

УДК 665.66.664.23.061.354

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛОГО ГУДРОНА МЕТОДОМ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ

Павлова И. В., Постникова И. Н., Голованова Е. С., Исаков И. В.

ГОУ ВПО «Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева», Дзержинск, Россия (606026, Нижегородская область, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49), e-mail: 1924TNV@mail.ru

Объектом исследования является отход нефтеперерабатывающей промышленности – кислый гудрон. Проведен анализ образцов кислого гудрона, взятых из пруда-накопителя открытого типа вблизи города Дзержинска (Нижегородская область). В ходе исследования определены физико-химические показатели образцов. В статье приведены методы анализа, использованные в процессе исследования. Анализ экспериментальных данных привел к выводу о количественном составе кислого гудрона, количестве вредных веществ, содержащихся в нем, а также о возможных трудностях при переработке и утилизации, одной из которых является сложность транспортировки по трубопроводу в связи с высокой вязкостью кислого гудрона. Представлен способ устранения этой проблемы путем добавления в него определенного реагента. На основе полученных данных предложена технология переработки кислого гудрона методом термоокисления. Ее целевым продуктом является серная кислота, выход которой зависит от состава перерабатываемого вторичного сырья.

Ключевые слова: кислый гудрон, серная кислота, метод термоокисления.

EXPERIMENTAL RESEARCH OF TECHNOLOGY OF PROCESSING OF ACID TARBY THERMOOXIDATION METHOD

Pavlova I. V., Postnikova I. N., Golovanova E. S., Isakov I. V.

Dzerzhinsk polytechnic institute (filiation) of the Nizhny Novgorod state technical university named R. E. Alekseeva, Dzerzhinsk, Russia, (606026, Nizhny Novgorod region, Dzerzhinsk, Gaidar street, 49), e-mail: 1924TNV@mail.ru

Object of research is the waste of the oil refining industry – acid tar. Analysed of samples of acid tar, and taken out of the pond storage of open type near the city Dzerzhinsk (Nizhny Novgorod region). The study identified physico-chemical characteristics of samples. The article presents the methods of analysis used in the research process. The analysis of experimental data has led to the conclusion on the quantity of the acid tar, and the quantity of harmful substances, contained in it, as well as on the possible difficulties in processing and recycling, one of which is the difficulty of transportation through the pipeline in connection with the high viscosity of acid tar. Presented way to resolve this problem by adding to it a reagent. On the basis of the received data the technology of processing of acid tar by thermooxidation method. Its target product is a sulfuric acid, the output of which depends on the composition of processed secondary raw materials.

Key words: acid tar, sulfuric acid, thermooxidation method.

Введение. Разработка инновационных технологий и комплекса оборудования для переработки многотоннажных накоплений кислых гудронов с целью минимизации их неблагоприятного воздействия на окружающую среду является достаточно сложной и актуальной задачей. В списке нефтеотходов кислые гудроны по объему занимают второе место и относятся к наиболее трудно утилизируемым отходам.

Кислые гудроны – это смолообразные высоковязкие массы, содержащие разнообразные органические соединения, серную кислоту и воду и образующиеся в процессе сернокислотной очистки дистиллятных и остаточных масел, при получении сульфокислот, при очистке парафинов, в производстве присадок, основы моющих средств, где применяется триоксид серы, серная кислота или олеум в качестве реагента или катализатора [5].

Проблема утилизации кислых гудронов требует незамедлительного решения. Их экологическая опасность видна из химического состава, который сложен и недостаточно хорошо изучен. К сожалению, кислые гудроны не находят прямого применения и поэтому складываются в прудах-накопителях, где скапливаются в огромных количествах без надлежащей утилизации, представляя значительную экологическую опасность. При таком «захоронении» кислого гудрона происходит загрязнение окружающей среды, а именно закисление почвы и водоемов и, как следствие, уничтожение флоры и фауны. А естественный, самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс влечет за собой выделение большого количества диоксида серы, что в свою очередь загрязняет воздушный бассейн. Пруды занимают большие площади, содержащие многие тысячи тонн отходов, их общая масса в России и за рубежом достигает миллионов тонн. Так, только на территории Нижегородской области находится не менее 250 тыс. м³ кислых гудронов [3].

Цель исследования: изучение состав аокислых гудронов и разработка экологических и физико-химических аспектов переработки кислого гудрона в серную кислоту.

Материал и методы исследования. Нами исследованы физико-химические свойства и характеристики образцов кислых гудронов, взятых из пруда-накопителя открытого типа вблизи г. Дзержинска Нижегородской области. Эти гудроны накопились в результате деятельности Кстовского нефтеперерабатывающего завода ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез». Мы использовали следующие методы анализа кислых гудронов. Содержание серы в кислом гудроне мы определяли по экспрессному методу УНИХИМа, который заключается в том, что образец сырья сжигают в токе воздуха в трубчатой печи, а выделяющийся при этом сернистый газ поглощают и окисляют раствором перекиси водорода с индикатором метиловым красным. Титрование серной кислоты проводят раствором щелочи одновременно с сжиганием и поглощением продуктов горения. Момент прекращения выделения диоксида серы фиксируют по исчезновению красного окрашивания поглотительного раствора [1].

Содержание серы в процентах по массе образца рассчитывают по формуле:

$$S = \frac{V * 0,0024 * K * 100\%}{g},$$

где V – объем 0,15 н раствора щелочи, пошедшей на титрование, мл; 0,0024 – количество, отвечающее 1 мл 0,15 н раствора щелочи, г; K – поправочный коэффициент к раствору NaOH, g – навеска испытуемого образца кислого гудрона, г.

Содержание органического углерода мы определяли по методу мокрого озоления И. В. Тюрина при помощи установки, представленной на рисунке 1. Метод основан на окислении углерода до CO₂ раствором дихромата калия. По количеству хромовой смеси,

пошедшей на окисление органического углерода, судят о его количестве. Навеску кислого гудрона взвешивают на аналитических весах и помещают в коническую колбу, далее прибавляют сернокислый раствор дихромата калия и тщательно перемешивают. Колбу закрывают обратным водяным холодильником и помещают на песчаную баню, кипятят в течение 5 минут. После колбу охлаждают и титруют раствором соли Мора в присутствии индикатора до смены окраски. После титрования общее содержание органического углерода определяют по формуле:

$$C_{орг} = \frac{V_{см} * C_3 * 3,00 * 1,17}{a} * 100 \%,$$

где $V_{см}$ – объем соли Мора, пошедшей на титрование, мл; C_3 – эквивалентная концентрация соли Мора; a – навеска кислого гудрона, г; 3,00 – молярная масса эквивалента углерода; 1,17 – коэффициент на недоожигание органического вещества [4].

Для определения плотности пользовались методом жидкостной пикнометрии, вязкость определяли с использованием капиллярного вискозиметра, кислотность определяли с помощью рН-метра, содержание свободной серной кислоты – титрометрическим методом.

Результаты исследования и их обсуждение. Пробы, отобранные из разных точек пруда, но на одной глубине, не различались по своему составу. С увеличением глубины залегания в кислом гудроне увеличивается содержание серной кислоты и высокомолекулярных органических соединений. Это связано с условиями формирования глубинных слоев в зависимости от времени, действия на них солнечного света, воды и вымывания кислоты.

Полученные экспериментальные данные сведены в общую таблицу 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели кислого гудрона

Плотность при 20 °С, кг/м ³	Температура застывания, °С	Содержание воды, масс. %	Содержание минеральных компонентов, масс. %	Содержание свободной H ₂ SO ₄ , масс. %	Содержание серы, масс. %	Содержание органической массы, масс. %
961 – 968	+6 +13	11,7 – 20,04	6,98 – 7,02	0,016 – 0,036	10,02 – 11,13	65,67 – 69,98

По этим экспериментальным данным можно сделать вывод о том, что кислый гудрон из данного пруда накопителя имеет долгий срок хранения, и вся изначально содержавшаяся в нем серная кислота под действием ультрафиолетового излучения и атмосферных изменений перешла в связанное состояние с соединениями, составляющими минеральную и органическую части гудрона. С увеличением срока хранения кислого отхода в его массе

протекают различные реакции, в том числе изомеризация и сульфирование, а это приводит к уменьшению количества серной кислоты, и к увеличению в нем сульфокислот и других серосодержащих минеральных соединений. Таким образом, различное время хранения кислого гудрона существенно влияет на его физико-химические свойства и состав, а в конечном итоге определяет выбор метода обезвреживания или переработки данного отхода.

Были изучены зависимости влияния различных факторов на изменение свойств образцов с целью применения этих данных в разработке комплексного метода переработки кислого гудрона. Определили плотность каждого образца кислого гудрона при нескольких температурах и получили среднюю зависимость, представленную на рисунке 2. При повышении температуры плотность кислого гудрона уменьшается.

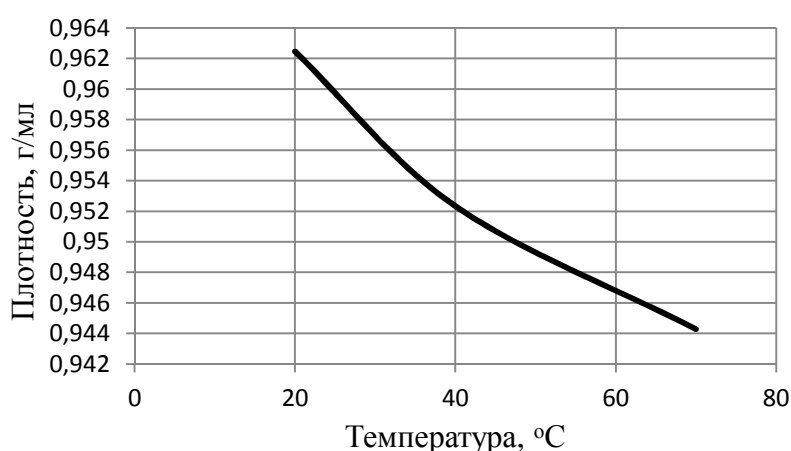


Рисунок 2. Средняя зависимость плотности анализируемого кислого гудрона от температуры. Плотность представленных образцов соответствует аналогичным показателям плотностей в верхних слоях кислогудронных озер. Плотность прудового кислого гудрона увеличивается с глубиной пруда.

Повышенное содержание механических примесей, смол, парафинов и других высокомолекулярных соединений способствует высокой вязкости кислого гудрона и уменьшению скорости его течения. Эти факторы будут создавать трудности в процессе переработки гудрона, приводя к забивке трубопроводов и оборудования. Экспериментально установлено, что с увеличением температуры вязкость образцов гудрона уменьшается, данная зависимость представлена на рисунке 3.

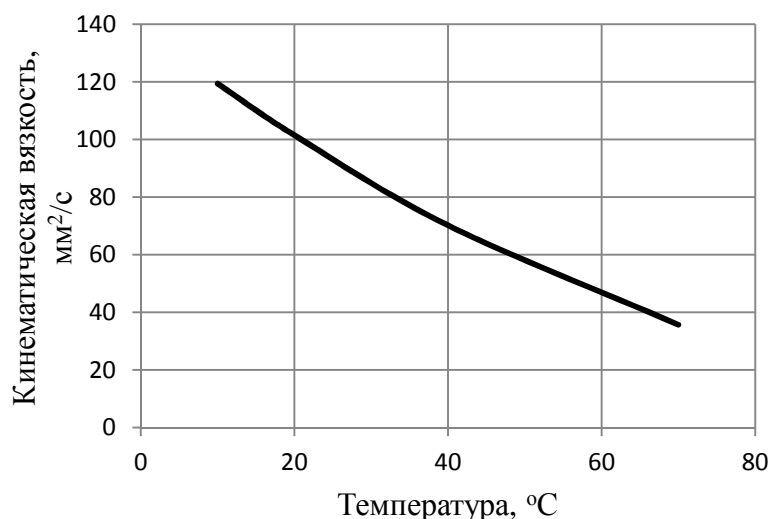


Рисунок 3. Средняя зависимость кинематической вязкости анализируемого кислого гудрона от температуры

Для увеличения текучести пробовали вводить различные реагенты и остановились на двух наиболее результативных и дешевых – керосин и дизельное топливо. При введении небольшого их количества вязкость уменьшается до значения, при котором кислый гудрон легко перекачивать насосом и транспортировать (рис. 4).

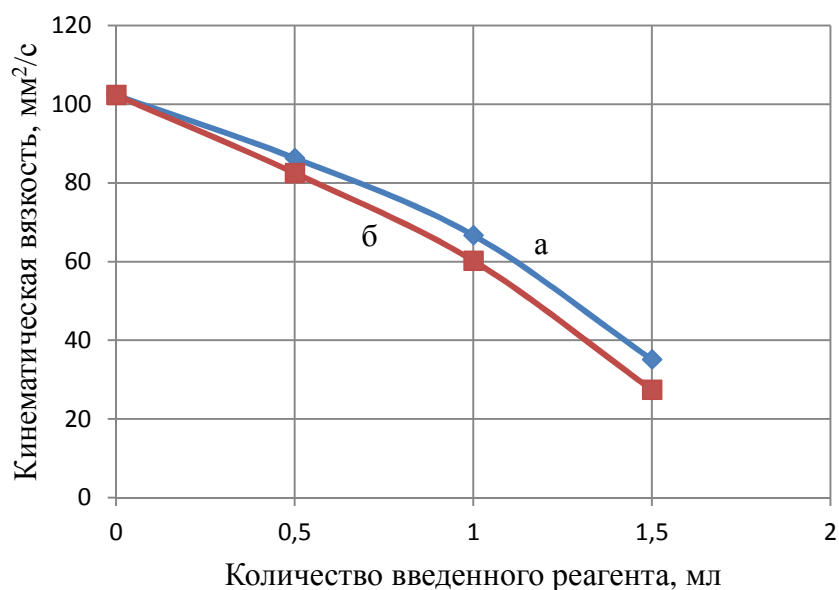


Рисунок 4. Зависимость вязкости кислого гудрона (проба № 2) от количества введенного в него керосина (а) и дизельного топлива (б)

Кислые гудроны относятся к наиболее трудно утилизируемым отходам, и, как следствие, до сих пор неизвестна полномасштабная технология, предназначенная для решения этой задачи. Все промышленные способы переработки нефтешлама можно классифицировать на уменьшение объёма, стабилизацию и промышленное использование. Методы уменьшения объёма нефтешлама: механическое обезвоживание, ультразвуковая обработка, сжигание,

отверждение; а к методам промышленного использования нефтешламов относятся коксование и термолиз, который является наиболее перспективным методом утилизации кислых гудронов [2]. Большинство методов утилизации кислых гудронов не нашли заметного использования, так как все они требуют немалых затрат и не обеспечивают полного решения проблемы утилизации кислых гудронов.

На основании проведенных исследований мы предлагаем свой комплексный метод переработки кислого гудрона. Технология предполагает сначала промывку кислого гудрона водой, при этом промывные воды либо нейтрализуются щелочным реагентом, либо поступают на стадию абсорбции в зависимости от концентрации в них серной кислоты. После получаем углеводородную фракцию, идущую на сжигание в печь. Если нефтешламы застаревшие и вязкие, то вводят компаунд для увеличения текучести, например, керосин или дизельное топливо. В печи выделяется диоксид серы, который далее окисляют до SO_3 , и полученный триоксид серы поступает на стадию абсорбции в производство серной кислоты.

Выводы или заключение. Анализируемые образцы кислого гудрона взяты из верхних слоев из пруда-накопителя долгого срока хранения. В нем практически отсутствует серная кислота и содержится много органических соединений. Для переработки такого кислого гудрона предложена технология методом термоокисления, по которой целевым продуктом переработки является серная кислота, выход которой зависит от состава перерабатываемого вторичного сырья. Реализация предлагаемой технологии позволит ликвидировать пруды с кислыми гудронами, загрязняющими окружающую среду, и получить товарные продукты.

Список литературы

1. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1983. – 353 с.
2. Гарабаджиу А. В. Кластер технологических установок переработки многотоннажных накоплений кислых гудроновнефтешламов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 9. – С. 42-46.
3. Дворянинов Н. А. Новые технологические решения для переработки кислых гудронов и нефтешламов в товарные виды продукции // Рециклинг отходов. – 2007. – № 4. – С. 38-40.
4. Минеев В. Г. Практикум по агрохимии: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 2002. – 689 с.
5. Фролов А. Ф. О составе кислых гудронов сернокислотной очистки нефтяных масел // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 6. – С. 37-38.

Рецензенты:

Ильин А. П., д-р техн. наук, профессор, зав.кафедрой ТНВ ГОУВПО ИГХТУ, г. Иваново.

Гриневич В. И., д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой Промышленной экологии ГОУВПО
ИГХТУ, г. Иваново.