

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.775.625.85

### ПЕРЕРАБОТКА КИСЛОГО ГУДРОНА ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФОНАТНЫХ ПРИСАДОК В БИТУМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТОДОМ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ

*канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ; канд. техн. наук Ю.А. БУЛАВКА;  
канд. техн. наук, доц. А.П. ШВЕДОВ; М.Г. НЕСТЕРОВИЧ  
(Полоцкий государственный университет)*

*Анализируется состояние проблемы утилизации кислых гудронов. Исходя из результатов проведенного анализа предложена доступная для реализации технология переработки кислого гудрона производства сульфонатных присадок СООО «ЛЛК-Нафтан» в битумные материалы методом его термоокисления и последующего компаундирования с остаточным гудроном. Предлагаемый способ позволяет получить дорожный битум, соответствующий требованиям СТБ 1062-97 и СТБ EN 12591-2010, а рекомендуемая технология – расширить базу сырьевых ресурсов для получения битумных материалов за счет использования отхода производства сульфонатных присадок, удешевить процесс получения дорожного битума.*

**Введение.** Проблемы экологической безопасности и современных методов утилизации отходов производства в условиях устойчивого промышленного роста приобретают все большее значение. Особенно остро стоят эти вопросы на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли.

Отходы нефтехимических производств – кислые гудроны – образуются при сернокислотной очистке минеральных масел, получении сульфонатных присадок, в процессах алкилирования с использованием серной кислоты в качестве катализатора и др. [1]. Данный вид отходов представляет серьезную экологическую проблему. Являясь отходом 2-го класса опасности (код отхода 5480601 согласно Постановлению Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 08.11.2007 № 85 «Об утверждении классификатора отходов, образующихся в Республике Беларусь»), 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.

Однако кислый гудрон является ценным вторичным материальным ресурсом для получения некоторых продуктов, в том числе товарных нефтепродуктов. Постоянная потребность в таких товарных нефтепродуктах, как дорожный битум, кровельные мастики и другие с относительно высокой себестоимостью, обуславливают необходимость поиска новых путей их получения, в том числе с использованием менее дорогостоящих компонентов сырья, в частности кислых гудронов, что определяет актуальность исследований в данном направлении.

Анализ патентных исследований по проблеме получения битумов или битумных композиций из кислого гудрона показал, что, несмотря на широкий спектр известных решений промышленного и полупромышленного уровня без добавок каких-либо компонентов, из кислого гудрона не удалось получить продукта, удовлетворяющего требованиям на битумные материалы. Способы переработки кислых гудронов с получением битумных материалов в качестве обязательных стадий, как правило, включают их нейтрализацию реагентом с последующим разделением эмульсии, выделение нейтрлизованного продукта и термоокисление продуктов нейтрализации. Например, предложены такие методы:

- переработка кислых гудронов с получением вязущего путем их нейтрализации водным щелочным раствором с последующим нагревом нейтрлизованного продукта до 160...180 °С в течение 4...5 ч [3]. Однако полученный битумный материал имеет невысокие вязущие свойства, например растяжимость при 25 °С составляет 17,5 см. Данный способ утилизации характеризуется длительностью, высокими энергозатратами на процесс и высоким содержанием воды в получаемом продукте;

- получение битума дорожного и строительного путем совместной переработки кислого гудрона (с кислотным числом 12...30 мг КОН/г гудрона) и прямогонного гудрона (10 % кислого гудрона и 90 % прямогонного гудрона) [4], но вследствие более низкого, чем из прямогонного гудрона, качества и повышения себестоимости получаемого битума этот способ не находит широкого применения;

- переработка кислых гудронов производства сульфонатных присадок путем нейтрализации водными растворами щелочей с получением нейтрального продукта [5]. Существенный недостаток метода заключается в том, что образуются два слоя и только отделяемый верхний слой используют для получения дорожного битума;

- переработка кислого гудрона путем нейтрализации щелочью и последующим термоокислением продуктов нейтрализации в присутствии модифицирующей добавки – элементарной серы – в количестве 5...10 % на 100 % окисляемого сырья с получением битумных вяжущих на основе кислого гудрона с характеристиками строительного битума [6]. Однако полученный материал имеет низкие значения растяжимости – около 12 см при 25 °С;

- получение битума путем смешения кислых отходов нефтепереработки с нагретыми высококипящими нефтепродуктами с получением реакционной массы и газобитумной пены с последующим ее разрушением [7]. Данный способ не нашел применения из-за сложного и дорогостоящего аппаратного оформления;

- получение битумного вяжущего путем нейтрализации кислого гудрона, осушки и окисления при повышенной температуре продуктов нейтрализации и дополнительного окисления воздухом полученных продуктов окисления в присутствии 40...60 масс. % асфальта деасфальтизации нефтяных масел пропаном при 140...160 °С в течение 20...60 мин при расходе воздуха 0,5...0,8 л/мин·кг [8]. Недостатки этого способа заключаются в частичной утилизации кислого гудрона (только его верхнего органического слоя), длительности и затратах на осуществление процесса нейтрализации.

Во всех рассмотренных способах переработки кислого гудрона с получением битумных материалов используется нейтрализующий агент и (или) процесс окисления углеводородного сырья кислородом воздуха. Следует отметить, что процессу нейтрализации свойственно образование большого количества сточных вод. Кроме того, получение битумных материалов данными способами предусматривает наличие четырех стадий: термообработку, выпаривание воды, нейтрализацию и окисление, которые требуют наличия нескольких аппаратов, что ведет к удорожанию процесса производства битума.

Цель данного исследования – расширение ассортимента битумных материалов за счет более полного использования кислого гудрона, побочного продукта производства сульфонатных присадок, снижение трудоемкости и стоимости процесса за счет исключения стадии нейтрализации.

**Методы исследований.** Поставленная цель решалась путем медленного нагрева и термообработки при 160 °С при атмосферном давлении в течение 40 минут с постоянным перемешиванием и отводом парогазовой среды масляного кислого гудрона производства сульфонатных присадок СООО «ЛЛК-Нафтан», содержащего в составе органическую массу (смолисто-масляные вещества 40...60 % масс.; смолисто-асфальтеновые 5...10 % масс.; сульфокислоты в пересчете на SO<sub>3</sub>H – 15...25 % масс.; серную кислоту – 2...4 % масс.; воду – 1,5...2 % масс.). Снижение кислотного числа с 6 до 1 мг КОН/г. Полученный продукт смешивали и прогревали при 140 °С в течение 40 минут с утяжеленным гудроном (остаточным битумом) с условной вязкостью при 80 °С не менее 25, полученным глубоким отгоном масляных фракций на установке ВТ-1 ОАО «Нафтан», в соотношении:

- для первого образца: 10 % масс. кислого гудрона и 90 % масс. прямогонного гудрона (при этом кислотное число смеси снижается до 0,02 мг NaOH/г);

- для второго образца: 15 % масс. кислого гудрона и 85 % масс. прямогонного гудрона (кислотное число смеси снижается до 0,04 мг NaOH/г).

Для полученных образцов определяли:

- глубину проникания иглы (пенетрацию) в соответствии с требованиями ГОСТ 11501-78 [9];

- температуру размягчения по методу КиШ в соответствии с ГОСТ 11506-73 [10];

- растяжимость (дуктильность) по ГОСТ 11505-75;

- температуру хрупкости по Фраасу по ГОСТ 11507-78;

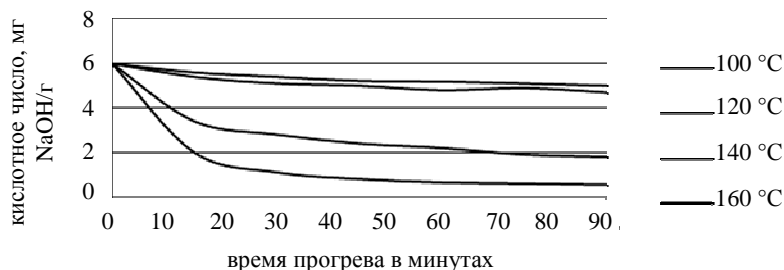
- температуру вспышки в открытом тигле по ГОСТ 4333-87;

- индекс пенетрации расчетным путем по методике, приведенной в [11].

**Результаты и их обсуждение.** Кислые гудроны представляют собой густую, вязкую массу с резким кислотным запахом, обусловленным наличием в их составе сернистых соединений, отличающихся высокой коррозионной агрессивностью по отношению к металлам. При термообработке кислого гудрона производства сульфонатных присадок происходит низкотемпературное разложение, заключающееся во взаимодействии серной кислоты со смолисто-масляными и смолисто-асфальтеновыми веществами органической части кислого гудрона, которые выступают в роли органических восстановителей. Вследствие реакций дегидрирования и конденсации увеличивается содержание смол и асфальтенов. Вероятная схема процесса может быть представлена следующим образом:



По сравнению с исходным кислым гудроном снижается концентрация окисляющего агента, что установлено по уменьшению значения кислотного числа кислого гудрона (рисунок), при этом образуется гомогенная нерасплаивающаяся битумная масса, которая, по нашему мнению, может применяться в качестве вяжущего для получения битумных материалов.



Зависимость кислотного числа кислого гудрона от времени и температуры прогрева

Летучие продукты, содержащие сернистый газ, могут поглощаться в абсорбере аммиачной водой или раствором кальцинированного натрия. Установлено, что увеличение времени выдержки более 40 минут экономически нецелесообразно, так как кислотное число значительно не меняется. Увеличение температуры прогрева кислого гудрона свыше 160 °C приводит к росту температуры размягчения исходного материала до 70 °C и выше, снижению глубины проникания иглы до 20×0,1 мм (при 25 °C). Это, вероятно, обусловлено образованием в реакционной массе нерастворимых соединений – карбенов и карбоидов, что может стать причиной закоксовывания оборудования.

Показатели качества полученных образцов битумных материалов и приоритетные свойства вязких дорожных битумов марки БД 40/60 (производимых в соответствии в СТБ 1062-97), 35/50, 40/60 и 50/70 (производимых в соответствии в СТБ EN 12591-2010) представлены в таблице 1.

Технические требования к нефтяным битумам, характеристика образцов

Наименование показателя	Образец 1	Образец 2	СТБ 1062-97	СТБ EN 12591-2010		
			БД40/60	35/50	40/60	50/70
Глубина проникания иглы (пенетрация), 0,1 мм при 25 °C	55	47	40...60	35...50	40...60	50...70
Температура размягчения по кольцу и шару °C	51	55	не ниже 51	50...58	45...56	46...54
Температура хрупкости по Фраасу °C	-23	-17	не выше -12	не выше -5	не выше -7	не выше -8
Растяжимость (дуктильность), см, при 25 °C	100	85,6	не менее 45	не нормируется		
Индекс пенетрации	-0,74	-0,17	от -1,0 до +1,0	от -1,5 до +0,7		
Температура вспышки °C, не ниже	240			230		

Из таблицы видно, что показатели качества образца 1 битумного материала соответствуют характеристикам вязких дорожных битумов марки БД 40/60 (СТБ 1062-97), 40/60 и 50/70 (СТБ EN 12591-2010), а образца 2 битумного материала соответствуют показателям вязких дорожных битумов марки БД 40/60 (СТБ 1062-97), 35/50 и 40/60 (СТБ EN 12591-2010).

Исследование стабильности при продолжительном хранении при повышенных температурах по ГОСТ 18180-72 полученных образцов 1 и 2 битумных материалов показали, что после прогрева (+163 °C / 300 мин) абсолютное значение изменения массы образцов составило не более 0,006 % масс., а остаточная пенетрация и увеличение температуры размягчения соответствовали требованиям на битумы 35/50, 40/60 и 50/70 по СТБ EN 12591-2010 и БД40/60 по СТБ 1062-97.

Таким образом, исходя из проведенного исследования можно сделать следующие **выводы**:

- компаундирование 10...15 % масс. добавки подвергнутого низкотемпературному нагреву кислого гудрона производства сульфатных присадок СООО «ЛЛК-Нафтан» с остаточным гудроном позволяет получить дорожный битум, соответствующий требованиям СТБ 1062-97 и СТБ EN 12591-2010;

- предложенный способ переработки кислого гудрона производства сульфонатных присадок в битумные материалы дает возможность расширить сырьевые ресурсы за счет использования отхода производства, снизить нагрузку на окружающую среду и снизить затраты, необходимые для процесса получения дорожного битума.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ вяжущих битумных материалов, полученных из кислых гудронов, на соответствие требованиям ГОСТа / М.В. Хмелева [и др.] // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 4(1). – С. 93–97.
2. Колмаков, Г.А. Экологические и физико-химические аспекты процессов термической переработки кислых гудронов в дорожный битум: дис. ... канд. хим. наук: 03.00.16, 02.00.03 / Г.А. Колмаков; Нижегород. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2007. – 121 л.
3. Авторское свидетельство № 617937 СССР, МПК С10С3/04; опубл. 15.01.1979.
4. Авторское свидетельство № 165975 СССР, МПК С10С3/04; опубл. 1964.
5. Пархоменко, В.Е. Кислый гудрон как технологическое сырье / В.Е. Пархоменко. – М.: Гостоптехиздат, 1947.
6. Патент RU 2289605, МПК С10G17/10, С10С3/04; опубл. 20.12.2006.
7. Авторское свидетельство СССР № 973589, МПК С10С3/04; опубл. 15.11.1982.
8. Авторское свидетельство СССР № 810753, МПК С10С3/04; опубл. 07.03.1981.
9. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы: ГОСТ 11501-78. – М.: Стандартинформ, 2006. – 7 с.
10. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару: ГОСТ 11506-73. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.
11. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 432 с.

Поступила 29.01.2015

**THE TECHNOLOGY OF RECYCLING ACID TAR OF PRODUCTION OF SULFONATE ADDITIVES INTO BITUMINOUS MATERIALS BY THERMOOXIDATION METHOD**

**S. JAKUBOWSKI, Y. BULAUKA, A. SHVEDOV, M. NESTEROVICH**

*The article has analyzed the problem of disposing of acid tars and has offered technology of acid sludge production sulfonate additives JV "LLK-Naftan" in bituminous materials by thermal oxidation and its subsequent kompaundiraniya with a residual tar. The method allows to get road bitumen complies with the requirements of STB 1062-97 and STB EN 12591-2010 are proposed. The proposed technology will expand the base of raw material resources for bituminous materials by the use of waste production, reduce the cost of the process of obtaining road bitumen.*