

УДК 621.89

## АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАМОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СИНТЕЗЕ МОЮЩЕ-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК СУЛЬФОНАТНОГО ТИПА

*Е. А. СТЕЛЬМАХ, Т. Л. БЕЛЯЙ*

(Представлено: канд. техн. наук, доц. Ю. А. БУЛАВКА)

*Выполнен анализ динамики изменения физико-химических свойств (температуры вспышки в открытом тигле, условной вязкости и массовой доли воды) шламов, образующихся при синтезе моюще-диспергирующих присадок сульфонатного типа (концентрата кальциевых соединений) в ООО «ЭддиТек» от партии к партии.*

В настоящее время одним из основных путей перехода к ресурсосберегающим и безотходным технологиям в промышленности является рациональное использование всех видов ресурсов и снижение их потерь при производстве. Особый интерес вызывают исследования комплексной переработки органического сырья, побочных продуктов, отходов предприятий и вторичного сырья. Побочные продукты и отходы используют в качестве заменителей компонентов (в том числе в рамках программ импортозамещения) для производства материалов различного назначения или в качестве модификаторов свойств готового продукта, упрощающих и удешевляющих технологии их получения.

Нефтяные шламы, образующиеся на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях, являются значимым источником загрязнения окружающей среды. В настоящее время используются различные технологии их переработки: термические, химические, физические, физико-химические и биологические. Из-за высокой стабильности дисперсной системы нефтяных шламов индивидуальные способы: только механические или физико-химические методы обезвреживания и утилизации часто не обеспечивают эффективного извлечения из них ценных или опасных для окружающей среды компонентов. В связи с этим применяются комплексные методы их обезвреживания, включающие отстаивание, флотацию, дегазацию, сушку, обработку коагулянтами и флокулянтами, уплотнение, разделение, биоразложение и прочие. В то же время нефтяные шламы относятся к вторичным материальным ресурсам и по своему химическому составу и свойствам могут применяться вместо первичного сырья. Выбор метода переработки и обезвреживания шламов, зависит от количества содержащихся в них нефтепродуктов: в каждом конкретном случае при выборе варианта обезвреживания нефтяных шламов на предприятиях применяется дифференцированный подход с учетом как экологических, так и экономических показателей [1-8]. Вместе с тем, использование шлама в качестве сырья является одним из наиболее рациональных способов его утилизации, при котором достигаются положительные экологические и экономические эффекты, что определяет актуальность исследований в данном направлении.

В производствах сульфонатных присадок к смазочным маслам образуется тысячи тонн шлама, представляющего собой мелкодисперсную систему с плотностью 920...1200 кг/м<sup>3</sup> от светло-коричневого до черного цвета, содержащую присадку (до 30% масс.), сульфат кальция (до 30% масс.), карбонат кальция (до 40% масс.), гидроксид кальция (до 3% масс.) и воду (остальное). Только на трех нефтеперерабатывающих заводах (Новокуйбышевском, Уфимском и Омском) шлам образуется в объемах более 50 тыс. т/год и является многотоннажным отходом.

Шлам, образующийся при синтезе моюще-диспергирующих присадок сульфонатного типа выпускает ООО «ЭддиТек» под маркой «концентрат кальциевых соединений» согласно ТУ ВУ 390401182.046-2016. Концентрат кальциевых соединений может применяться в качестве компонента для производства дорожных герметизирующих и гидроизоляционных мастик, модифицированных битумов и асфальтобетонных смесей на их основе, а также наплавляемых кровельных материалов. Нормативные требования к концентрату кальциевых соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Нормативные требования к концентрату кальциевых соединений

Показатели	Минимум	Типичное значение	Максимум
Температура вспышки в открытом тигле, °С	150	165	–
Вязкость условная при 80 °С, с	–	55	–
Массовая доля воды, %	–	0,30	0,40
Условия применения	Срок годности при температуре окружающей среды составляет 1 год		

Для исследования выбран шлам производства сульфатных присадок ООО «ЭддиТек» после отгонки воды и толуола. В полученном твердом остатке после отгонки воды и растворителя содержание сульфата кальция, карбоната кальция и гидроксида кальция достигает около 50% масс. от остатка.

Микроструктура активных компонентов шлама от производства сульфатной присадки приведена на рисунке 1.

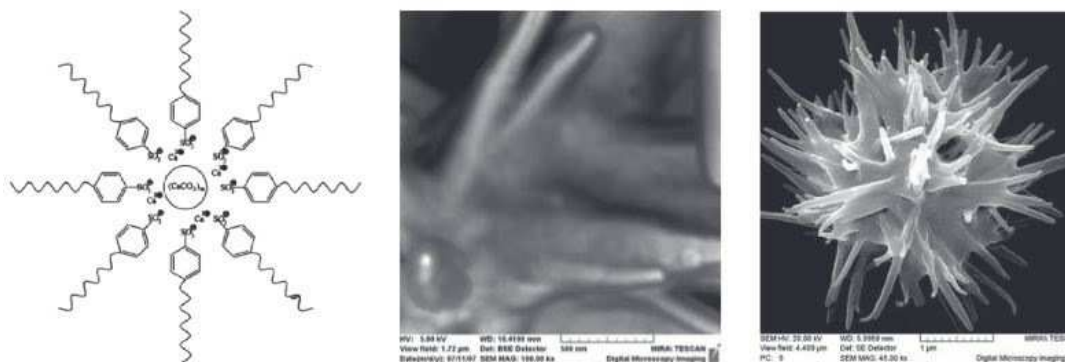


Рисунок 1. – Микроструктура активных компонентов шлама от производства сульфатной присадки [9]

Выполнен анализ динамики изменения физико-химических свойств (температуры вспышки в открытом тигле, условной вязкости и массовой доли воды) шламов, образующихся при синтезе моюще-диспергирующих присадок сульфатного типа (концентрата кальциевых соединений) в ООО «ЭддиТек».

На рисунке 2 приведена динамика изменения температуры вспышки в открытом тигле концентрата кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии.

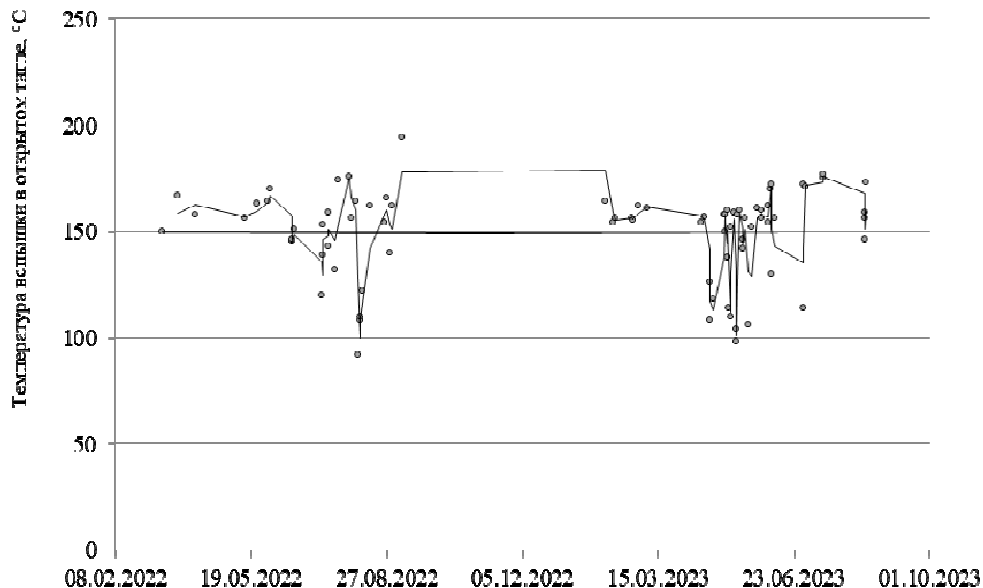
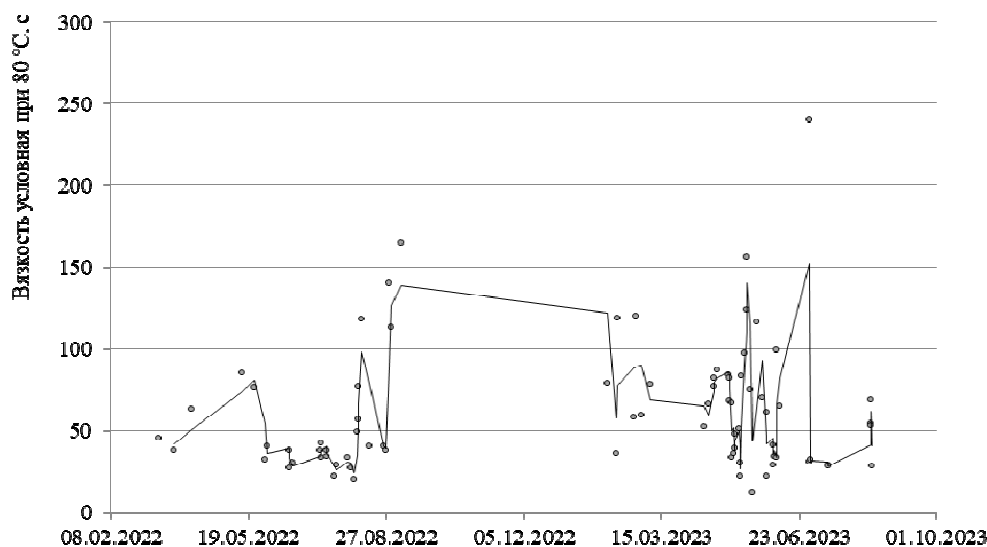


Рисунок 2. – Динамика изменения температуры вспышки в открытом тигле концентрата кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии

Результаты анализа динамика изменения температуры вспышки в открытом тигле концентрата кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии в ООО «ЭддиТек» за полуторогодовой период наблюдения показали, что в целом качество продукта по данному показателю поддерживается на стабильном уровне с температуры вспышки в открытом тигле выше 150 °С, однако регистрируется периоды (около 30% анализируемых проб) с выпуском брака обусловленные недостаточной отпаркой растворителя (толуола).

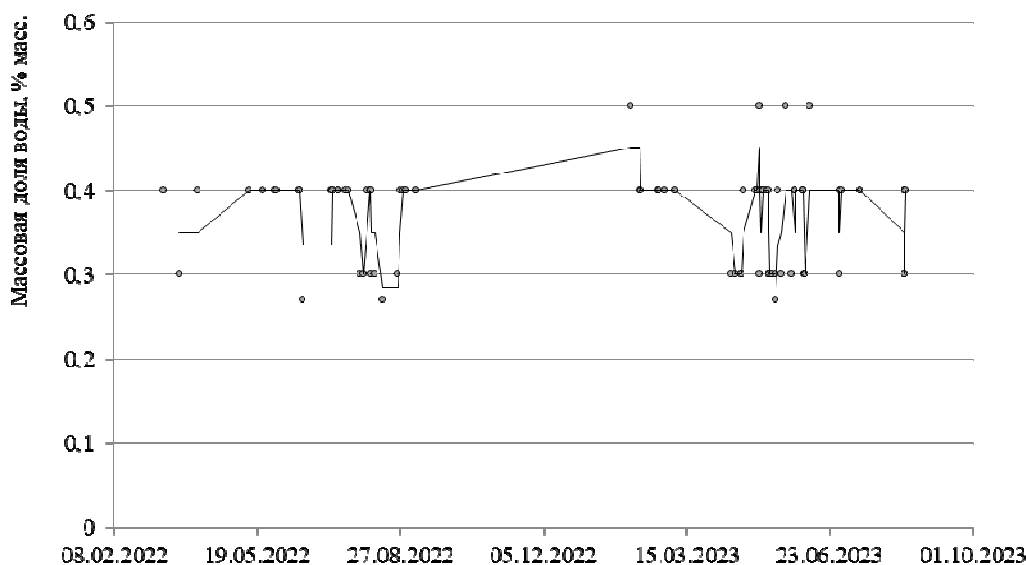
На рисунке 3 приведена динамика изменения условной вязкости при 80 °С концентрата кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии.



**Рисунок 3. – Динамика изменения условной вязкости при 80 °С концентрата кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии**

Результаты анализа динамика изменения условной вязкости при 80 °С концентрата кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии в ООО «ЭддиТек» за полуторогодовой период наблюдения показали, что исследуемый параметр изменяется в достаточно широких пределах от 12 до 240 с, что обусловлено различным остаточным содержанием присадки и растворителя.

На рисунке 4 приведена динамика изменения массовой доли воды концентрата кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии.



**Рисунок 4. – Динамика изменения массовой доли воды концентрата кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии, % масс.**

Результаты анализа динамика изменения массовой доли воды в концентрате кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии в ООО «ЭддиТек» за полуторогодовой период наблюдения показали, что исследуемый параметр изменяется в пределах от 0,27 до 0,5 % масс., что обусловлено различной степенью отпарки воды.

Результаты статистической обработки параметров физико-химических свойств концентрата кальциевых соединений в зависимости от выпускаемой партии в ООО «ЭддиТек» приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Результаты статистической обработки параметров физико-химических свойств концентрата кальциевых соединений выпускаемых ООО «ЭддиТек»

Параметр	Температура вспышки в открытом тигле °С	Вязкость условная при 80 °С, с	Массовая доля воды, % масс.
Среднее	149,38	61,29	0,37
Стандартная ошибка	2,40	4,43	0,01
Медиана	156	50	0,40
Мода	156	38	0,40
Стандартное отклонение	21,20	39,19	0,06
Дисперсия выборки	449,51	1536,06	0,003
Экцесс	0,36	4,98	-0,48
Асимметричность	-0,96	1,86	-0,09
Интервал	102	228	0,23
Минимум	92	12	0,27
Максимум	194	240	0,50
Уровень надежности (95,0%)	4,78	8,84	0,01

В целом, физико-химические свойства, такие как температура вспышки в открытом тигле, условная вязкость и массовая доля воды шламов, образующихся при синтезе моюще-диспергирующих присадок сульфонатного типа в ООО «ЭддиТек» поддерживается на стабильном уровне от партии к партии, однако регистрируются периоды с выпуском брака обусловленные недостаточной отпаркой растворителя (толуола). Данный факт необходимо учитывать при вовлечении шлама производства сульфонатных присадок в состав битумных материалов с целью увеличения долговечности, эластичности, окислительной стабильности, теплостойкости, адгезии товарного продукта за счет высокого остаточного содержания присадки (до 30% масс.), обладающей детергентно-диспергирующими, антиокислительными и нейтрализующими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Применение регенерированного отработанного моторного масла и органического отгона шлама в производстве мыльных и углеводородных пластичных смазок/ С.В. Покровская, Ю.А. Булавка, А.И. Богданович, А.В. Зубова // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Прикладные науки.– 2012. – № 11. – С.104-108.
2. Получение нефтяных дорожных битумов с использованием отходов нефтехимии /Русяева М.А., Ширабордина В.С., Булавка Ю.А.// Нефть и газ – 2017: сб. тез. 71-й Междунар. молодеж. науч. конф. (г. Москва, 18-20 апреля 2017 г.).-Том.2 - Москва: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2017. С.435
3. Полимер-модификатор для битумов из отходов производства /Булавка Ю.А. //Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: сб. материалов II науч.-техн. конф.– Москва: НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, 2020. – С.60-61.
4. Вовлечение отходов нефтехимии в производство битумных материалов /Булавка Ю.А.// Сборник тезисов докладов 74-й Междунар. молодеж. науч. конф. «Нефть и газ – 2020» (28 сентября-02 октября 2020 г, Москва). – Том 2.– М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им И.М. Губкина, 2020. –С.144-145
5. Булавка, Ю. А. Использование отходов топливно-энергетического комплекса в производстве битумных мастик / Ю. А. Булавка, Д. В. Стальмах // Нефтехимия – 2021 : материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–24 ноября 2021 г. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 145-148.
6. Использование отходов топливно-энергетического комплекса в производстве битумных мастик / Булавка Ю.А. //Новые горизонты - 2021: сб. материалов VIII Белорус.-Китай. молодеж. инновац. форума, 11-12 ноября 2021 года / Белорус. национал. техн. ун-т. – Минск : БНТУ, 2021. – Т. 2. – С. 24-26.
7. Переработка отходов теплоэнергетики в битумные материалы /Ю.А. Булавка, А.С. Юшкевич // Энергетика и энергосбережение: теория и практика. Сб. материалов VII Междунар. науч.-практ.конф.. Кемерово, 2023. С. 111-1-111-6.
8. Получение композиционных материалов на основе отходов нефтехимии и нефтепереработки/ Булавка Ю. А., Покровская С.В., Петровская Ю. С., Ширабордина В.С., Сыцевич В. И.// Нефтехимический комплекс. Науч.-техн. бюл.. Прил. к журналу «Вестник Белнефтехима» - №1(16) – 2017г.- С.10-12.
9. Исследование влияния добавок на свойства сульфонатных пластичных смазок: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Анисимова Анна Алексеевна. – М. - 2018. – 161 с.