

Совет молодых ученых Российской академии наук  
Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной  
сферах при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и  
образованию

ПЯТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И  
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ  
ТОМ II**

СЕКЦИЯ «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»  
СЕКЦИЯ «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ»  
СЕКЦИЯ «МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЗЕЛеноЙ ХИМИИ»  
СЕКЦИЯ «АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Москва  
30 октября - 1 ноября 2019 г

УДК 661.12

ББК 24.95

Н 85

**Н85** ПЯТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ  
УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва.  
30 ОКТЯБРЯ - 1 НОЯБРЯ 20 19 г / Сборник материалов. ТОМ II - М: НПП "ИСИС", 2019 г, 682 с.  
**ISBN 978-5-6043996-2-0**

Мероприятие проводится при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 19-08-20132

**ISBN 978-5-6043996-2-0**



© Коллектив авторов

**СОВМЕСТНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ  
ПРОИЗВОДСТВ СО ШЛАМОМ ХИМВОДОПОДГОТОВКИ ТЭЦ  
JOINT UTILIZATION OF PETROCHEMICAL ACID TARS WITH THE WATER TREATMENT  
SLUDGE ON CHP PLANT**

Булавка Ю.А.

Bulauka Y. A.

*Беларусь, Полоцкий государственный университет, u.bylavka@psu.by*

Кислые гудроны в нефтехимическом производстве образуются при сернокислотной очистке минеральных масел, получении сульфонатных присадок, в процессах алкилирования с использованием серной кислоты в качестве катализатора и др. Данный вид отходов относится к наиболее трудно утилизируемым и представляет серьезную экологическую проблему для многих НПЗ. Кислый гудрон накапливается в отвалах и открытых прудах-накопителях, где с течением времени происходит вымывание кислоты атмосферными осадками и выделение  $SO_2$  и  $SO_3$ , в результате чего загрязняются водный и воздушный бассейны. В списке нефтеотходов кислые гудроны по объему занимают второе место и относятся к наиболее трудно утилизируемым отходам. В тоже время кислый гудрон является ценным вторичным материальным ресурсом для получения товарных нефтепродуктов [1-8].

Шламы химводоподготовки ТЭЦ образуются на стадиях предварительной очистки воды в процессе устранения временной жесткости воды гидроокисью кальция при водоподготовке на ТЭЦ, в твердом состоянии являются отходом 5 класса (практически не опасны), однако они, как правило, не находят квалифицированного применения, а скапливаются в отвалах и подпадают захоронению в поверхностных хранилищах. В состав шламов химводоподготовки ТЭЦ входят  $CaCO_3$ ,  $CaO$ ,  $MgCO_3$ ,  $MgO$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $SiO_2$  – основными компонентами являются гидроксид и карбонат кальция. Несмотря на то, что подобные отходы не содержат высокотоксичных веществ и в настоящее время остается проблема с их складированием на местности. Что обусловлено необходимостью отчуждения значительных площадей для поверхностных хранилищ, угрозы засоления территории, увеличения степени минерализации подземных вод расположенных рядом с территорией захоронения, кроме того возможно ухудшение гидрохимического режима водоемов [9-10].

Нами выполнена нейтрализация кислых гудронов (КГ) производства сульфонатных присадок белорусского нефтехимического предприятия шламом химводоочистки с Полоцкой ТЭЦ с  $pH = 11$  с получением на основе продуктов нейтрализации мастики битумной кровельной, соответствующей ГОСТ 2889.

Характеристика кислого гудрона, получаемого на установке сульфонатных присадок белорусского нефтехимического предприятия приведены в таблице 1.

*Таблица 1. Характеристика кислого гудрона, получаемого на установке сульфонатных присадок белорусского нефтехимического предприятия*

| Наименование                                                        | Значение,<br>% мас. |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Сульфокислоты в пересчете на группу $-SO_3H$                        | 25                  |
| Серная кислота                                                      | 4                   |
| Масла (1-3 гр. ароматических и нафтеново-парафиновых углеводородов) | 45                  |
| Асфальтены                                                          | 10                  |
| Смолы                                                               | 16                  |

Кислый гудрон нагревали при температурах  $80...110^\circ C$  и смешивали с шламом

химводоподготовки Полоцкой ТЭЦ в концентрациях 5-20 % мас. на КГ, время нейтрализации 20 минут. Исходный образец кислого гудрона характеризуется кислотностью 11,34% (определяли способом непосредственного титрования по [11]); кислотным числом 117,07 мг NaOH/г (по ГОСТ 6307), температурой размягчения по КИШ 45,5°С (по ГОСТ 11506), пенетрацией при 25 °С 138,4х 0,1 мм (по ГОСТ 11501).

Кислотное число определяли по ГОСТ 6307, следующим образом навеску кислого гудрона растворяли 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.

Для определения общей кислотности использован способ непосредственного титрования, предложенный Б.М. Рыбаком и И.Е. Блюминым [11]. Способ заключается в следующем: навеску гудрона растворяют в нейтрализованном спирто-бензольном растворе и титруют 0,5 н водным раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина.

На рисунке 1 приведена зависимость изменения кислотного числа КГ после нейтрализации шламом химводоподготовки Полоцкой ТЭЦ при температуре 110°С.

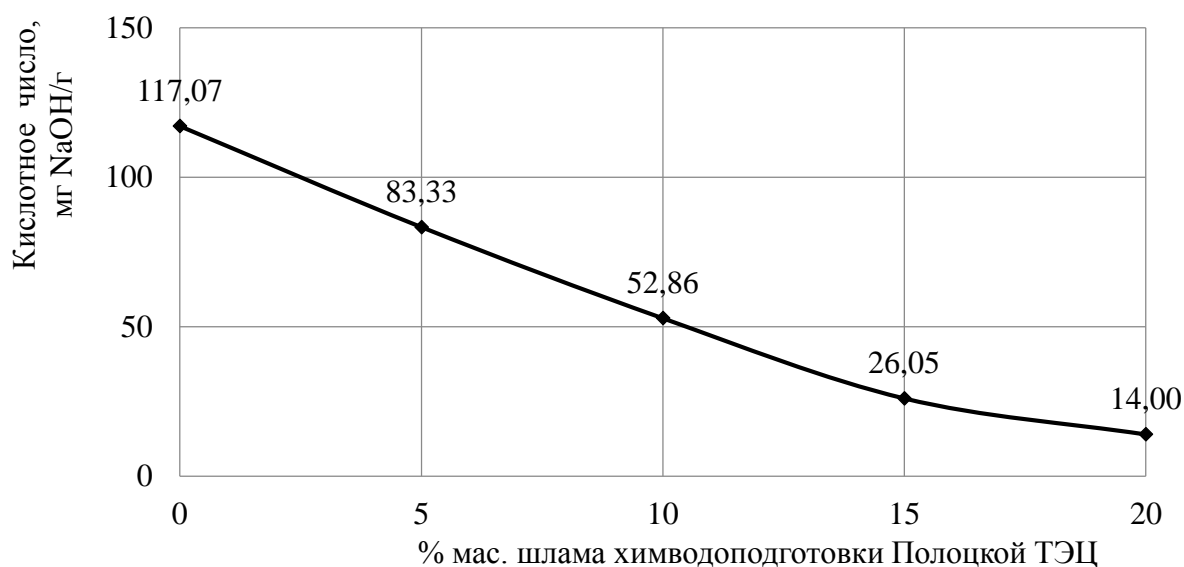


Рис.1 Зависимость изменения кислотного числа КГ после нейтрализации шламом химводоочистки.

Зависимость изменения кислотного числа кислого гудрона от концентрации шлама химводоподготовки Полоцкой ТЭЦ носит линейный характер ( $R^2=0,9757$ ). Аналогичная зависимость прослеживается и по изменению общей кислотности кислого гудрона после нейтрализации шламом химводоподготовки Полоцкой ТЭЦ при температуре 110 °С, что видно на рисунке 2.

При этом усановлено, что практически нейтральный продукт можно получить при обработке кислого гудрона производства сульфонатных присадок белорусского нефтехимического предприятия шламом химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ концентрацией около 15% мас. (остаточная кислотность 0,53%; кислотное число 26,05 мг NaOH/г).

На основе продуктов нейтрализации кислого гудрона белорусского нефтехимического предприятия шламом химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ предлагается получение мастики битумной кровельной горячей соответствующей требованиям ГОСТ 2889.

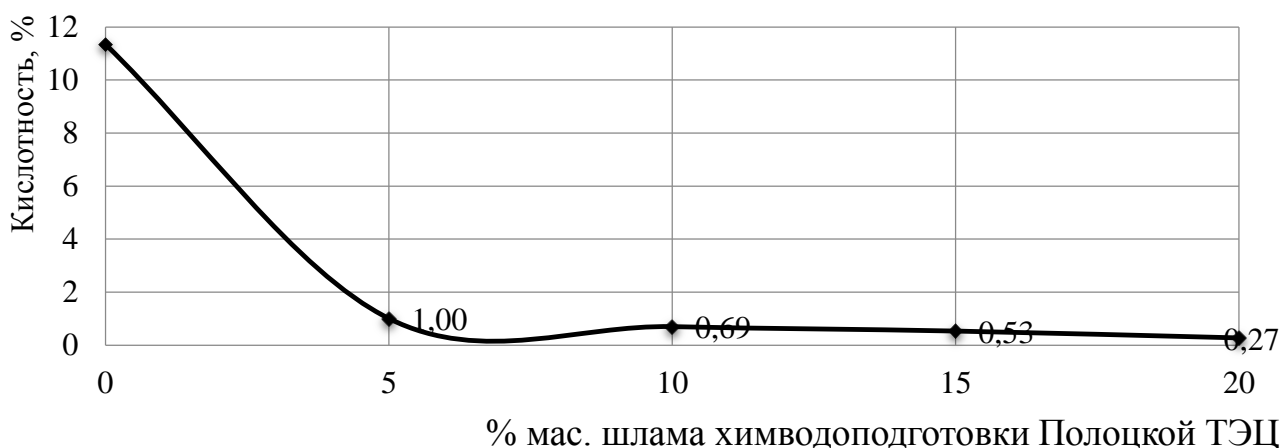


Рис.2 Зависимость изменения общей кислотности кислого гудрона после нейтрализации шламом химводоподготовки Полоцкой ТЭЦ при температуре 110 °С.

На рисунке 3 приведена зависимость изменения температура размягчения по КиШ (по ГОСТ 11506) битумной мастики после добавления продукта нейтрализации КГ (концентрация шлама химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ 15% масс.) при температуре 110°С в вяжущее БНД 60/90.

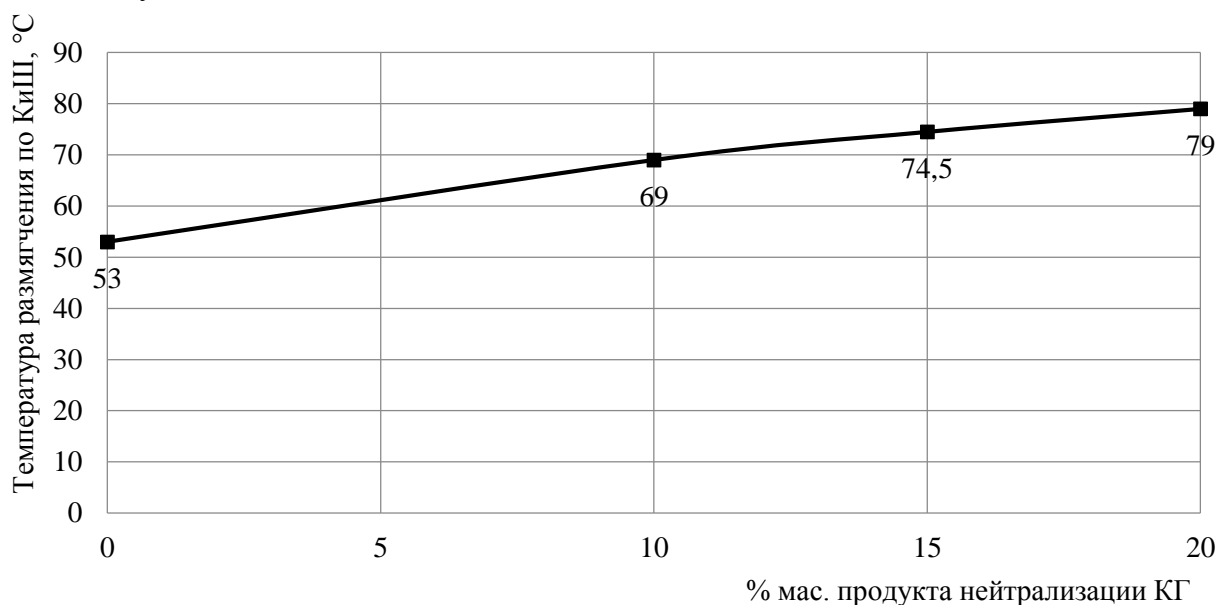


Рис.3 Зависимость изменения температуры размягчения по КиШ битумной мастики после добавления продукта нейтрализации кислого гудрона.

Температура размягчения мастики на основе БНД 60/90 повышается, поскольку добавляется нейтральный продукт с более высокой, чем у исходного вяжущего температурой размягчения 60°С, кроме того, происходят дополнительные процессы структурирования.

При вовлечении в битумное вяжущее БНД 60/90 продукта нейтрализации КГ с 15% мас. шлама химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ (образец 1) получили мастику битумную кровельную соответствующую требованиям марки МБК-Г-65 (см. таблицу 2): теплостойкость в течение 5 ч не менее 65°С, температура размягчения по КИШ 74,5°С, температура хрупкости ниже -15°С, выдерживает испытание на гибкость, при этом содержание пылевидного наполнителя не более 15% мас.

Таблица 2. Характеристика, предлагаемой мастики битумной кровельной на основе нейтрализованного кислого гудрона

| Наименование показателя                                        | МБК-Г-65 по ГОСТ 2889 | Образец 1          |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| 1. Теплостойкость в течение 5 ч, °С                            | не менее 65           | выдерживает при 65 |
| 2. Температура размягчения по методу «кольца и шара», °С       | 68-72                 | 74,5               |
| 3. Гибкость при температуре (18±2) °С на стержне диаметром, мм | 15                    | 15 (выдерживает)   |
| 4. Содержание наполнителя, % по массе: пылевидного             | 25-30                 | до 15              |
| 5. Содержание воды                                             | следы                 | отсутствие         |
| 6. Температура хрупкости битумного вяжущего, °С не выше        | -15                   | ниже -15           |

Таким образом, целесообразным способом совместной утилизации кислых гудронов производства сульфонатных присадок белорусского нефтехимического предприятия и шлама химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ, является нейтрализация КГ шламом химводоподготовки, последующее смешение с битумными вяжущими для получения товарного продукта – мастики битумной кровельной.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке образцов для исследования шлама химводоподготовки с Полоцкой ТЭЦ Ю.В. Вишняковой.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Якубовский С.Ф., Булавка Ю.А., Шведов А.П., Нестерович М.Г. Переработка кислого гудрона производства сульфонатных присадок в битумные материалы методом термоокисления // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки, 2015. № 3. С. 96-99
2. Булавка Ю.А., Вишнякова Ю.В., Ляхович В.А., Москаленко А.С. Получение на основе нейтрализованных кислых гудронов нефтехимических предприятий битумных материалов // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки, 2018. № 11. С. 108-111.
3. Kolmakov. G. A, Zanozina. V. F, Khmeleva. M. V., Okhlopkov. A. S, Grishin. D. F and Zorin. A. D. Group analysis of acid tars. Petroleum chemistry, №46(1). 2006. p. 16-21.
4. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Иванов П.С., Гришин Д.Ф., Зорин А.Д. Влияние серосодержащих кислот на пенетрацию и температуру размягчения битумов, полученных из кислого гудрона // Нефтехимия, 2007, том 47, № 2, с. 139-142
5. Мещеряков С.В., Спиркин В.Г., Хлебинская О.А., Люшин М.М. Переработка и утилизация кислых гудронов // Химия и нефтехимия. Приложение к журналу «Экология производства», 2005. № 2. С. 4 – 6.
6. Москаленко А.С., Стельмах Е.А., Булавка Ю.А. Получение битумных материалов на основе нейтрализованных кислых гудронов // Сборник докладов 72-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018» (23-26 апреля 2018 г. Москва). – Том 2., М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. С.380

7. Москаленко А.С., Булавка Ю.А. Битумные материалы на основе нейтрализованных кислых гудронов //Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения: материалы V Международной молодежной научно-практической школы-конференции (г. Уфа, 4-5 июня 2018 г.) / отв. ред. О.С. Куковинец. Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. С. 188-192.
8. Stelmakh K., Maskalenka H., Bulauka Y. Preparation of bituminous materials based on neutralized acid tar //European and national dimension in research. technology : Electronic collected materials of X Junior Researchers' Conference, Novopolotsk, May 10-11, 2018 / Polotsk State University ; ed. D. Lazouski [et al.], Novopolotsk, 2018. P.133-136
9. Лазебнов П.П., Пулина Н.Н. Шлам водоподготовительных установок теплоэнергетики как сырье для электродных покрытий //Автоматическая сварка, 2002. №9. С. 18-23.
10. Николаева Л.А., Бородай Е.Н. Ресурсосберегающая технология утилизации шлама водоподготовки на ТЭС//Монография. Казань.: КГЭУ, 2012. 110 с.
11. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 888 с.

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, И СТРУКТУРУ МОНОЗЕРЕННЫХ ПОРОШКОВ CZT(S,SE)**

### **THE INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PHASE COMPOSITION AND THE STRUCTURE OF MONOGRAIN CZT(S, SE) POWDERS**

Гапанович М.В.<sup>1</sup>, Варсеев Д.Н.<sup>1,2</sup>, Дремова Н.Н.<sup>1</sup>, Седловец Д.М.<sup>3</sup>, Новиков Г.Ф.<sup>1,2</sup>  
Gapanovich M.V, Varseev D.N., Dremova N.N., Sedlovets D.M., Novikov G.F.

<sup>1</sup> Россия, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, gmw1@mail.ru

<sup>2</sup> Россия, МГУ им. М.В.Ломоносова, DmiVars@mail.ru

<sup>3</sup> Россия, ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, sedlovets@iptm.ru

В последнее время приобретают популярность тонкопленочные солнечные батареи на основе  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_4$  (CZTS). Преимущество данных материалов состоит в том, что для эффективного поглощения солнечного света достаточно пленки толщиной всего несколько микрон, тогда как при использовании кристаллического кремния необходим слой около 200 мкм. При этом CZTS имеет ряд преимуществ перед другими соединениями. Основное из них состоит в том, что в его состав не входят редко встречающиеся элементы. При этом данный материал мало токсичен и сравнительно экологически чист, что делает солнечные батареи на его основе потенциально дешевыми. При этом особый интерес представляет новая отрасль – т.н. «порошковая» фотовольтаика, подразумевающая применения монокристаллических порошков CZTS для создания гибких солнечных батарей.

Однако промышленного производства таких батарей в мире до сих пор нет, что обусловлено сложностью синтеза однофазных порошков CZTS заданного состава.

В данной работе из бинарных прекурсоров методом перекристаллизации в расплаве KI получены монокристаллические образцы кестеритов CZTS,Se. Исследован фазовый состав и