

І.В. Фридер, П.І. Топільницький, О.Б. Гринишин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ВИКОРИСТАННЯ КИСЛИХ ГУДРОНІВ У ВИРОБНИЦТВІ НАФТОВИХ БІТУМІВ

ã Фридер І.В., Топільницький П.І., Гринишин О.Б., 2013

Розглянуто актуальну проблему утилізації кислих гудронів, які є відходами нафтопереробної промисловості. Вивчено метод нейтралізації кислих гудронів для нейтралізації сульфокислот і надлишкової кількості сірчаної кислоти. Наведено результати вивчення процесу окиснення нейтралізованого кислого гудрону і його сумісного окиснення з нафтовим гудроном. Встановлено принципову можливість використання кислих гудронів у виробництві бітумів.

Ключові слова: кислий гудрон, бітум, окиснення, нейтралізація.

The actual problem of acid sludge utilization which is the wasted products of oil-refining industry is examined. The neutralization method of acid sludge in order to neutralize sulfonic acids and excess of sulphuric acid is studied. The results of the oxidation process study of neutralized acid sludge and its joint oxidation with oil tar are given. The possibility of acid sludge application for the bitumen production is established.

Key words: acid sludge, bitumen, oxidation, neutralization.

Постановка проблеми. Поглиблення переробки нафти і використання прихованих ресурсів завжди було і залишається важливою проблемою нафтопереробної промисловості. Одним з напрямів поглиблення переробки нафти є максимально повне використання виробничих (промислових) відходів. Одними з таких відходів в нафтопереробній промисловості є побічні продукти сірчано-кислотного очищення нафтопродуктів, яких називають кислими гудронами.

Кислі гудрони належать до багатотоннажних відходів нафтової промисловості, утилізація яких є доволі складною науковою і технологічною проблемою. Вони утворюються під час очищення олів (трансформаторних, конденсаторних, медичних, парфумерних тощо) концентрованою сірчаною кислотою. У разі такого очищення видаляються вуглеводні, здатні взаємодіяти з сірчаною кислотою, смолисті компоненти, а також азотовмісні і сірковмісні сполуки. Суміш цих сполук разом із непрореагованою частиною сірчаної кислоти і є кислим гудроном [1].

З погляду фізичних властивостей кислі гудрони – це рідка, напіврідка або тверда маса чорного кольору, із запахом оксиду сірки. Кількісно і якісно кислі гудрони є складною сумішшю, що залежить від хімічної природи продукту, що очищується, умов очищення (концентрації сірчаної кислоти і температури процесу), та від тривалості зберігання самих кислих гудронів у спеціально відведених місцях. Усі кислі гудрони складаються з органічної та неорганічної частин. До органічної частини входять нерозчинні продукти реакції сірчаної кислоти з вуглеводнями, кисневмісними, сірковмісними і азотовмісними сполуками нафти, а також незначна частина вуглеводнів, що потрапили туди внаслідок нечіткості розділення. До неорганічної частини належить непрореагована сірчана кислота, вода і незначна кількість сірчано-кислого заліза. Компонентний склад свіжих технологічних кислих гудронів коливається у межах: сірчана кислота – 20–60 %, органічна частина – 30–50 %, вода – 3–10 %. У разі зливу свіжого технологічного кислого гудрону в ставки-накопичувачі він розділяється завдяки розбавлення водою, яка міститься у ставках на три шари: верхній – легка органічна частина, середній – водний шар з розчищеною сірчаною кислотою і водорозчинними з'єднаннями і нижній – важка частина кислого гудрону [2].

Сьогодні кислі гудрони вважають резервом виробництва нафтопереробної промисловості, що використовувався і використовується недостатньо, не завжди раціонально або взагалі не використовується і тоді кислі гудрони є вагомим тягарем виробництва та загрозою навколишнього середовища. Під час багатолітнього зберігання у відкритих ставках-накопичувачах кислі гудрони контактують з повітрям і є доступні опадам. Тому проблема їхньої раціональної утилізації є надзвичайно актуальною.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. За більш ніж 150-літнє використання у нафтопереробній промисловості способу сірчаноокислотного очищення нафтопродуктів запропоновано багато варіантів утилізації кислих гудронів. Це зумовлено не тільки можливістю вирішення екологічної проблеми, оскільки кислі гудрони є небезпечними для навколишнього середовища, але і тим, що в ставках-накопичувачах зосереджена велика кількість вуглеводнів та інших сполук, які, безсумнівно, повинні бути утилізованими з користю для народного господарства.

Сучасні технології переробки кислих гудронів розділяють на чотири основні групи: високотемпературне розщеплення; низькотемпературна утилізація; використання як компонента палива для промислових печей; комплексна переробка з одержанням палива, коксу та інших продуктів. Вибір тієї чи іншої технології залежить від складу кислого гудрону та можливості реалізації одержаних продуктів [1].

Одним з найрадикальніших напрямів переробки кислих гудронів є високотемпературне розщеплення, яке проводять за температури 800–1200 °С. Термічний крекінг кислого гудрону здійснюють за наявності органо-мінеральної добавки – горючих сланців, до складу яких входять карбонати кальцію і магнію, що зв'язують сірку кислих гудронів з утворенням сульфатів. В цьому процесі утворюється компонент котельного палива в кількості 50 % на сировину. Побічним продуктом є порошкоподібна маса – суміш мінеральної частини горючих сланців, сульфатів кальцію, магнію і коксу. Цей продукт рекомендовано використовувати у виробництві асфальтобетонів. Відома також технологія, що пропонує нейтралізувати кислі гудрони вапном з подальшим гранулюванням. Одержані гранули можна спалювати як паливо на цементних заводах та теплоелектростанціях. Ще одним низькотемпературним методом є нейтралізації кислого гудрону аміаком з утворенням сульфату амонію – мінерального добрива [1].

У результаті окисно-відновної взаємодії оливних кислих гудронів і залишку процесу деасфальтизації одержують смолисто-асфальтенові концентрати, які можуть використовуватися для одержання сульфокатіонітів [3]. Встановлено також принципову можливість використання донного шару кислих гудронів для одержання теплової енергії методом спалювання у циркулюючому киплячому шарі [4].

В окремих випадках органічна маса кислого гудрону може використовуватися як сировина для одержання бітумних матеріалів [5]. Кислий гудрон окислюють киснем повітря після нейтралізації за температури 200–300 °С. Одержання бітумних матеріалів із самого кислого гудрону супроводжується низкою перешкод, однією з основних є те, що одержаний продукт не завжди задовольняє вимоги ГОСТу на бітумні матеріали, тому для покращення експлуатаційних характеристик одержаних продуктів запропоновано модифікування бітумних матеріалів із кислих гудронів елементною сіркою [6].

Однак основні з описаних у літературі технологій утилізації стосуються так званого “свіжого” кислого гудрону. Кислий гудрон, який перебуває на зберіганні в ставках-накопичувачах протягом десятків років за своїми властивостями відрізняється від “свіжого” гудрону [7] і зазвичай не підлягає утилізації вищеписаними методами. У цій роботі вивчено один з напрямів утилізації саме кислого гудрону, який тривалий час перебував на зберіганні в ставках-накопичувачах.

Мета роботи – вивчити можливість використання нейтралізованого кислого гудрону, який тривалий час перебував на зберіганні в ставках-накопичувачах, в процесі одержання окиснених нафтових бітумів.

Експериментальна частина. Для вивчення можливості утилізації кислих гудронів та одержання за їхньою участю окиснених нафтових бітумів використовували кислий гудрон, відібраний із ставка-накопичувача Львівського дослідного нафтомаслозаводу. Основні фізико-хімічні показники і груповий склад кислого гудрону наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Груповий хімічний склад і фізико-хімічні показники кислого гудрону

№ з/п	Показник	Значення показника
1	Вміст олив, % мас., зокрема	20,0
	парафіно-нафтенові вуглеводні	7,4
	моноциклічні ароматичні вуглеводні	2,9
	біциклічні ароматичні вуглеводні	5,7
	поліциклічні ароматичні вуглеводні	4,0
2	Вміст смол, % мас.	7,4
3	Вміст сульфокислот, % мас.	50,8
4	Вміст механічних домішок, % мас.	11,6
5	Вміст води, % мас.	10,2
6	В'язкість по віскозиметру з отвором 5 мм за 100 °С, сст	96,2
7	Кислотне число, мг КОН/г	8,9
8	Вміст загальної сірки, % мас.	1,34

Для того, щоб вилучити сульфокислоти і залишкову кількість сірчаної кислоти з кислих гудронів був використаний метод нейтралізації. Процес нейтралізації проводили в скляному реакторі за температури 60 °С. Кислий гудрон нагрівали до 40–50 °С, відділяли механічні домішки і поміщали в реактор. Реактор з кислим гудроном ставили у водяну баню. Після досягнення необхідної температури додавали 30 %-ий розчин NaOH, постійно перемішуючи механічною мішалкою. Процес нейтралізації закінчували у разі досягнення показника $\text{pH} = 7$. Далі до нейтралізованого продукту додали воду у співвідношенні 1:1, продовжуючи перемішувати ще протягом 30 хв. У результаті одержали продукт, який складався із двох шарів: нижній шар – вода, і верхній шар – нейтралізований кислий гудрон. Отриманий верхній шар відділяли і проводили його нагрівання до температури 100–110 °С для випаровування залишкової кількості води. Отримували нейтралізований кислий гудрон з показниками, наведеними в табл. 2. Матеріальний баланс процесу нейтралізації кислого гудрону наведено в табл. 3.

Таблиця 2

Характеристика нейтралізованого кислого гудрону

№ з/п	Показник	Значення показника
1	Вміст механічних домішок, % мас.	7,0
2	Вміст води, % мас.	0,6
3	В'язкість по віскозиметру з отвором 5 мм за 100 °С, сст	63,5
4	Кислотне число, мг КОН/г	0,2
5	Вміст загальної сірки, % мас.	1,25

Таблиця 3

Матеріальний баланс процесу нейтралізації кислого гудрону

Стаття	% мас. на завантаження	% мас. на сировину
Взято:		
кислий гудрон	41,92	100,00
30 %-ий р-н NaOH	20,15	48,07
вода	37,93	90,48
Разом	100	238,55
Отримано:		
нейтралізований кислий гудрон (НКГ)	38,75	92,45
відпрацьована вода	61,25	146,10
Разом	100	238,55

Як сировину для одержання окиснених нафтових бітумів використовували гудрон, виділений із західноукраїнських парафіністих нафт, відібраний на ПАТ “НПК-Галичина” (м. Дрогобич) з такими показниками: температура розм’якшення за “кільцем та кулею” – 42 °С; дуктильність за 25 °С – 13 см; пенетрація за 25 °С – 245×0,1 мм. Як сировину для одержання компаундованих нафтових бітумів використовували товарний дорожній бітум, одержаний на ПАТ “Укртатнафта” (м. Кременчук) з такими показниками: температура розм’якшення за “кільцем та кулею” – 48 °С; дуктильність за 25 °С – 67 см; пенетрація за 25 °С – 75×0,1 мм.

Одержання окиснених бітумів здійснювали на лабораторній установці, яка складається з реакторного блоку, системи подачі повітря і вузла охолодження і вловлювання летких продуктів окиснення. Одержання компаундованих бітумів проводили на лабораторній установці змішування. Зразки одержаних бітумів аналізували з визначенням дуктильності за 25 °С (за ГОСТ 11505-75), пенетрації за 25 °С (за ГОСТ 11501-78) та температури розм’якшення по КіК (за ГОСТ 11506-73). Індекс пенетрації розраховували за значенням температури розм’якшення і пенетрації за 25 °С відповідно до стандартної методики [8]. Температуру крихкості розраховували залежно від температури розм’якшення та індексу пенетрації [9].

Обговорення результатів досліджень. З літературних джерел відомо, що кислий гудрон може використовуватися як сировина для виробництва нафтових бітумів, але невідомо, чи підлягає цьому методу утилізації кислий гудрон, який тривалий час перебував під впливом зовнішніх чинників (контакт з повітрям, атмосферними опадами, дія сонячного проміння, забруднення механічними домішками тощо). Тому спочатку необхідно було вивчити процес одержання окиснених бітумів з використанням як сировини нейтралізованого кислого гудрону (НГК), характеристику якого наведено в табл. 2. Окиснення проводили на лабораторній установці за температури 250 °С при об’ємній витраті повітря 2,5 год⁻¹ протягом 3–6 год.

Як показали результати досліджень (табл. 4), у разі збільшення тривалості окиснення нейтралізованого кислого гудрону від 3 до 9 год температура розм’якшення одержаного бітуму зростає від 62 °С до 79 °С, водночас пенетрація бітумів зменшується від 113×0,1 мм до 64×0,1 мм. Дуктильність бітумів, одержаних окисненням кислого гудрону, є незначною (3–4 см). Проведено порівняння характеристики отриманих бітумів з вимогами нормативних документів і встановлено, що методом окиснення нейтралізованого кислого гудрону не вдається одержати жодної марки товарного бітуму. Тому надалі вивчали можливість використання нейтралізованого кислого гудрону як компонента сировини для одержання бітумів.

Таблиця 4

Вплив тривалості окиснення нейтралізованого кислого гудрону на властивості отриманих бітумів

Показник	Тривалість окиснення, год		
	3	6	9
Температура розм’якшення за “кільцем та кулею”, °С	62	70	79
Дуктильність за 25 °С, см	3	4	4
Пенетрація за 25 °С, 0,1 мм	113	80	64

Примітки: температура окиснення – 250 °С; об’ємна швидкість подачі повітря – 2,5 хв⁻¹.

Процес сумісного окиснення нейтралізованого кислого гудрону і нафтового гудрону проводили на лабораторній установці за температури 250 °С при об’ємній витраті повітря 2,5 год⁻¹ протягом 6 год. Результати досліджень наведено в табл. 5. Встановлено, що у разі збільшення вмісту нейтралізованого кислого гудрону в сировинній суміші від 5 до 20 % мас. температура розм’якшення одержаного бітуму зростає від 48 °С до 52 °С, пенетрація бітумів зменшується від 134×0,1 мм до 97×0,1 мм, а дуктильність

бітумів та їхня температура крихкості незначно знижується. Отриманий бітум за основними показниками наближається до дорожнього бітуму БНД 90/130.

Таблиця 5

Вплив вмісту нейтралізованого кислого гудрону у сировинній суміші на властивості окиснених нафтових бітумів

Показник	Вміст НКГ у сировинній суміші, % мас.			
	0	5	10	20
Температура розм'якшення за "кільцем та кулею", °С	46	48	50	52
Дуктильність за 25 °С, см	14	12	10	9
Пенетрація за 25 °С, 0,1 мм	163	134	112	97
Індекс пенетрації	1,4	1,2	1,1	1,0
Температура крихкості, °С	-14	-14	-12	-11

Примітки: температура окиснення – 250 °С; тривалість окиснення – 6 год; об'ємна швидкість подачі повітря – 2,5 хв⁻¹.

Вивчено також можливість введення нейтралізованого кислого гудрону в товарні бітуми. Для цього нейтралізований кислий гудрон у кількості 5–20 % мас. вводили в товарний дорожній бітум БНД 60/90. Як показали результати досліджень (табл. 6), у разі введення НКГ у бітум властивості останнього дещо погіршуються, зокрема знижується температура розм'якшення і дуктильність та підвищується пенетрація. Однак за вмісту нейтралізованого кислого гудрону в бітумі 5–7 % мас. властивості бітумів погіршуються незначно і отриманий компаундований бітум відповідає вимогам нормативних документів до дорожніх бітумів. Крім цього, використання кислого гудрону як компонента сировини для виробництва бітумів істотно знизить їхню собівартість, оскільки вартість кислого гудрону набагато нижча, ніж вартість нафтового гудрону. Отже, в такий спосіб можна частково вирішити проблему утилізації кислих гудронів, які в значних кількостях знаходяться на зберіганні в спеціальних ставках-накопичувачах.

Таблиця 6

Характеристика компаундованих бітумів, одержаних з використанням нейтралізованого кислого гудрону

Показник	Вміст НКГ в бітумі, % мас.			
	0	5	10	20
Температура розм'якшення за "кільцем та кулею", °С	48	47	45	42
Дуктильність за 25 °С, см	67	61	53	38
Пенетрація за 25 °С, 0,1 мм	75	82	88	101

Примітка: сировина – дорожній бітум БНД 60/90.

Висновки. Встановлено принципову можливість використання нейтралізованого кислого гудрону у бітумному виробництві. Доведено, що нейтралізований кислий гудрон можна вводити в сировину для одержання окиснених нафтових бітумів або додавати до готового бітуму. Показано, що додавання нейтралізованого кислого гудрону до основної сировини в кількості 5–7 % мас. незначно погіршує властивості бітумів. Однак, враховуючи зниження собівартості бітуму і можливість часткового вирішення проблеми утилізації накопичених за останні десятиліття кислих гудронів, цей метод може бути використаний у промисловості.

1. Дворянинов Н.А., Зорин А.Д., Каратаев Е.Н. и др. Новые технологические решения для переработки кислых гудронов и нефтешламов в товарные виды продукции // Рециклинг отходов. –

2007. – № 4. – С. 12–15. 2. Антонишин В.И., Дмытрах Я.Р., Малык Ю.А. Характеристика масляных кислых гудронов в прудах-накопителя // Нефтяная и газовая промышленность. – 1987. – № 1. – С. 50–52. 3. Поконова Ю.В. Масляные кислые гудроны как сырье для получения катионитов // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 3. – С. 48–50. 4. Тумановский А.Г., Кособокова Э.М., Рябов Г.А. Выработка энергоносителей как способ утилизации донного слоя кислых гудронов // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 6. – С. 3–7. 5. Филиппова О.И. Исследование процесса окисления кислого гудрона в битумное вяжущее / Филиппова О.И., Макаров В.М. // Ярославский гос. техн. ун-т. Изв. Вузов. Химия и хим. технол. – 2002. – 45. – № 7. – С. 41–44. 6. Сыроварова А.Н., Филиппова О.П., Макаров В.М. Исследование процесса электрохимического окисления кислого гудрона при модификации его серой // Химия и химическая технология. – 2009. – № 8 (том 52). – С. 94–96. 7. Топільницький П.І., Приварська М.І., Романчук В.В. та ін. Проблеми утилізації ставкових кислих гудронів // Тези доп. 2-го Міжн. Конгресу “Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування”. – Львів, 2012. – С. 66. 8. Битумы нефтяні дорожні в’язкі. Технічні умови: ДСТУ 4044-2001. – К.: Держстандарт України, 2001. 9. Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Гун Р.Б. – М.: Химия, 1973. – 432 с.