

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КАНЦЕРОГЕННОГО ОСТАТКА, ПОЛУЧАЕМОГО В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

В.И. Жолнеркевич*, Е.И. Грушова, Ю.А. Горащук

*Белорусский государственный технологический университет
220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а
e-mail: zholnerkevichv@mail.ru

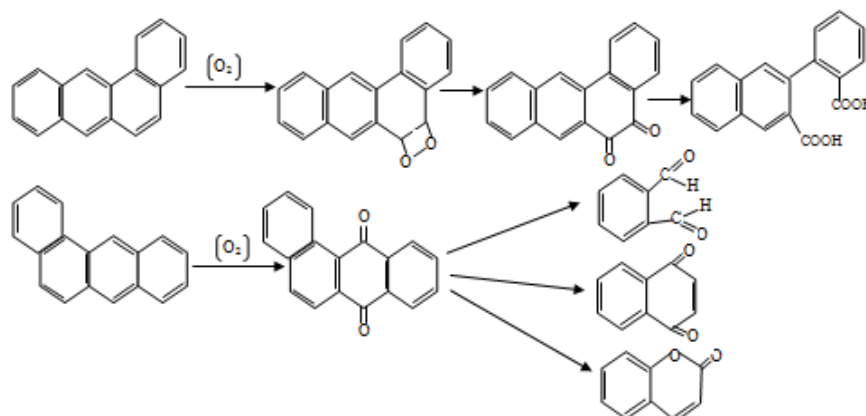
Исследовано влияние на процесс окисления нефтяного гудрона побочных продуктов производства масел и мономеров (ароматический экстракт селективной очистки масел и остаток тяжелой смолы пиролиза), содержащих полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), обладающие канцерогенной активностью. Показано, что в условиях процесса получения окисленного битума ПАУ превращаются в функционализированные соединения, которые усиливают структурирование нефтяного остатка. Согласно данным ИК-спектроскопии содержание ПАУ в полученном нефтепродукте снижается, улучшается его групповой состав, основные эксплуатационные характеристики.

Ключевые слова: гудрон, остаток тяжелой смолы пиролиза, экстракт, окисление, битумное вяжущее

Традиционным способом получения базовых масел из нефтяного сырья является многостадийное производство, основой которого является селективная очистка масляного сырья (дистиллятные фракции, деасфальтизат) от нежелательных низкоиндексных и коррозионноактивных компонентов. Получаемый на этой стадии технологического процесса экстракт используют в качестве масла-мягчителя (пластификатора) при получении резинотехнических изделий различного назначения. Однако из-за высокого содержания в экстракте канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) данный нефтепродукт необходимо подвергать дополнительной переработке, чтобы содержание в нем канцерогенных компонентов не превышало установленную норму [1]. Для этого предложены и продолжают разрабатывать различные технологические приемы [2]. Наиболее востребованным на данный момент является процесс селективной очистки ароматического экстракта полярным растворителем. При этом вновь образуется экстракт (вторичный) с еще более высоким содержанием канцерогенных компонентов, который необходимо утилизировать таким образом, чтобы практически исключить возможность его вредного воздействия на окружающую среду.

Известно [2], что экстракты селективной очистки масляных дистиллятов (первичные) используют при получении компаундированных битумов или в качестве модифицирующих добавок для окисляемого гудрона. Такие варианты утилизации побочного продукта селективной очистки масел исключают возможность получать в достаточном объеме экстракт как компонент рецептуры смесей для получения шинных резин, резино-технических изделий различного назначения. Поэтому в данной работе исследовали эффективность утилизации вторичного экстракта, выделенного из экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-3, в качестве модифицирующей добавки к окисляемому гудрону.

Известно [3,4], что ПАУ в условиях окисления могут превращаться в гидроксил-, карбонил-, карбоксилсодержащие соединения и сложные эфиры, которые не обладают высокой степенью канцерогенной активности:



Одновременно с ПАУ вторичного экстракта в реакциях окисления будут участвовать и компоненты нефтяного гудрона. Образующиеся в реакционной массе функционализированные соединения могут участвовать в реакциях конденсации, полимеризации. В результате степень структурирования получаемого продукта – битумного вяжущего будет расти и будут формироваться эксплуатационные характеристики, отличные от свойства битумного вяжущего, полученного окислением гудрона. В таблице приведены результаты окисления гудрона, смесей гудрона с известным реагентом-модификатором (остатком тяжелой смолы пиролиза (ОТСП) [5] и гудрона с ОТСП и вторичным экстрактом. Как видно, использование для процесса окисления сырья, содержащего модифицирующие добавки, позволяет получать вяжущее с более низким содержанием ПАУ (C_3 для окисленного гудрона в 2 раза выше, чем для окисленного смесевого сырья).

Таблица. Результаты окисления остаточных нефтепродуктов ($t=220^\circ\text{C}$)

Показатель	сырье			
	гудрон	гудрон + ОТСП	гудрон + ОТСП + вторичный экстракта	гудрон + ОТСП + вторичный экстракта*
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$ (ГОСТ 32054-2013)	49	59	51	50
Пенетрация при 25 $^\circ\text{C}$, 01, мм (ГОСТ 32154-2013)	64,4	20,6	51,6	57,8
Температура хрупкости по Фраасу, $^\circ\text{C}$ (ГОСТ 11507-78)	-19,6	-22,0	-16,4	-19,9
Сцепления, % (ГОСТ 11508-74)	97,85	98,02	97,19	98,49
Групповой состав, % мас.:				
асфальтены	14,06	25,71	22,05	20,01
нейтральные масла	82,58	70,91	74,80	75,68
смолы	3,36	3,38	3,15	4,31
Спектральные коэффициенты асфальтенов:				
$C_1=D_{1600}/D_{1460}$	1,6	–	1,2	1,1
$C_2=D_{870}/D_{1600}$	1,5	–	1,2	1,1
$C_3=D_{870}/D_{1460}$	2,3	1,1	1,3	1,2

* – вторичный экстракт выделен из сырья, обработанного СВЧ-излучением

Однако эффективнее вводить в окисляемый гудрон вторичный экстракт, выделенный из экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-3, обработанного СВЧ-лучами. Получаемое вяжущее содержит больше смол, возрастает показатель сцепления, снижаются показатели C_2 и C_3 , то есть условное содержание ПАУ в вяжущих и их вклад в общее условное содержание ароматических структур.

Положительное воздействие микроволнового облучения на качество вторичного экстракта может быть обусловлено образованием менее структурированных (вязких) нефтяных дисперсных систем, и, соответственно, созданием благоприятных условий для контактирования компонентов окисляемой смеси между собой и с кислородом воздуха.

Таким образом, использование вторичного экстракта в качестве добавки к окисленному гудрону, позволяет улучшить качество вяжущего и снизить его вредное воздействие на окружающую среду.

Литература

1. Заглядова С.В., Антонов С.А., Маслов И.А., Китова М.В., Рудяк К.Б., Лейметер Т.Д. Технология производства экологически безопасных масел-пластификаторов // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 16. С. 726-736.
2. Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М. Технология получения базовых масел с низким содержанием серы и экологически чистых ароматических наполнителей и пластификаторов каучука и резины // Вестник академии наук РБ. 2012. Т. 17. № 1. С. 14-18.
3. Woo O.T., Chung W.K., Wong K.H., Chow Alex T., Wong P.K. Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: intermediates identification and toxicity testing. // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 168. P. 1192-1199.
4. Sree V. Chaparala, Abhijeet Raj. Reaction mechanism for the oxidation of zigzag site on polycyclic aromatic hydrocarbons in soot by O_2 // Combustion and Flame. 2016. V. 165. P. 21-33.
5. Грушова Е.И., Станько М.В., Хатько И.Н. Влияние тяжелой смолы пиролиза на процесс окисления нефтяного гудрона // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (21). С. 57-62.

IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGY OF PROCESSING THE CARCINOGENIC RESIDUE OF THE PROCESS OF SELECTIVE PURIFICATION OF OIL RAW MATERIALS

V.I. Zholnerkevich*, E.I. Grushova, Yu.A. Gorashchuk

*Belarusian State Technological University
220006, Minsk, Sverdlova str., 13a
e-mail: zholnerkevichv@mail.ru*

The effect of by-products of the production of oils and monomers (aromatic extract of selective oil purification and the residue of heavy pyrolysis resin) containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with carcinogenic activity on the oxidation process of oil tar has been studied. It is shown that under the conditions of the process of obtaining oxidized bitumen, PAHs turn into functionalized compounds that enhance the structuring of the oil residue. According to IR spectrometry data, the PAH content in the resulting petroleum products is reduced, its group composition and basic operational characteristics are improved.

Keywords: tar, heavy pyrolysis resin residue, extract, oxidation, bituminous binder