

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ

Жаринов И.В.

*ФБГОУ ВПО «Дзержинский политехнический институт (филиал)
Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева»,
Дзержинск, e-mail: i_zharinov@mail.ru*

Проведено исследование процесса нейтрализации прудовых кислых гудронов на основные характеристики гудрона: температура размягчения, кислотность. Учитывалось количество нейтрализующих добавок, время процесса нейтрализации. Добавление нейтрализующего реагента (доломитовой муки) в количестве 5-10% позволяет нейтрализовать свободную серную кислоту, содержащуюся в прудовых кислых гудронах, но приводит к уменьшению температуры размягчения нейтрализованного кислого гудрона. Окислительная обработка кислого гудрона позволяет значительно улучшить его характеристики.

Ключевые слова: кислые гудроны, прудовые гудроны, нефтепереработка, нейтрализация, доломитовая мука

NEUTRALIZATION OF ACID TARS

Zharinov I.V.

*Dzerzhinsky Polytechnic Institute (branch) Nizhny Novgorod state technical University n.a. R.E. Alekseev,
Dzerzhinsk, e-mail: i_zharinov@mail.ru*

A study of the process of neutralization of acid tars on the main characteristics of the tars: softening temperature, acidity. Take into account the amount of neutralizing additives, the process of neutralization. The addition of a neutralizing agent (dolomite powder) in an amount of 5-10% allows to neutralize the free sulfuric acid contained in pond acidic tars, but leads to a decrease of the softening temperature of the neutralized acid sludge. Oxidative treatment of the acid tar can significantly improve its performance.

Keywords: acid tars, pond tars, oil refining, neutralization, dolomite powder

Кислые гудроны (КГ) образуются в качестве отходов нефтеперерабатывающей промышленности. В настоящее время разработан ряд методов переработки КГ, образующихся на нефтеперерабатывающих заводах [1-3]. Однако остается нерешенной проблемы переработки КГ, складированных в прудах-накопителях (т.н. «прудовые гудроны (ПКГ)»). Пруды-накопители являются источниками экологической опасности из-за непрерывного проникновения опасных веществ в атмосферу за счет испарения в летнее время и их вымывание в почву осадками. На территории Нижегородской области общая масса имеющихся ПКГ составляет около 250 тыс. т. Один из прудов, находящийся вблизи поселка Березовая Пойма, расположен в 50 м от федеральной трассы М7 «Москва-Казань». Несмотря на близкое расположение населенных пунктов и водоемов, проблема ликвидации данных объектов до сих пор не решена.

В настоящее время имеется несколько направлений по переработке ПКГ [4, 5]. Нетъемлемой стадией большинства технологий является нейтрализация содержащейся в них серной кислоты. В качестве нейтрализующего агента возможно использование доломитовой муки (ДМ). Ее применение позволяет надежно нейтрализовывать свободную серную кислоту, что предотвращает чрезмерную коррозию оборудования.

Однако внесение дополнительных веществ в КГ может отрицательно сказаться

на характеристиках конечного продукта – битума или битумной мастики. Поэтому целью исследования является изучение влияния добавки нейтрализующего агента (ДМ) в КГ на основные показатели качества товарного продукта.

Материалы и методы исследования

Работы проводились в ДПИ (филиале) НГТУ, г. Дзержинск. В ходе исследований была обработана проба КГ из пруда-накопителя, расположенного в Нижегородской области. Перед проведением экспериментов по нейтрализации пробы подвергались обезвоживанию. Анализы проводились по методикам согласно ГОСТ 2889-80 «Мастика битумная кровельная горячая. Технические условия», ГОСТ 6307-75 «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей», ГОСТ 2477-65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды».

Обработку КГ проводили в две стадии. На первой стадии КГ нагревали до температуры 80-110°C и смешивали с (ДМ) в заданном массовом соотношении КГ:ДМ от 95:5 до 80:20. Время нейтрализации составило 20 минут.

Результаты исследования и их обсуждение

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

Свойства исходной пробы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства исходной пробы ПКГ

Параметр	Значение
Цвет	Черный, блестящий
Запах	Резкий, качественно определяется присутствие в парах сероводорода и меркаптанов
Плотность	
Кислотность	Кислый
Температура размягчения t_p , °C	25
Теплостойкость $T_{тст}$, °C	30
Гибкость	Не определялась
Вода	следы

Таблица 2

Влияние параметров нейтрализации на характеристики продукта.

Температура, °C	Соотношение ПКГ:ДМ	Кислотность	Температура размягчения, °C	Теплостойкость, °C
80	95:5	Слабокислая	40,1	47,5
	90:10	Отсутствие водорастворимых кислот и щелочей	42,3	48,1
	85:15	Отсутствие водорастворимых кислот и щелочей	43,5	48,7
	80:20	Отсутствие водорастворимых кислот и щелочей	45,8	49,8
90	95:5	Слабокислая	44,5	50,1
	90:10	Отсутствие водорастворимых кислот и щелочей	47,4	53,2
	85:15	-/-	49,5	56,7
	80:20	-/-	50,7	59,2
100	95:5	-/-	53,5	54,8
	90:10	-/-	56,1	56,7
	85:15	-/-	58,4	60,1
	80:20	-/-	60,5	62,5
110	95:5	-/-	53,2	56,8
	90:10	-/-	56,8	59,1
	85:15	-/-	60,0	63,8
	80:20	-/-	62,5	68,1

Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Анализ экспериментальных данных показал, соотношение ПКГ:ДМ и температура оказывают значительное влияние на целевые параметры. Добавление ДМ в количестве 5% позволяет снизить кислотность до уровня «слабокислая». Дальнейшее увеличение содержания ДМ позволяет полностью нейтрализовать исходные кислоты и получить нейтральный продукт. При этом наблюдается повышение теплостойкости и температуры размягчения на всем температурном интервале обработки. Причем скорость возрастания этих параметров увеличивается с ростом температуры обработки. Так, при температуре 80 °C

температура размягчения возрастает на 5,7 °C при увеличении начального содержания ДМ от 5 до 20%. При температуре 110 °C данный показатель составляет 9 °C. Вероятно, это связано не только с влиянием ДМ, но и с протеканием химических реакций.

При повышении температуры проведения процесса с 80 до 110 °C температура размягчения возросла от 40,1 °C до 56,8 °C при соотношении ПКГ:ДМ = 95:5. При увеличении содержания ДМ от 5 до 20% при температуре в реакторе 110 °C температура размягчения возросла от 56,8 °C до 68,1 °C. Все образцы при испытании на гибкость на стержне диаметром 10 мм показали удовлетворительные результаты.

При температуре процесса 110 °С наблюдается образование спёков на нагревательной поверхности. Вероятно, это обусловлено образованием твердых карбенов. Это указывает на чувствительность ПКГ к перегреву. Образование спеков наблюдалось даже в температурном интервале 90-100 °С при высокой скорости нагрева из-за местных перегревов ПКГ. Для избежания этого необходимо тщательно подбирать и строго соблюдать температурный режим.

Таким образом, добавление ДМ в количестве не менее 10% от общего веса позволяет получить из КГ продукт, не содержащий свободных кислот. Данный продукт удовлетворяет требованиям ГОСТ 2889-80 по ряду ключевых показателей, таких, как температура размягчения, кислотность, гибкость, теплостойкость, и пригоден для дальнейшей переработки.

Заключение

В ходе проведенного исследования была проверена возможность использования ДМ

в качестве нейтрализующего агента на одной из стадий переработки КГ. Установлено, что добавление 10% ДМ от общей массы достаточно для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в КГ. Полученный продукт пригоден для переработки в битумную мастику, удовлетворяющую требованиям ГОСТ 2889-80 «Мастика битумная кровельная горячая. Технические условия».

Список литературы

1. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Каминский Э.Ф., В.А. Хавкин. – М.: Издательство «Техника», ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 389 с.
2. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции / Печеный Б.Г. – М.: Химия, 1990. – 256 с.
3. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов / Грудников И.Б. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
4. О.П. Филиппова. Битумное вяжущее на основе ксилового гудрона. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – Иваново, 2002. – С. 75–78.
5. Гарабаджиу А.В., Сыроежко А.М., Флисюк О.М., Ицкови В.А. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 9. – С. 37–48.