафтогазопроводів. Порівняльне дослідження зміни ємності покриттів товщиною 3,0–4,0 мм на частоті 0,5 кГц показало, що до 7 діб випробувань захисні властивості усіх покриттів достатньо стабільні.

Переваги модифікованих НПС нафтобітумних композицій перед покриттям на основі бітуму ізоляційного БНИ-IV-III у термостійкості підтверджують термо-механічні криві (рис. 5). На покриттях МБНИ-IV-III, нанесених на металеву поверхню, після випробувань у 5 %-му розчині NaCl при 293 К впродовж 1440 год. пухирців, піднять поверхні, відшарувань від металу, тріщин не виявлено. Відсутні й сліди корозії. За аналогічних умов випробувань у немодифікованих бітумних композиціях вказані зміни зафіксовані.

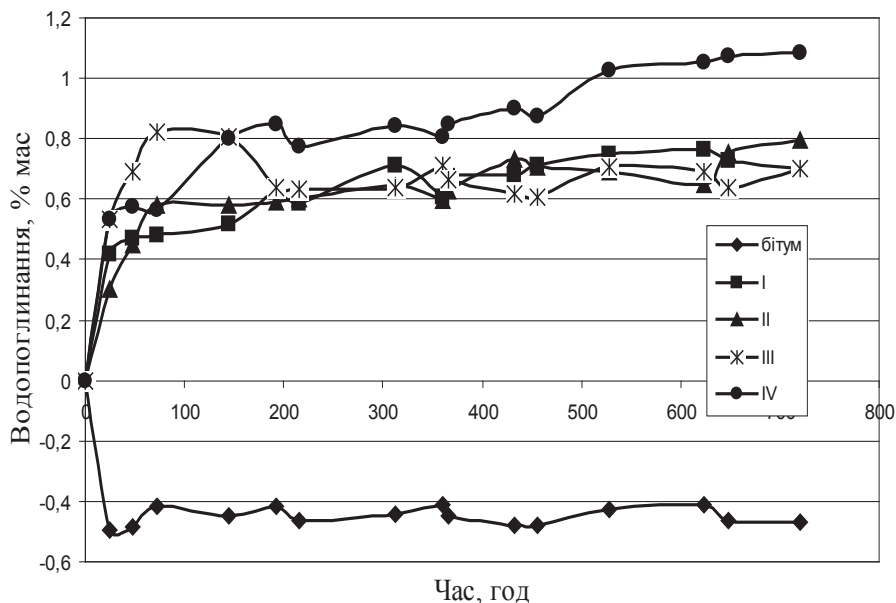


Рис. 4. Водопоглинання нафтобітумних композицій (БНИ-IV-3) у 10 % розчині NaOH

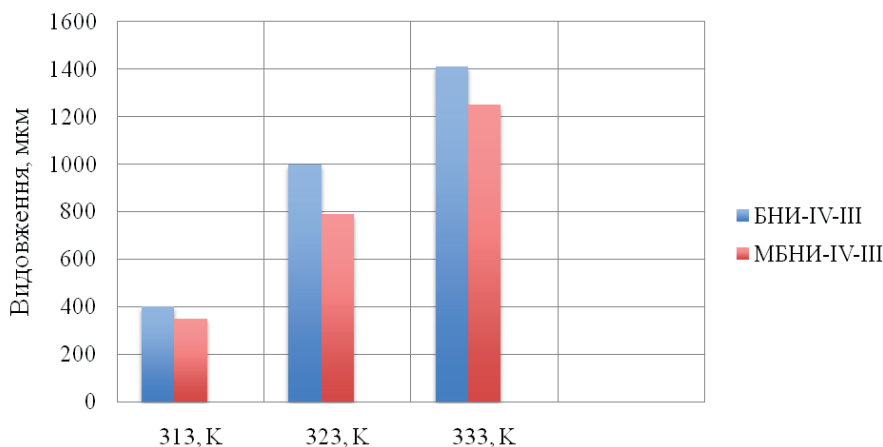


Рис. 5. Термомеханічні криві нафтобітумних композицій (БНИ-IV-III — бітум ізоляційний, МБНИ-IV-III — модифікований НПС бітум ізоляційний)

За ударною міцністю одержані композиції мають кращі показники, у порівнянні до немодифікованого бітуму нафтового ізоляційного БНИ-IV-3 (табл. 2).

Таблиця 2

Ударна міцність нафтобітумних композицій (№ 1 — бітум ізоляційний БНИ-IV-III; №№ 2–4 — зразки модифікованого НПС бітуму ізоляційного)

№ ком-позиції	Товщина, мм	Ударна міцність, Н·м, при температурі, К		
		293	313	333
1	2,0	5,9	7,0	3,5
2	2,0	7,0	7,3	4,2
3	3,0	9,3	9,6	4,9
4	4,0	11,7	10,8	11,9

Очевидно, що за ударною міцністю при температурах 293–333 К нафтобітумні композиції, модифіковані нафтополімерними смолами, переважають базовий бітум ізоляційний. Отже, за рядом технічних параметрів, що визначають експлуатаційні можливості ізоляційних матеріалів (ударною міцністю при температурах 293–333 К, термостійкістю, адгезією до металевої поверхні та протикорозійними властивостями), модифіковані НПС бітумні покриття суттєво переважають бітум БНИ-IV-3.

6. Обговорення результатів досліджень властивостей бітумних ізоляційних композицій, модифікованих НПС

Високі захисні параметри створених нафтобітумних композицій обумовлені формуванням структури ізоляції високомолекулярних гідрофобних ароматичних вуглеводнів з конденсованими ядрами (нафталін, антрацен, фенантрен та їх вищі похідні), що є компонентами важкої смоли піролізу.

З'ясовано, що зростання водостійкості нафтобітумних мастик забезпечує використання модифікаторів підвищеної молекулярної маси, наприклад, НПС, одержаних гомогенно-каталітичною коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції С₉ (молекулярна маса 1370, композиція I, рис. 4). Експериментально встановлено, що 10 % мас. Модифікатора (НПС) у складі композиції на основі бітуму нафтового БНИ-V-3 на 120-ту добу витримування у 5 %-му розчині NaCl стабілізують величину ємності сталевого електроду з покриттям від 13,8 до 20,7 (104 пФ/м²), порівняно композицією на основі немодифікованого бітуму від 25,0 до 1499,6 (104 пФ/м²), відповідно.

Показано, що важкі смоли піролізу містять 20 % мас. вищих ароматичних вуглеводнів з конденсованими ядрами, і вказана концентрація гідрофобних сполук є достатньою для підвищення водостійкості нафтобітумних покриттів, модифікованих НПС. Внаслідок цього в композиційних системах смол з нафтобітумами спостерігаємо ефект пластифікації, який досягається за рахунок збільшення вмісту дисперсійного середовища в колоїдних міцелах, порівняно з вмістом дисперсної фази нафтобітумів (смол і асфальтенів).

Загалом ефект пластифікації нафтобітумів нафтополімерними смолами є позитивним. Він полягає у зростанні розривної міцності (дуктильності) до 9,1 см, пластичних характеристик (пенетрації) до 20,0 (0,1) мм, порівняно з немодифікованим базовим бітумом БНИ-IV-3 (6,2 см

та 25,0 (0,1) мм, відповідно), а також електроізоляційних і протикорозійних параметрів нафтобітумної матриці. В умовах експлуатації магістральних газонафтопроводів у корозійно активних ґрунтах це сприяє підвищенню надійності та довговічності протикорозійної ізоляції.

7. Висновки

У результаті експериментальних досліджень:

1. Встановлено закономірності каталітичної коолігомеризації компонентів важкої смоли піролізу та фракції С₉ з використанням гомогенних каталізаторів. З'ясовано, що ВСП слід розглядати не як відпадок нафтохімічного виробництва, а як один з цільових продуктів, від раціонального використання якого залежить загальна економічна ефективність етиленової установки.
2. Показана доцільність використання ВСП як сировини для виробництва НПС, що дозволяє підвищити ефективність підприємств нафтохімічної галузі, завдяки розширенню асортименту НПС та зниженню екологічного навантаження на довкілля.
3. Методом ¹H-ЯМР-спектроскопії встановлено структуру отриманих НПС, а методом ГПХ визначено молекулярно-масовий розподіл макромолекул коолігомерів.
4. Показано, що для одержання НПС із необхідними фізико-хімічними показниками, розширення їх асортименту можна використовувати комбінування різної сировини, що містить здатні до коолігомеризації компоненти.
5. Встановлено, що синтезовані гомогенно-каталітичною коолігомеризацією фракцій продуктів піролізу нафтополімерні смоли в кількості 10 % мас. добре суміщаються з нафтовим бітумом БНИ-IV-3, утворюючи якісні покриття.
6. З'ясовано, що оптимальним шляхом спрощення конструкції нафтобітумних покриттів є підвищення параметрів їх основи, що досягнуто модифікацією бітумної матриці коолігомерними темними нафтополімерними смолами на основі важкої смоли піролізу та фракції С₉.

Подяка

Автори висловлюють вдячність професору Андрію Піху (Рейнсько-Вестфальський технічний університет, м. Лахен, Німеччина) за сприяння у проведенні фізико-хімічних досліджень.

Література

1. Братичак, М. М. Хімічна технологія синтезу високомолекулярних сполук [Текст] / М. М. Братичак, Ю. П. Гетьманчук. — Л.: Вид-во НУ «Львівська політехніка», 2009. — 409 с.
2. Лесняк, В. П. Синтез, модифікація і применення нафтополімерних смол на основі мономерсодержащих піролизных фракцій [Текст] / В. П. Лесняк, Л. В. Гапоник, Д. И. Шиман, С. В. Костюк, Ф. Н. Капуцкий // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. — Минск, 2008. — С. 204–245.
3. Мананкова, А. А. Квалифицированное использование побочных продуктов нефтехимических производств [Текст] / А. А. Мананкова, В. Г. Бондалетов // Известия Самарского научного центра РАН. Специальный выпуск: Безопасность. Технологии. Управление. — 2007. — Т. 1. — С. 68–70.
4. Лебедева, И. П. К вопросу использования тяжелой смолы пиролиза для получения углеродистых материалов [Текст] / И. П. Лебедева, М. И. Лубинский, О. И. Дошлов // Тезисы докладов V республиканской научно-технической конференции молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности. — Иркутск, 2007. — С. 77–78.

5. Лебедева, И. П. Перспективные технологии переработки тяжелой смолы пролиза [Текст] / И. П. Лебедева, Д. Г. Лазарев, О. И. Дошлов, М. И. Лубинский, Н. П. Лебедева // В мире научных открытий. — 2009. — № 5. — С. 25–29.
6. Капустин, В. М. Проблемы и тенденции развития современного нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса [Текст] / В. М. Капустин, Е. А. Чернышева // Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2010». — Уфа, 2010. — С. 18–19.
7. Мухамедзянова, А. А. Кинетика образования мезофазы при термополиконденсации высокоароматизированных нефтяных остатков [Текст] / А. А. Мухамедзянова, М. И. Абдуллин, А. Т. Мухамедзянов, Р. Н. Гимаев // Вестник Башкирского университета. — 2012. — Т. 17, № 4. — С. 1721–1725.
8. Копытов, М. А. Присадки комплексного действия на основе нефтеполимерных смол [Текст] / М. А. Копытов, В. Г. Бондалетов, И. В. Прозорова, Ю. В. Лоскутова, Н. В. Юдина // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». — Томск, 2004. — С. 83–86.
9. Bratychak, M. Functional petroleum resins based on pyrolysis by-products and their application for bitumen modification [Text] / M. Bratychak, O. Grynshyn, O. Astakhova, O. Shyshchak, W. Waclawek // Ecological chemistry and engineering. — 2010. — Vol. 17, № 3. — P. 309–315.
10. Пиш'єв, С. В. Вплив природи полімеру на властивості модифікованих бітумів [Текст] / С. В. Пиш'єв, Ю. Б. Гриценко, Ю. Я. Хлібичин, Г. М. Страп, Т. Коваль // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2014. — № 2/11(68). — С. 4–8. doi:10.15587/1729-4061.2014.21862
11. Grynshyn, O. Petroleum resins for bitumens modification [Text] / O. Grynshyn, M. Bratychak, V. Krynytskiy, V. Donchak // Chemistry & Chemical Technology. — Vol. 2, № 1. — 2008. — P. 47–53.
12. Bratychak, M. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products. Petroleum resins with hydroxyl groups [Text] / M. Bratychak, O. Grynshyn, O. Shyshchak, I. Romashko, W. Waclawek // Ecological Chemistry and Engineering. S. — 2007. — Vol. 14, № 2. — P. 225–234.
13. Bratychak, M. Petroleum resins with hydroxyl groups modified with styrene [Text] / M. Bratychak, O. Grynshyn, O. Astakhova, O. Shyshchak, W. Waclawek // Ecological Chemistry and Engineering. S. — 2008. — Vol. 15, № 3. — P. 387–396.
14. Фитерер, Е. П. Получение гидроизоляционных мастик на основе нефтяных битумов, модифицированных нефтеполимерными смолами [Текст] / Е. П. Фитерер, В. Г. Бондалетов, Л. А. Аниканова, М. А. Григорьева, О. И. Славгородская // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2011. — № 1–2. — С. 85–89.
15. Грудз, В. Я. Обслуговування і ремонт трубопроводів [Текст] / В. Я. Грудз, Д. Ф. Тимків, В. В. Костів. — Івано-Франківськ: Лілея-НВ, 2009. — 711 с.
16. Олійник, І. Я. Сучасні підходи до забезпечення роботи газотранспортної системи тривалої експлуатації [Текст]: тези доп. / І. Я. Олійник, А. О. Кичма, Я. Я. Данило // 9-й Міжнародний симпозиум українських інженерів-механіків. — Львів, 2009. — С. 221–223.
17. Ахматнуров, А. М. Опыт выполнения работ по переизоляции газопровода без остановки транспорта газа [Текст] / А. М. Ахматнуров, Ю. Н. Демин // Газовая промышленность. — 2008. — № 9. — С. 106–108.
18. Іткін, О. Ф. Досвід виконання робіт із капітального ремонту газопроводів без зупинки транспорту газу [Текст] / О. Ф. Іткін, М. П. Деркач, Ю. В. Банахевич // Нафтова і газова промисловість. — 2009. — № 4. — С. 51–53.
19. Крижанівський, Є. І. Підвищення протикорозійних характеристик та надання біостійкості захисним ізоляційним покриттям на бітумно полімерній основі [Текст] / Є. І. Крижанівський, Я. Т. Федорович, М. С. Полутренко та ін. // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. — 2011. — № 3(40). — С. 100–105.
20. Крижанівський, Є. І. Підвищення ефективності використання сучасних ізоляційних покриттів для захисту підземних споруд від корозії [Текст]: тези доп. / Є. І. Крижанівський, М. С. Полутренко, Я. Т. Федорович // Міжнародна науково-технічна конференція «Нафто-газова енергетика-2011», 10–14 жовтня 2011 р. — Івано-Франківськ, 2011. — С. 91.
21. Крижанівський, Є. І. Відновлення протикорозійного захисту підземних газонафтопроводів в сильно мінералізованих ґрунтах [Текст] / Є. І. Крижанівський, М. С. Полутренко, Я. Т. Федорович та ін. // Нафтогазова енергетика. — 2011. — № 1(41). — С. 34–38.
22. Крижанівський, Є. І. Підвищення ефективності пасивного захисту підземних споруд від корозії [Текст] / Є. І. Крижанівський, М. С. Полутренко // Науковий вісник ІФТУНГ. — 2012. — № 1(31). — С. 32–41.
23. Пуріш, Л. М. Характеристика сульфатвідновлювальних бактерій, виділених у теплових мережах [Текст] / Л. М. Пуріш, Л. Г. Асауленко, Д. Р. Абдуліна, Г. О. Іутинська // Доповіді Національної академії наук України. — 2010. — № 4. — С. 169–173.
24. Шмаров, В. М. Утворення антифрикційних мінеральних сірковмісних біопокриттів на конструкційних матеріалах [Текст] / В. М. Шмаров, В. Ф. Лабунець, Р. Я. Бєлєвцев, І. О. Козлова, В. В. Присяжнюк // Вісник Вінницького політехнічного інституту. — 2015. — № 1. — С. 162–167.
25. Nykulyshyn, I. Catalytic Complexes In The Petroleum Resins Synthesis Processes. Using. Properties [Text]: тези доп. / I. Nykulyshyn // V науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», 9–12 червня 2009 р. — Львів, 2009. — С. 68–69.
26. Urbaniak, W. Homogeneous Catalytic Complexes in the Petroleum Resins Synthesis Processes [Text] / W. Urbaniak, I. Nykulyshyn, Z. Pich, A. Rypka, T. Woronchak // 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis, July 4–9, 2010. — Poznan, Poland, 2010. — P. 321.
27. Рипка, Г. М. Модифікація нафтобітумних мастикових покриттів нафтополімерними смолами [Текст] / Г. М. Рипка, Я. А. Середницький, І. Є. Никулишин, З. Г. Піх, Т. О. Ворончак // Вопросы химии и химической технологии. — 2013. — № 5. — С. 107–109.
28. Nykulyshyn, I. Sposoby zagospodarowania odpadów przemysłu naftowego na Ukrainie [Text] / I. Nykulyshyn, Z. Pich, W. Urbaniak // Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. — 2009. — № 1. — P. 261–270.
29. Гнатів, З. Я. Одержання темних нафтополімерних смол каталітичною співполімеризацією важкої смоли піролізу з фракцією C₉ продуктів піролізу дизельного палива [Текст] / З. Я. Гнатів, І. Є. Никулишин, З. Г. Піх, А. М. Рипка, Т. О. Ворончак // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». — 2012. — № 68(974). — С. 176–179.
30. Gnativ, Z. Study of aromatic and terpenic hydrocarbons catalytic coologerization regularities [Text] / Z. Gnativ, I. Nykulyshyn, A. Rypka, T. Voronchak, Z. Pikh // Chemistry & Chemical Technology. — 2014. — № 4. — P. 401–410.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМНЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В СОСТАВЕ БИТУМНЫХ КОМПОЗИТОВ

Развитие нефтехимической промышленности требует совершенствования способов использования побочных продуктов пиролиза. Показана возможность применения промышленных отходов — тяжелой смолы пиролиза — как сырья для

производства нефтеполимерных смол (НПС). Это способствует уменьшению негативного влияния на окружающую среду. Установлено влияние основных факторов на физико-химические характеристики процесса. Полученные НПС предложены как модификаторы битумов. Подтверждена эффективность указанных материалов и композиций на их основе при защите магистральных нефтегазопроводов.

Ключевые слова: темные нефтеполимерные смолы, нефтяной битум, углеводородные фракции, тяжелая смола пиролиза, модификация, гидронанозащитные покрытия.

Никулышин Ирина Євгенівна, доктор технічних наук, доцент, кафедра технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна, **e-mail: nk_iren@ukr.net**.

Піх Зорян Григорович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Шевчук Лілія Іванівна, доктор технічних наук, доцент, кафедра технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Рипка Анна Мирославівна, кандидат технічних наук, науковий співробітник, кафедра технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Чайківська Руслана Тарасівна, кафедра технологій органічних речовин, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Ныкулышин Ирина Евгеньевна, доктор технических наук, доцент, кафедра технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Пих Зорян Григорьевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Шевчук Лилия Ивановна, доктор технических наук, доцент, кафедра технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Рыпка Анна Мирославовна, кандидат технических наук, научный сотрудник, кафедра технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Чайкивская Руслана Тарасовна, кафедра технологии органических продуктов, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Nykulyshyn Irena, Lviv Polytechnic National University, Ukraine, **e-mail: nk_iren@ukr.net**.

Pikh Zorian, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.

Shevchuk Lilia, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.

Rypka Anna, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.

Chajkivska Ruslana, Lviv Polytechnic National University, Ukraine