

УДК 665.775

## ПОЛУЧЕНИЕ НА ОСНОВЕ НЕЙТРАЛИЗОВАННЫХ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

канд. техн. наук, доц. Ю.А. БУЛАВКА;

канд. техн. наук, доц. Ю.В. ВИШНЯКОВА; В.А. ЛЯХОВИЧ; А.С. МОСКАЛЕНКО  
(Полоцкий государственный университет)

Представлены результаты исследования по нейтрализации кислого гудрона производства сульфонатных присадок нефтехимического предприятия СООО «ЛЛК-Нафтан» доломитовой мукой и шламом химводоочистки с ТЭЦ. Предложен способ утилизации кислых гудронов нефтехимических предприятий, который заключается в получении на основе нейтрализованного кислого гудрона производства сульфонатных присадок доломитовой мукой либо шламом химводоочистки мастик битумных кровельных горячих, соответствующих требованиям ГОСТ 2889. Предлагаемый способ позволяет снизить нагрузку на окружающую среду, расширить базу сырьевых ресурсов для получения битумных материалов за счет использования отхода производства и удешевить процесс получения битумных мастик.

**Ключевые слова:** кислый гудрон, нейтрализация, шламохимводоочистки, доломитовая мука, битумные мастики.

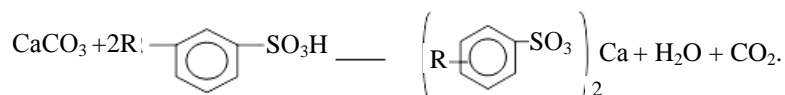
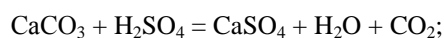
**Введение.** Кислые гудроны (КГ) образуются при сернокислотной очистке минеральных масел, получении сульфонатных присадок, в процессах алкилирования с использованием серной кислоты в качестве катализатора и др. В значительных количествах сосредоточены на нефтеперерабатывающих заводах таких городов, как Грозный, Уфа, Нижний Новгород, Волгоград и прочие. Кислый гудрон, накапливаясь в отвалах и открытых прудах-накопителях как отход, является серьезной экологической проблемой – с течением времени происходит вымывание кислоты атмосферными осадками и выделение  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , в результате чего загрязняются водный и воздушный бассейны. Вопрос рациональной утилизации кислых гудронов пока еще остается не решенным. В списке нефтеотходов кислые гудроны по объему занимают второе место и относятся к наиболее трудно утилизируемым [1]. В то же время кислый гудрон является ценным вторичным материальным ресурсом для получения некоторых товарных нефтепродуктов. Постоянная потребность в дорожном и строительном битумах и кровельных мастиках с относительно высокой себестоимостью обуславливает необходимость поиска новых путей их получения, в том числе с использованием недорогих и местных компонентов сырья, в частности кислых гудронов, что определяет актуальность исследований в данном направлении [1; 2].

Анализ патентных исследований показал, что существуют различные методы переработки кислых гудронов с получением битумных материалов, в качестве обязательных стадий, как правило, включающие их нейтрализацию водным раствором щелочей; процесс сопровождается образованием большого количества сточных вод, кроме того щелочи являются дорогостоящими реагентами [1].

Цель данного исследования – нейтрализация кислых гудронов производства сульфонатных присадок нефтехимического предприятия СООО «ЛЛК-Нафтан» доломитовой мукой и шламом химводоочистки на ТЭЦ с получением на основе продуктов нейтрализации битумных материалов.

**Методы исследований.** В качестве первого нейтрализующего агента использовали природный минерал – доломитовую (известняковую) муку, производимую по ГОСТ 14050-93 на предприятии ОАО «Доломит» с  $\text{pH} = 7,45$ , высокое содержание  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  позволяет прогнозировать хорошую нейтрализующую способность для кислого гудрона. В качестве второго нейтрализующего агента использовали отход – шлам химводоочистки с Полоцкой ТЭЦ с  $\text{pH} = 10,51$ , который до настоящего времени не находит квалифицированного применения и скапливается в отвалах как отход 5 класса (практически не опасен). Шлам химводоочистки имеет следующий химический состав:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , основным компонентом является карбонат кальция.

Обработку кислого гудрона проводили в две стадии. На первой стадии кислый гудрон нагревали до температуры 80, 90, 100, 110 °С и смешивали с нейтрализующим агентом, доломитовую муку и шлам химводоочистки добавляли в концентрациях 5, 10, 15 и 20% масс. на кислый гудрон. Основные химические реакции нейтрализации кислого гудрона:



После выдерживания образцов в течение 24 часов выполнялось определение кислотного числа, общей кислотности и температуры размягчения по кольцу и шару по ГОСТ 11506.

*Кислотное число* определяли по методике, приведенной в [3]: навеску кислого гудрона растворяли в бензольно-керосиновой смеси, приливали дистиллированную воду и перемешивали для того, чтобы растворимые органические сульфокислоты перешли в воду. Полученную систему выливали в делительную воронку и отстаивали 24 часа до разделения эмульсии на два слоя. Водная часть титровалась 0,1н раствором гидроксида натрия. *Общую кислотность* определяли способом непосредственного титрования, предложенным Б.М. Рыбаком и И.Е. Блюминым [4; 5]. Способ заключается в следующем: навеску кислого гудрона растворяли в нейтрализованном спирто-бензольном растворе и титровали 0,5н водным раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина. Этот способ характеризуется более достоверными значениями общей кислотности вследствие того, что в нем учитываются все виды кислотности. К концу титрования происходит расслоение, и по нижнему водному слою устанавливали конец титрования.

**Результаты и их обсуждение.** Характеристики исходного образца кислого гудрона производства сульфатных присадок нефтехимического предприятия СООО «ЛЛК-Нафтан» представлены в таблице 1. Для исследуемого образца были определены кислотное число, кислотность, температура размягчения по кольцу и шару по ГОСТ 11506 и глубина проникания иглы при 25 °С по ГОСТ 11501.

Исходный образец представляет собой черную твердую липкую массу с резким специфическим запахом, по консистенции напоминает пластилин. При воздействии статических нагрузок проявляет выжженные свойства неньютоновских жидкостей.

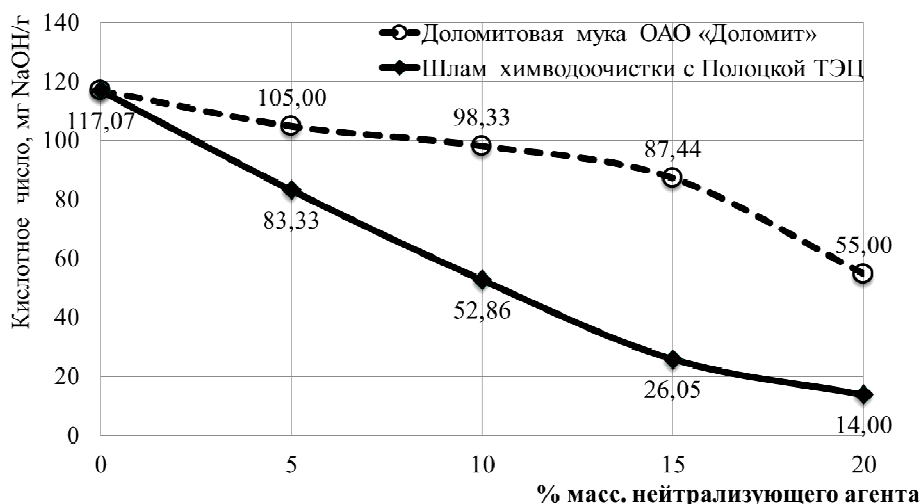
Таблица 1. – Характеристики кислого гудрона, отобранного на установке сульфатных присадок

Показатель	Значение
Цвет	Черный, блестящий
Запах	Резкий
Кислотное число, мг NaOH/г	117,07
Кислотность, %	11,34
Температура размягчения по кольцу и шару, °С по ГОСТ 11506	45,50
Глубина проникания иглы при 25 °С по ГОСТ 11501	138,40

Установлено, что зависимость кислотного числа кислого гудрона от концентрации доломитовой муки носит линейный характер, при температурах 80, 90 и 100 °С степень изменения кислотного числа одинакова, в то время как наиболее существенное снижение кислотного числа более чем в 2 раза относительно исходного образца зафиксировано при нейтрализации доломитовой мукой при температуре 110 °С. Это, вероятно, связано с тем, что при термообработке кислого гудрона при 110 °С происходит низкотемпературное разложение, распад сульфокислот в процессе термического крекинга, взаимодействие серной кислоты со смолисто-масляными и смолисто-асфальтовыми веществами органической части кислого гудрона, которые выступают в роли органических восстановителей, данный процесс способствует снижению кислотного числа [1; 6; 7]. Аналогичная зависимость установлена и по показателю общей кислотности. Максимальное снижение показателя кислотности установлено при нейтрализации доломитовой мукой и термообработке кислого гудрона при 110 °С. При этой температуре остаточная кислотность после нейтрализации составляет всего 0,61%, что говорит о практически полном отсутствии водорастворимых кислот и эффективности процесса нейтрализации.

Установлено, что повышение температуры размягчения (т.е. теплостойкости) кислого гудрона наблюдается на всем температурном интервале обработки. Наиболее высокие показатели зафиксированы при температуре 110 °С. При этом скорость возрастания изменения температуры размягчения увеличивается с ростом температуры обработки. Так, при добавке на нейтрализацию доломитовой муки, составляющей 5% масс., при температурах до 100 °С температура размягчения возрастает не более чем на 1,5 °С, а при 110 °С температура размягчения увеличивается на 6 °С. Вероятно, это связано не только с влиянием доломитовой муки, но и с протеканием химических реакций низкотемпературного разложения.

На рисунке 1 показана зависимость изменения кислотного числа кислого гудрона после нейтрализации доломитовой мукой и шламом химводоочистки при температуре 110 °С. Установлено, что более эффективно процесс нейтрализации осуществляется при использовании шлама химводоочистки, что коррелирует со значением рН нейтрализующих агентов.



**Рисунок 1. – Зависимость изменения кислотного числа кислого гудрона после нейтрализации доломитовой мукой и шламом химводоочистки при температуре 110 °С**

Аналогичная зависимость прослеживается и по изменению общей кислотности гудрона после нейтрализации доломитовой мукой и шламом химводоочистки при 110 °С. При этом практически нейтральный продукт можно получить при добавке шлама химводоочистки около 10% масс., а такое же значение общей кислотности – при 20%-ной добавке доломитовой муки. Таким образом, шлама химводоочистки необходимо вдвое меньше для эффективного процесса нейтрализации кислого гудрона, чем доломитовой муки.

Определена линейная зависимость изменения температуры размягчения по КиШ кислого гудрона после нейтрализации доломитовой мукой и шламом химводоочистки при температуре 110 °С (достоверность аппроксимации  $R^2 = 0,91...0,95$ ). Установлено, что при концентрациях нейтрализующего агента до 10% масс. температура размягчения повышается практически на одинаковую величину, на 6...8 °С, а при увеличении концентрации выше 15% масс. теплостойкость повышается в большей степени от шлама химводоочистки, вероятно, за счет протекания более интенсивных процессов химического взаимодействия и структурообразования.

На основе продуктов нейтрализации кислого гудрона предлагается получать мастику битумную кровельную горячую, соответствующую ГОСТ 2889, поскольку для получения данной мастики применяются различные пылевидные наполнители, в частности тонкомолотые доломиты.

В качестве вяжущего для приготовления мастики использовали два товарных битума:

- нефтяной дорожный битум БНД 60/90, выпускаемый по ГОСТ 22245;
- строительный битум марки БН 90/10, выпускаемый по ГОСТ 6617.

Для исходных битумов определены:

- температуры их размягчения по КиШ по ГОСТ 11506 (у БНД 60/90 : 53 °С; у БН 90/10 : 110 °С);
- глубина проникания иглы при 25 °С по ГОСТ 11501 (у БНД 60/90 : 68,4×0,1 мм, у БН 90/10 : 15×0,1 мм).

В качестве компонента мастики в битумное вяжущее добавляли в концентрациях 10, 15 и 20% масс. продукт нейтрализации шламом химводоочистки при температуре 110 °С.

Анализ зависимости глубины проникания иглы при 25 °С битумной мастики от изменения концентрации продукта нейтрализации кислого гудрона показал, что полученная добавка практически не влияет на показатель пенетрации битума БН 90/10 с изначально высоким содержанием асфальтенов, а добавление нейтрального продукта к дорожному битуму БНД 60/90 приводит к существенному повышению его твердости, более чем в 2 раза уменьшается глубина проникновения иглы при вовлечении 20% масс. нейтрального продукта, что, вероятно, связано с увеличением содержания асфальтенов.

Анализ зависимости температуры размягчения битумной мастики от изменения концентрации продукта нейтрализации кислого гудрона свидетельствует о том, что температура размягчения мастики на основе БНД 60/90 повышается, так как добавляется нейтральный продукт с температурой размягчения 60 °С и, вероятно, происходят дополнительные процессы структурирования, а теплостойкость мастики на основе БН 90/10 ухудшается, поскольку к нему добавляют более легкоплавкий компонент.

Для битумных мастик определены температура хрупкости в морозильной камере, гибкость и теплостойкость по ГОСТ 2889. Результаты приведены в таблице 2. Установлено, что полученные значения не выходят за нормативные значения для мастик марок МБК-Г-65 и МБК-Г-85.

Таблица 2. – Характеристики битумных мастик на основе нейтрального кислого гудрона

Наименование показателя	МБК-Г-65 по ГОСТ 2889	Битум БНД 60/90 и 15% масс. нейтрального КГ шламом (15% масс., 110°C)	МБК-Г-85 по ГОСТ 2889	Битум БН 90/10 и 15% масс. нейтрального КГ шламом (15% масс., 110°C)
1. Теплостойкость в течение 5 ч, °С, не менее	65	65	85	85
2. Температура размягчения по методу «кольца и шара», °С	68...72	74,5	88...92	102
3. Гибкость при температуре (18±2)°С на стержне диаметром, мм	15	15 (выдерживает)	30	30 (выдерживает)
4. Содержание наполнителя, % масс., пылевидного	25...30	до 15	25...30	до 15
5. Содержание воды, % масс.	следы	отсутствие	следы	отсутствие
6. Температура хрупкости битумного вяжущего, °С, не выше	-15	ниже -15	-12	ниже -12

**Закключение.** Показано что продукт нейтрализации кислого гудрона производства сульфонатных присадок СООО «ЛЛК-Нафан» шламом химводоочистки с Полоцкой ТЭЦ может быть утилизирован путём смешения с битумными вяжущими и получения мастик битумных кровельных горячих, соответствующих требованиям ГОСТ 2889. Для нейтрализации также может быть применена доломитовая мука, но в удвоенном объеме на нейтрализацию. Предлагаемый способ утилизации кислых гудронов нефтехимических предприятий позволяет снизить нагрузку на окружающую среду, расширить базу сырьевых ресурсов для получения битумных материалов за счет использования отхода производства и удешевить процесс получения битумных мастик.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Переработка кислого гудрона производства сульфонатных присадок в битумные материалы методом термоокисления / С.Ф. Якубовский [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. – 2015. – № 3. – С. 96–99.
2. Филиппова, О.П. Битумное вяжущее на основе кислого гудрона // Изв. высш. учеб. заведений. Серия «Химия и химическая технология». – Иваново, 2002. – С. 75–78.
3. Влияние серосодержащих кислот на пенетрацию и температуру размягчения битумов, полученных из кислого гудрона / Г.А. Колмаков [и др.] // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47, № 2. – С. 139–142.
4. Рыбак, Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М. Рыбак. – М. : Гостоптехиздат, 1962. – 888 с.
5. Хмелева, М.В. Анализ вяжущих битумных материалов, полученных из кислых гудронов, на соответствие требованиям ГОСТа / М.В. Хмелева // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 4 (1). – С. 93–97.
6. Москаленко, А.С. Получение битумных материалов на основе нейтрализованных кислых гудронов / А.С. Москаленко, Е.А. Стельмах, Ю.А. Булавка // Нефть и газ-2018 : сб. докл. 72-й Междунар. молодежной науч. конф. «Нефть и газ-2018», Москва, 23–26 апр. 2018 г. – М. : Издат. центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. – Т. 2. – С. 380.
7. Москаленко, А.С. Битумные материалы на основе нейтрализованных кислых гудронов / А.С. Москаленко, Ю.А. Булавка // Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения : материалы V Междунар. молодежной науч.-практ. шк.-конф. (Уфа, 4–5 июня 2018 г.) ; отв. ред. О.С. Куровинцев. – Уфа : РИЦ БашГУ, 2018. – С. 188–192.

Поступила 20.08.2018

#### PRODUCTION OF BITUMINOUS MATERIALS ON THE BASIS OF NEUTRALIZED ACID TARS OF PETROCHEMICAL ENTERPRISES

Y. BULAUKA, Y. VISHNYAKOVA, V. LIAKHOVICH, H. MASKALENKA

*The article presents the results of the study on neutralizing acid sludge from the production of sulphonate additives by the JLLC “LLK-Naftan” with dolomite flour and chemical water slurry obtained with the help of bituminous roofing hot mastics corresponding to the requirements of GOST 2889 on the basis of a neutralized products. The proposed technology makes it possible to expand the raw material base resources for obtaining bituminous materials through the use of product waste and to reduce the cost for obtaining bitumen mastics.*

**Keywords:** acid sludge, neutralization, water treatment sludge, dolomite flour, bituminous mastics.