

UOT:54.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

доцент, к.х.н., Мамедова Рена Искендер кызы
Багирова Эльнара Тельман кызы
доцент, к.х.н., Ибадова Севинч Ядулла кызы
abdullazade.elnara1998@gmail.com

Аннотация. Рассмотрены химические процессы, которые протекают в прудах с кислыми гудронами, и негативное воздействие их на природную среду. Наиболее опасными с точки зрения токсикологии, являются сульфокислоты и продукты их окисления и гидролиза. Исследованы различные методы переработки и утилизации кислых гудронов, значительное внимание уделено термическому тонкослойному крекингу кислого гудрона. Рассмотрен состав образцов, получаемых продуктов при тонкослойном крекинге кислых гудронов, в условиях разных технологических режимов. Выявлено, что при термическом тонкослойном крекинге, с увеличением температурного показателя от 300°C до 500°C, выход жидкого топлива достигает 70%. Методом тонко-слойного крекинга возможна утилизация кислого гудрона с получением жидкого топлива, битума или кокса.

Ключевые слова: экология, кислый гудрон, тонкослойный крекинг, битум.

Key words: ecology, acid tar, thin-layer cracking, bitumen.

Açar sözlər: ekologiya, turş qudrun, nazik qatlı krekinq, bitum.

Введение

Кислые гудроны - одни из основных отходов, которые образуются в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Эти отходы представляют собой массу, похожую на смолу, в составе которой имеются тяжёлые углеводороды, вода, примеси неорганического происхождения, серная кислота, а также органические примеси в количестве 10-93%. Кислый гудрон накапливается в специальных прудах-накопителях, размещённых на открытом воздухе и при этом занимают большие площади. Такие пруды находятся, практически, во всех странах, наиболее крупные из них расположены Соединённых Штатах Америки, Бельгии, России, Китае, Германии, Великобритании и т.д. Считается, что переработка свежего кислого гудрона сложнее, чем кислого гудрона из отстойника, из-за высокого содержания серной кислоты. В нормальном состоянии серная кислота, смешанная с органикой, не реагирует с органической частью смеси. Это делает смесь труднодоступной для обработки в свежем виде, а после попадания в отстойники она реагирует с воздухом. Однако в отстойниках может происходить реакция воздуха с водой, что способствует снижению кислотности смеси [1].

Утилизация кислых гудронов затрудняется, в связи с наличием в них значительного количества серной кислоты в свободном виде [2].

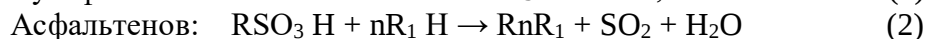
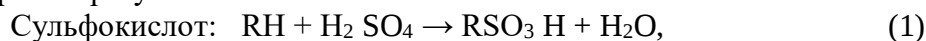
В воздухе рабочей зоны ПДК кислых гудронов составляет 0,1-1,0 мг/м³, относится ко второму классу опасности. При загрязнении экосистемы этими отходами, после ликвидации источника, на ее восстановления требуется около 30 лет.

Экспериментальная часть

Одним из основных методов переработки кислого гудрона это использование высокотемпературного окисления, где происходит превращение образовавшегося SO₂ в H₂SO₄. Данный метод имеет широкое применение во многих развитых странах.

Известен также метод утилизации кислых гудронов, подмешиванием их в такие углеводороды как мазут и прочее. Но так как происходит увеличение глубины нефтяной переработки, происходит уменьшение тяжелых остатков, в том числе и мазута, и следовательно, снижается потенциал техно-логии этого типа.

В кислом гудроне (КГ), наблюдается непрерывно протекающие реакции с участием серной кислоты, сульфокислот RSO_3H , углеводородов RH_1 и воды, при которых образуются:



Также протекают реакции окислительного восстановления сульфоновых кислот с органическими веществами, которые имеются в смеси, где серная кислота выполняет роль катализатора [3].

Автор работы [3,4], предложил несколько методов переработки КГ, разделить по следующим направлениям:

- получение вяжущего вещества для асфальтобетона путем химикотермической обработки с резиной и серой, нейтрализацией и последующем смешиванием с отходами, образующиеся в процессе производства пластмасс, электро-химическая нейтрализация и т.д.;

- получение жидкого топлива и кокса термическим способом;
- сжигание кислого гудрона вместе с торфом, горючими сланцами и бурым углем (выполнено в РФ, Европе, США);

- нейтрализация с помощью соединений кальция и дальнейшее захоронение (реализовано в Европе, РФ и США).

Автором работы [5] разработан метод термического тонкослойного крекинга, который является наиболее перспективным в получении товарных продуктов из кислого гудрона.

Известно, что процесс ТК представляет собой высокотемпературный крекинг углеводородов, с высокой скоростью протекания в кинетической области по реакции 1-ого порядка в тонком слое жидкой фазы [3].

В работе [2] кислый гудрон был превращен в асфальт методом термического крекинга. Полученный в результате применения этого метода продукт зависит от температуры, так как при высоких температурах ($460-480^\circ\text{C}$) наблюдалась низкая проникающая способность, при воздействии на продукт в течение 10 минут. В противоположном случае, вместо асфальтенов и смол, ответственных за вязкость, образуется кокс. Данный вид переработки требует контроля за выбросами, так как самые низкие температуры составляют от 400 до 420°C . В результате тонкопленочного крекинга кислых смол при $350-400^\circ\text{C}$ образуются 65-70% асфальтенов, 20-25% жидких углеводородов и 5-10% газа. При температуре 500°C образуется 18% кокс и жидкие углеводороды 75% [6].

Тонкослойный крекинг (ТК) высокомолекулярных углеводородов осуществляется следующим образом: разогретое сырье тонким слоем подается на разогретую плоскую рабочую поверхность реактора, температура которой выше, чем у крекинга. На горячей поверхности осуществляется энергетический нагрев данного слоя, то есть углеводороды подвергаются термическому удару. При этом происходит распад высокомолекулярных углеводородов на легколетучие, материал для битума и в малом количестве на коксообразные компоненты. Битумный материал через короткое время удаляется из зоны реакции, и процесс повторяется. Процесс ТК протекает

непрерывно в реакторе с поддержанием атмосферного давления. С помощью толщины сырья, времени контакта вещества с разогретой рабочей поверхностью реактора можно регулировать степень превращения высокомолекулярных углеводов.

Обсуждение результатов

Один из основных факторов, оказывающих влияние на состав продуктов, полученных при ТК это температура. В таблице 1 и 2 представлены составы продуктов ТК кислого гудрона, и количество серы, полученные при 350, 400 и 500°C.

Таблица 1

Состав продуктов ТК кислого гудрона

Показатель	Образец №1		Образец №2
Т крекинга, °С	350	400	500
1	2	3	4
Состав продуктов ТК, мас. %			
Кокс	-	-	17
Битумный материал	65-70	65-70	-
Жидкое топливо	20-25	20-25	74
Газы, в т.ч., % мас.	5-10	5-10	10
1	2	3	4
SO ₂	99,5	99,3	<0,1
H ₂ S	<0,1	0,2	3,3
CH ₄	-	-	24,8
C ₂ H ₆	-	-	34,3
C ₂ H ₄	-	-	24,3
C ₃ H ₈	-	-	8,9
C ₄ H ₁₀	-	-	4,8
Ароматические углеводороды (БТК)	0,5	0,6	-

Таблица 2

Общее содержание в продуктах крекинга кислого гудрона

Продукт крекинга КГ	Образец №1 (t=350-400°C)		Образец №2 (t=500°C)	
	Распределение, %	Содержание, мас. %	Распределение, %	Содержание, мас. %
Кокс	-	-	12	0,4
Битумный материал	20	0,9-1,0	-	-
Жидкие углеводороды	6	0,7-0,9	54	0,7
Газы	74	99 (SO ₂)	34	3,2 (H ₂ S)

Жидкое топливо. Крекинг сульфокислот, которые имеются в составе кис-лых гудронов завершается до температуры 350°C, в то время как термический распад асфальтенов, смол и углеводородов еще достаточно низкий. Компонентную часть в жидком топливе составляют в основном сульфокислоты.

Разделение жидкого топлива осуществлялось на установке АФС-1. Групповой состав жидких углеводородов, полученные из образцов КГ 1 и 2 с диапа-зоном $T_{кип}$ от 200 до 250°C, приведен в таблице 3.

Таблица 3

Групповой состав жидких углеводородов ($t_{кип}=200-250^{\circ}\text{C}$)

Компонент	Содержание, мас. %		
	Образец №1		Образец №2
T крекинга, °C	350	400	500
Предельные, непредельные угл-ды, полиалкилнафтены	4,8	15,3	52,7
Полиалкилбензолы	3,4	15,2	9,6
Алкилнафталины	39,4	30,2	21,9
Антрацены, фенантрены, флюорены	50,9	35,9	4,0
Другие ароматические угл-ды	1,5	3,4	11,8

При температуре процесса равной 400°C происходит обогащение жид-кого топлива продуктами крекинга высокомолекулярных углеводородов – полиалкилнафтенами, а также непредельными и предельными углеводородами. Глубокий крекинг углеводородов наступает в интервале от 400 до 500°C, и в результате образуется большое количество жидкого топлива, а также углево-дородов в газообразном состоянии. Таким образом в процессе ТК кислого гуд-рона при температуре 350-400°C отсутствуют углеводороды, SO_2 является продуктом, процесса разложения H_2SO_4 и десульфирования сульфокислот (табл. 1). В состав газов, которые образуются при крекинге кислого гудрона с температурой 500°C, входят сера в виде H_2S , и легкие углеводороды.

Кокс. Исходя из данных в таблице 1, видно, что при ТК КГ при 400°C би-тумный материал является главным продуктом, а жидкое топливо составляет 20-25%. А при крекинге с температурным показателем 500°C, до 70% состав-ляет жидкое топливо, а кокс – остаток. Подвергая углеводороды кислого гуд-рона глубокому крекингу при 500°C, можно не только увеличить выход жид-кого топлива, но и обогатить его высококипящими компонентами. Физико-хи-мические свойства такого топлива близки к печному [3].

Нефтяные битумы широко используются в строительной промышленнос-ти, в народном хозяйстве [7]. Основной задачей нефтяных битумов является склеивание, связывание частиц материалов минерального происхождения (пе-сок, щебень), придают им гидрофобные свойства, заполняют промежутки между их частицами, гидроизоляция поверхностей и т.д.

К дорожным битумам предъявляются различные требования, высокое ка-чество обеспечивает долговечность и прочность дорожных покрытий. Разру-шение битума происходит при продолжительном воздействии солнечного све-та, низких или высоких температур, резких ее перепадов, кислорода воздуха, сильных динамических нагрузок. При этом битум разрушается, становится хрупким, крошится, теряет способность

создания кроющего слоя, структура его разрушается, асфальтены и смолы переходят в карбоиды и карбены, а так-же битум перестает склеиваться с щебнем, камнем и песком. В результате чего, происходит разрушение дорог, фундаментов, изоляции трубопроводов и т.д. Соотношение составляющих битума, оказывает сильное влияние на его свойства. Твердость битума зависит от количества асфальтенов в его составе. Благодаря смолам повышается эластичность битума, цементирующие свойства, а морозостойкость зависит от содержания масел. Групповой состав битумного материала изменяется с увеличением температуры ТК КГ в пределах 350-400°C (табл. 4).

Таблица 4

Групповой состав, полученного из кислого гудрона, битумного материала (образец №1), % мас.

Компонент	Температура ТК, °C	
	350	400
Углеводороды	25,6	33,8
Смолы	13,7	33,8
Карбены, карбоиды	33,2	47,8
Асфальтены	27,6	18,4
Пенетрация, 0,1 мм	2	2

С увеличением доли смол снижется количество карбоидов и карбенов. Пенетрация является одним из важных показателей качества битумного материала, который улучшается не с увеличением температуры крекинга, с прибавлением в состав битума фракции жидкого топлива, с $T_{кип.}$ выше 350°C.

Выводы

1. Было рассмотрено химическое воздействие прудов с КГ на природную среду, где наиболее токсическими опасными компонентами КГ являются сульфокислоты и продукты их окисления и гидролиза.

2. С экологической точки зрения наиболее перспективными для утилизации кислых гудронов является способы, которые преобразуют сульфокислоты в углеводороды. Для комплексного решения экологических проблем переработки КГ используется метод тонкослойного крекинга кислого гудрона, где образуется жидкое топливо и битумный материал.

3. Полученный из кислого гудрона битумный материал, даёт возможность расширения сырьевой базы, уменьшению энергетических затрат и решить вопрос по утилизации, образующихся в процессе производства отходов.

Литература

1. Журавский, Г. И. Технология и оборудование переработки кислых гудронов / Г. И. Журавский // Инженер-механик. – 2017. – № 1. – С. 2-6. <https://rep.bntu.by/handle/data/119153>
2. C. Danha , C. H. Chihobo , D. Musademba , D. J. Simbi, P. K. Kuipa & E. Jonathan/ Characterization and utilization of acid tar waste from crude benzol processing for environmental sustainability// IOSR Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology (IOSR-JESTFT) e-ISSN: 2319-2402,p- ISSN: 2319-2399.Volume 8, Issue 1 Ver. III (Jan. 2014), PP 16-21 DOI:10.9790/2402-08131621

3. А. Д. Зорин, д.х.н., профессор, Е. Н. Каратаев, д.х.н., в.н.с., В. Ф. За-нозина, к.х.н., зав. лабораторией, В. И. Фаерман, к.х.н., с.н.с., Е. В. Жебрыков, м.н.с., Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского. Теоретическая и прикладная экология// Технологические аспекты решения экологической проблемы кислых гудронов. Тонкослойный термический крекинг экологизация производства. 2014. №3. С. 59-65 <http://envjournal.ru/ari/v2014/v3/files/14309.pdf>
4. Мещеряков С.В., Спиркин В.Г., Хлебникова О.А., Люшин М.М. Переработка и утилизация кислых гудронов // Химия и нефтехимия. 2008. № 2. С. 4–6. <http://envjournal.ru/ari/v2014/v3/files/14309.pdf>
5. Хмелева М. В., Самсонова Л. Е., Жебрыков Е. В., Занозина В.Ф. "Анализ вяжущих битумных материалов, полученных из кислых гудронов, на соответствие требованиям ГОСТа" Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского, № 4-1, 2013, pp. 93-97. <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-vyazhuschih-bitumnyh-materialov-poluchennyh-iz-kislyh-gudronov-na-sootvetstvie-trebovaniyam-gosta>
6. Zorin. A. D, Karataev. E. N, Zanozina. V. F, Knyazev. A. V and Zhebryakov. E. V (2012) Thin-film cracking of acid tars, Petroleum chemistry, 52: 245-252. DOI: 10.1134/S0965544112040135
7. Белова Н. А., Страхова Н. А., Цамаева П. С. "Совершенствование технологии производства битума для дорожного покрытия" Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки, т. 42, № 3, 2016, pp. 144-154. <https://cyberleninka.ru/article/n/sovershenstvovanie-tehnologii-proizvodstva-bituma-dlya-dorozhnogo-pokrytiya>

YOL BİTUMUNUN İSTEHSALI PROSESİNDƏ TURŞ QUDRONLARININ TERMİKİ EMALININ EKOLOJİ PROBLEMLƏRİ

Məmmədova Rəna İsgəndər qızı, İbadova Sevinc Yadulla qızı

Bagirova Elnara Telman

Xülasə

Turş qudronları olan gölməçələrdə baş verən kimyəvi proseslər və onların təbii mühitə mənfi təsiri nəzərdən keçirilir. Toksikoloji baxımdan ən təhlükəlisi sulfat turşuları və onların oksidləşmə və hidroliz məhsullarıdır. Turş qudronlarının emalı və utilizasiyasının müxtəlif üsulları tədqiq edilmiş, turş qudronlarının termal nazik təbəqəli krekinə böyük diqqət yetirilmişdir. Turş qudronlarının müxtəlif texnoloji şəraitdə nazik təbəqənin krekinədən alınan nümunələrin tərkibinə baxılır. Müəyyən edilmişdir ki, nazik təbəqənin termal krekinə zamanı temperaturun 300°C-dən 500°C-ə qədər artması ilə maye yanacağın məhsuldarlığı 70%-ə çatır.

ECOLOGICAL PROBLEMS OF THERMAL PROCESSING OF ACID TARS IN THE PROCESS OF PRODUCING ROAD BITUMEN*Mammadova Rena Iskander, Ibadova Sevinj Yadullah**Bagirova Elnara Telman**Summary*

The chemical processes that occur in ponds with acidic tars and their negative impact on the natural environment are considered. The most dangerous from a toxicological point of view are sulfonic acids and the products of their oxidation and hydrolysis. Various methods of processing and utilization of acid tars have been studied, and considerable attention has been paid to thermal thin-layer cracking of acid tars. The composition of samples obtained from thin-layer cracking of acid tars under different technological conditions is considered. It was revealed that during thermal thin-layer cracking, with an increase in temperature from 300°C to 500°C, the yield of liquid fuel reaches 70%. Using the thin-layer cracking method, it is possible to utilize acid tar to produce liquid fuel, bitumen or coke.

*Rəyçi k.e.n., dos. Abdullayeva K. S.**Məqalə kafedranın 28.11.2023 tarixli 7 sayılı protokolundan keçmişdir.**Daxil olma tarixi 11 dekabr 2023-cü il*