

УДК (661)

## ОБЗОР ИННОВАЦИОННЫХ ПУТЕЙ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМЫ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ

*В. А. Крысанова, В. А. Агеева, В. В. Белан, В. О. Носова, Е. А. Флик*

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Рассмотрены инновационные методы утилизации отходов нефтехимической промышленности второго класса экологической опасности — кислых гудронов: электрохимический способ, термический тонкослойный крекинг и группа современных методов нейтрализации (с использованием нейтрализующих агентов — неорганических и органических веществ). Выявлены достоинства и отмечены недостатки каждого из рассмотренных способов. Контрольный метод анализа отходов показал снижение кислотного числа для каждого представленного в обзоре метода. Отмечено повышение эффективности обезвоживания и получение продуктов утилизации с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Представлены схематические отображения современных технологий переработки кислых гудронов.

**Ключевые слова:** кислые гудроны, утилизация, электрохимический способ, термический тонкослойный крекинг, методы нейтрализации.

## OVERVIEW OF INNOVATIVE WAYS TO SOLVE THE ENVIRONMENTAL PROBLEM OF ACID SLUDGE

*V. A. Krysanova, V. A. Ageeva, V. V. Belan, V. O. Nosova, E. A. Flik*

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

The article discusses innovative methods for the disposal of waste from the petrochemical industry of the second class of environmental hazard — acid sludge: electrochemical method, thermal thin-layer cracking and a group of modern methods of neutralization (using neutralizing agents — inorganic and organic substances). The advantages and disadvantages of each of the considered methods are revealed. The control waste analysis method showed a decrease in the acid number for each method presented in the review. An increase in the efficiency of dehydration and the receipt of utilization products with improved operational characteristics are noted. Schematic images of modern technologies for acid sludge processing are given.

**Keywords:** acid sludge, disposal, electrochemical method, thermal thin-layer cracking, neutralization methods.

**Введение.** Кислые гудроны (КГ) — дисперсные системы, относящиеся ко второму классу экологической опасности согласно Федеральному классификационному каталогу отходов. КГ образуются при производстве нефтяных масел, различных присадок и моющих средств с использованием в технологическом процессе серной кислоты или олеума [1].

Целью исследовательской работы является обзор актуальных методов утилизации КГ, внедряемых в переработку в современном мире.

**Суть проблемы.** В настоящее время наблюдается постоянное увеличение производства базовых нефтяных масел. Так, по литературным данным, за последние пять лет объем производства нефтяных масел на территории Российской Федерации увеличился на 16 %, что влечет за собой увеличение объемов нефтешламов, в том числе КГ.

Запасы КГ в прудах-накопителях сернокислотных отходов настолько велики, что представляют масштабную экологическую опасность не только для окружающей среды, но и для человека, так как обладают токсикологическим действием [2].

Сложный химический состав КГ, его непостоянство, объясняемое временными изменениями, сопровождаемые химическими превращениями, препятствует разработке единого универсального метода утилизации таких отходов нефтепереработки. Постоянный поиск и совершенствование технологий утилизации кислых гудронов — актуальная задача исследователей и технологов.

**Электрохимический способ.** Суть метода заключается в проведении процессов электролиза, в результате которых выделяющийся на катоде водород выполняет функцию флотирующего газа, способствуя ускорению процесса разделения дисперсной смеси и отделению масляной углеводородной смеси. Накопление кислорода в прианодном пространстве, как продукта электролиза, способствует более глубокому и быстрому окислению кислого гудрона в битум (рис. 1).

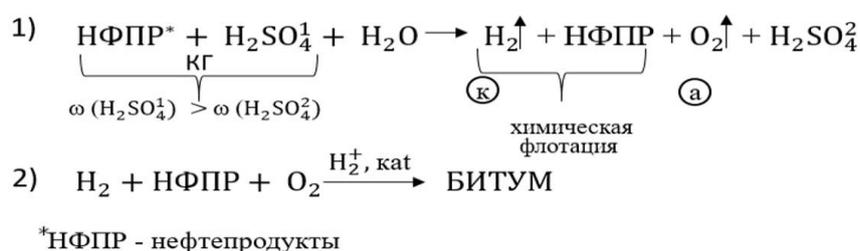
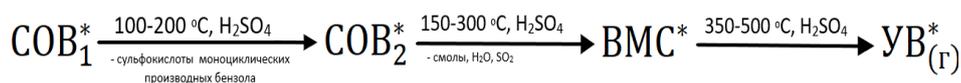


Рис. 1. Переработка КГ в битум с использованием электрохимического метода

Контрольный метод анализа отходов показал снижение кислотного числа с 58,5 до 4,0 мг КОН/г, а битумный материал, полученный по данной технологии, по всем показателям качества соответствовал ГОСТ 6617–76 [3].

**Метод термического тонкослойного крекинга.** На первой стадии процесса (при 100–200°C) отгоняются продукты пиролиза сульфокислот бензола и толуола. При дальнейшем увеличении температуры (150–300°C) происходит термическое разложение сульфокислоты нафтенового ряда с образованием смол, воды, оксида серы (IV). Серная кислота участвует в окислительно-восстановительных реакциях, а также выполняет роль катализатора. На заключительном этапе (350–500°C), происходит крекинг высокомолекулярных веществ, таких как смолы, асфальтены, с образованием газообразных и жидких углеводородов, карбенов и кокса (рис. 2) [4].



\*COB – серосодержащие органические вещества

\*BMC – высокомолекулярные вещества

\*УВ - углеводороды

Рис. 2. Переработка КГ методом термического тонкослойного крекинга

Анализ показал следующее: при переработке КГ с использованием технологии тонкослойного крекинга происходит увеличение углеводов масляной фракции смол; уменьшение кислотности [5].

**Методы нейтрализации.** Условно данную группу методов можно разделить на нейтрализацию с использованием в качестве нейтрализующего агента (НА) неорганических и органических веществ, соответственно [6].

**Метод нейтрализации с модифицирующими добавками.** Для получения битумного вяжущего по методу нейтрализации с использованием неорганических НА в современных нефтехимических технологиях используют модифицирующие добавки, такие как полимерные отходы лакокрасочных материалов, которые представляют собой раствор в летучих органических растворителях (ксилол, нефрас и т. д), продуктов конденсации многоатомных спиртов и многоосновных кислот, состав таких отходов обычно составляет 5–15 % на 100 % окисляемого сырья [7].

Использование в качестве добавки органических растворителей в составе лакокрасочных материалов, способствует повышению эффективности термохимического обезвоживания и окисления кислых гудронов, не увеличивая при этом время процесса (рис. 3).

### МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ:



Рис. 3. Переработка КГ модернизированным методом нейтрализации

Данный метод позволяет получить битумное вяжущее с улучшенными эксплуатационными характеристиками, которые соответствуют кровельному битуму (битум нефтяной кровельный БНК-45/19); анализ отходов показал снижение кислотного числа.

**Нейтрализация органическими аминами.** Полной нейтрализации кислот кислого гудрона можно достичь, используя в качестве НА органические амины (рис. 4). Авторами [9] установлено, что избыточным количеством полиэтиленполиамин (ПЭПА) или диэтанолamina (ДЭА) можно полностью нейтрализовать КГ. Главным отличием, в сравнении с использованием неорганических реагентов (буроугольная зола, известь), является сохранение у продукта вязко-текучести, что позволяет использовать КГ в качестве битумоподобного вяжущего материала.

Выбранные амины отличаются молекулярной массой и характером аминогрупп. ДЭА — вторичный моноамин, а в составе ПЭПА имеются и вторичные, и концевые первичные аминогруппы: молекула ПЭПА, в отличие от ДЭА, способна одновременно связывать несколько кислотных остатков, исполняя роль сшивающего агента (схема 4).

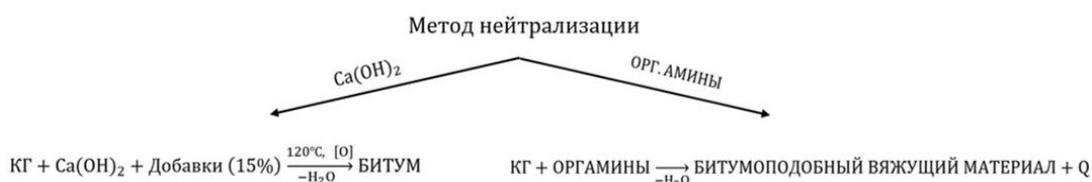


Рис. 4. Переработка КГ методом нейтрализации с использованием органических аминов

Стехиометрическое количество ДЭА по отношению к суммарному количеству кислот кислого гудрона составило 3,9 г ДЭА/100 г кислого гудрона, а количество ПЭПА, составило 2,6 г ПЭПА/100 г кислого гудрона. Сравнение эффективности нейтрализации выбранными аминами

показывает, что ПЭПА при одних и тех же молярных соотношениях кислот КГ и амина более эффективно нейтрализует кислоты, чем ДЭА, что связано с наличием в ПЭПА более реакционноспособных и доступных первичных аминогрупп.

Вязкостные и теплофизические свойства нейтрализованного органическими аминами КГ соответствуют некоторым маркам товарных битумов.

**Заключение.** Утилизация КГ — одна из актуальных экологических задач. Химиками-технологами постоянно модернизируются классические методы утилизации и разрабатываются инновационные технологии [10–14]. Обзор рассмотренных современных методов утилизации КГ с целью улучшения состояния экосистемы, получения вторичных продуктов переработки будет полезен для преподавателей и студентов в учебном процессе. Представленные схемы способствуют наглядному и более эффективному восприятию изучаемого материала.

#### Библиографический список:

1. Шилова, А. А. Влияние карьера кислых гудронов на окружающую среду / А. А. Шилова, И. В. Гладун // Наука сегодня: фундаментальные и прикладные исследования. — 2017. — С. 126–127.
2. Экологический аспект складирования кислых гудронов и их утилизация в товарные нефтепродукты (обзор) / Г. А. Колмаков, Д. Ф. Гришин, А. Д. Зорин, В. Ф. Занозина // Нефтехимия. — 2007. — №7. — С. 411–421.
3. Филиппова, О. П. Исследование процесса получения битума из отхода сернокислотной очистки белых масел электрохимическим способом / О. П. Филиппова // Химия и химическая технология. — 2006. — №10. — С. 79–81.
4. Технологические аспекты решения экологичной проблемы кислых гудронов. Тонкослойный термический крекинг / А. Д. Зорин, Е. Н. Каратаев, В. Ф. Занозина [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. — 2014. — №3. — С. 59–66.
5. Кузнецова, Т. В. Изменение группового состава кислого гудрона в процессе его переработки в битумные материалы методом тонкослойного крекинга / Т. В. Кузнецова, В. Ф. Занозина, М. В. Хмелева // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. — 2013. — №4. — С. 86–88.
6. Хойдберг, А. Д. Битумные материалы. Асфальтены, смолы, пеки / А. Д. Хойдберг — Москва: Химия. 2014 — 247 с.
7. Экспериментальное исследование технологии переработки кислого гудрона методом термоокисления / И. В. Павлова, И. Н. Постникова, Е. С. Голованова, И. В. Исаков // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — №2. — С. 28–32.
8. Дворянинов, Н. А. Новые технологические решения для переработки кислых гудронов и нефтешламов в товарные виды продукции / Н. А. Дворянинов // Рециклинг отходов. — 2007. — №4. — С. 38–40.
9. Федосеева, Е. Н. Состав и свойства кислых гудронов, нейтрализованных аминами / Е. Н. Федосеева // Вестник научно-технического развития. — 2019. — №1(137) — С. 23–30.
10. Евдокимов, А. Ю. Смазочные материалы и проблемы экологии / А. Ю. Евдокимов, И. Г. Фукс, Т. Н. Шебалина — Москва: ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2000. — 424 с.
11. Способ переработки кислых гудронов: патент 2186086 Рос. Федерация : 04А / Г.Л. Горюнов, И.П. Померанцев, А.Н. Николаев. — № 2001105794/09; заявл. 05.03.01; опубл. 27.07.02. — 3 с.

12. Зачиняев, Я. В. Критерии оценки воздействия отработанных масел на окружающую природную среду. Обзор технологий регенерации отработанных масел / Я. В. Зачиняев, С. В. Иванюк, Т. С. Титова // NovaInfo.Ru. — 2011. — № 3. — С. 10.

13. Leonard, S.A. Characterization of acid tars / S.A. Leonard, J.A Stegemann, A. Roy // Journal of hazardous materials. — 2010. — №1–3. — Pp. 382–393.

14. Pyrolysis characteristics and kinetics of acid tar waste from crude benzol refining: a thermogravimetry-mass spectrometry analysis / С. Н. Чихобо, Р. К Куипа, D. J. Simbi, A. Chowdhury // Waste management & research. — 2016. — №12. — P. 1258–1267.

*Об авторах:*

**Крысанова Виктория Алексеевна**, студент кафедры «Химическая технология нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), [wiktoriakrs361212@gmail.com](mailto:wiktoriakrs361212@gmail.com)

**Агеева Виктория Алексеевна**, студент кафедры «Химическая технология нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), [viktoriaageeva52@gmail.com](mailto:viktoriaageeva52@gmail.com)

**Белан Виктория Вадимовна**, студент кафедры «Химическая технология нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), [viktoriyabelan2018@gmail.com](mailto:viktoriyabelan2018@gmail.com)

**Носова Виктория Олеговна**, студент кафедры «Химическая технология нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), [nosova21.03.1999@gmail.com](mailto:nosova21.03.1999@gmail.com)

**Флик Евгения Александровна**, доцент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат химических наук, [eaff@yandex.ru](mailto:eaff@yandex.ru)

*About the Authors:*

**Krysanova, Viktoriya A.**, Student, Department of Chemical Technology of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), [wiktoriakrs361212@gmail.com](mailto:wiktoriakrs361212@gmail.com)

**Ageeva, Viktoriya A.**, Student, Department of Chemical Technology of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), [viktoriaageeva52@gmail.com](mailto:viktoriaageeva52@gmail.com)

**Belan, Viktoriya V.**, Student, Department of Chemical Technology of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), [viktoriyabelan2018@gmail.com](mailto:viktoriyabelan2018@gmail.com)

**Nosova, Viktoriya O.**, Student, Department of Chemical Technology of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), [nosova21.03.1999@gmail.com](mailto:nosova21.03.1999@gmail.com)

**Flik, Evgeniya A.**, Associate professor, Department of Chemical Technology of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), Cand.Sci., [eaff@yandex.ru](mailto:eaff@yandex.ru)