

УДК 54-116:547-305.2:547-304.2

СОСТАВ И СВОЙСТВА КИСЛЫХ ГУДРОНОВ, НЕЙТРАЛИЗОВАННЫХ АМИНАМИ

© Елена Николаевна Федосеева

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ),

Нижний Новгород, Россия

el.nik.fedoseeva@gmail.com

Аннотация. Изучены особенности химического модифицирования аминами отхода второго класса опасности – кислого гудрона. В исследованиях ставилась цель разработать нетрудоемкий энергосберегающий способ утилизации кислого гудрона. Использовали кислый гудрон с невысоким содержанием кислот и амины, содержащие одну или несколько аминогрупп. Установлено, что избытком диэтанолamina или полиэтиленполиamina можно полностью нейтрализовать кислоты кислого гудрона. Показано, что основным отличием нейтрализации аминами в сравнении с использованием неорганических реагентов является сохранение у продукта реакции вязко-текучести. Установлено, что теплофизические и вязкостные свойства нейтрлизованного органическими аминами кислого гудрона, охарактеризованные температурой размягчения и пенетрацией, соответствуют некоторым маркам битумов. Полученный продукт может быть использован в качестве связующего.

Ключевые слова: кислый гудрон, амин, нейтрализация, битумоподобное связующее, вязкостные свойства, вторичный материальный ресурс, энергосбережение.

THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF ACID TARS NEUTRALIZED WITH AMINES

© E.N. Fedoseeva

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod (UNN),

Nizhnij Novgorod, Russia

el.nik.fedoseeva@gmail.com

Annotation. The features of chemical modification of waste of the second class of danger – acid tar by amines are studied. The aim of the research was to develop a not laborious energy-saving method of acid tar utilization. Acid tar with a low content of acids and amines containing one or more amino groups was used. It was found that the excess of diethanolamine or polyethylene polyamine completely neutralizes acid from acid tar. It is shown that the main difference neutralization with amines in comparison with the using of inorganic reagents is the preservation of the viscous-flow properties of the product. It was found that the thermophysical and viscous properties of the acid tar neutralized with organic amines, characterized by the softening temperature and penetration, correspond to some brands of bitumen. The resulting product can be used as a binder.

Keywords: acid tar, amine, neutralization, bituminous binder, viscosity properties, secondary material resource, energy saving.

Метод очистки нефтепродуктов и отработанных масел серной кислотой создает экологические проблемы [1], которые связаны с тем, что после отделения целевого продукта остается значительное количество отходов – так называемого кислого гудрона. Кислые гудроны, несмотря на многочисленные попытки найти рациональный способ их утилизации, практически не перерабатываются и просто сбрасываются в открытые пруды-накопители. Такие пруды существуют на ряде нефтеперерабатывающих заводов в городах Ярославле, Нижнем Новгороде, Хабаровске, Омске, Уфе, Салавате и других. Например, в 17 прудах-накопителях ОАО «Славнефть-НПЗ им. Д.И. Менделеева» (г. Ярославль) храниться около 500 тыс. тонн кислых гудронов. Пруды расположены в непосредственной близости от Волги и создают опасность загрязнения бассейна реки [2]. Аналогичным образом кислые гудроны складировались в Великобритании, Германии, США, Бельгии, Голландии, Китае и некоторых странах СНГ [3-5].

Кислые гудроны отнесены к отходам второго класса опасности по воздействию на окружающую среду. Они представляют собой многокомпонентные дисперсные системы. Обычно это густая, вязкая жидкость, характеризующаяся большой коррозионной агрессивностью и химической активностью. Хранение их открытым способом сопровождается закислением почв, что неблагоприятно отражается на состоянии флоры и фауны. Окислительно-восстановительные процессы, протекающие при длительном хранении кислых гудронов, влекут за собой выделение диоксида серы, что в свою очередь загрязняет воздушный бассейн, сказывается на состоянии поверхностных и грунтовых вод [6].

Альтернативные способы захоронения кислых гудронов в виде нейтрализованной массы [7, 8] также не идеальны: внесение неорганических нейтрализующих реагентов увеличивает массу отхода, не обеспечивая полной иммобилизации опасных компонентов. Тем не менее, на практике традиционный вариант кислотной очистки до сих пор достаточно широко применяют во многих странах мира. Данный факт можно объяснить лишь экономической выгодой. И если первичная переработка нефти в основном осуществляется по более современным ресурсосберегающим технологиям, то доля установок очистки отработанных масел серной кислотой достигает 60%. [9]

Кислые гудроны можно разделить на два вида: с большой массовой долей серной кислоты (более 50 %) или с высоким содержанием (более 50 %) органической массы. В так называемых прудовых кислых гудронах массовая доля свободной серной кислоты обычно составляет 5–8 %. Органическая часть включает углеводороды, эфиры, спирты, кетоны, сульфо- и карбоновые кислоты, сульфоны и другие сернистые соединения, смолы, асфальтены, карбены, карбоиды [1-3]. То есть, прудовые кислые гудроны содержат значительное количество органических соединений, которые могут рассматриваться как вторичные материальные ресурсы. Они могут быть применены, например, в составе дорожных и строительных битумов [10-12], при производстве кокса, активированного угля, ПАВ, резинобитумных мастик, топливных брикетов [13] и других продуктов. Однако, сложный, изменяющийся при хранении химический состав КГ, высокая реакционная способность и коррозионная активность представляют проблему и не позволяют разработать единый универсальный способ его переработки. В [1] представлен обзор известных способов утилизации кислых гудронов и выявлены сопутствующие каждому способу проблемы. Так показано, что ряд методик приводит к потере ценного сырьевого ресурса кислых гудронов, а понижение класса опасности ведет к увеличению общего объема не утилизируемых отходов.

Часть методик [1, 14] предполагает большие затраты энергии. Следовательно, разработка эффективных способов утилизации кислых гудронов не теряет актуальности.

Цель данной работы – исследовать особенности взаимодействия кислого гудрона с органическими аминами и изучить применимость данного способа для превращения кислого гудрона в битумоподобный материал в нетрудоемком энергосберегающем процессе.

Известно, что при добавлении в кислый гудрон нейтрализующих реагентов, таких как бурогоугольная зола, известь, кислоты кислого гудрона связываются, превращаясь в соли. Однако при этом сильно изменяются физико-химические свойства продукта, например, вязко-текучесть и пластичность. Подобные продукты непригодны для использования в качестве битумоподобных вяжущих материалов. Но и захоронение их также не может считаться надежным, поскольку со временем нейтрализованный минеральными компонентами кислый гудрон выделяет органические составляющие.

Мы исходили из предположения, что при нейтрализации аминами кислый гудрон сохранит свои вязко-пластические свойства, что позволит использовать его в качестве битумоподобного вяжущего материала. Для исследований был использован кислый гудрон, взятый из пруда, расположенного на 21 км автотрассы Нижний Новгород – Москва. Групповой состав органической части данного кислого гудрона установлен ранее [1, 15]. Содержание воды в кислом гудроне определяли по методу Дина-Старка (ГОСТ 2477-65) и рассчитывали по формуле: $x = (V_{\text{воды}} \times 100) / m$, где x (%) – содержание воды в образце, $V_{\text{воды}}$ – объем воды (мл), выделившийся в приемнике, m – масса кислого гудрона (г). Суммарное содержание кислот в исследуемых образцах характеризовали кислотным числом (К.ч.), которое устанавливали титрованием их растворов в спирто-бензольной смеси (40/60 об.%), содержащей индикатор щелочной голубой, спиртовым раствором едкого кали. К.ч. определяли по формуле: $\text{К.ч.} = V_{\text{кон}} \times T / m$, где $T = 22 \text{ мг/см}^3$, m – масса образца (г), $V_{\text{кон}}$ – объем титранта (мл).

Состав органической части кислого гудрона и содержание воды в нем представлены в таблице. Кислотность исходного образца кислого гудрона была невелика: кислотное число (К.ч.) равно 23 мг КОН/г кислого гудрона, что соответствует 2.0 % кислот в пересчете на H_2SO_4 .

Таблица. Состав прудового кислого гудрона

Компонент	Содержание в % мас.
Парафино-нафтеновые углеводороды	9.7±0.1
Ароматические углеводороды	12.0±0.1
Смолы	16.9±0.2
Асфальтены	43.1±0.4
Карбены, карбоиды	7.3±0.1
Вода	10.7±0.1

Для модифицирования кислого гудрона было использовано два амина – полиэтиленполиамин (ПЭПА) и диэтанолламин (ДЭА). Выбранные амины отличаются молекулярной массой и характером аминогрупп: ДЭА – вторичный моноамин, в составе ПЭПА имеются и вторичные, и концевые первичные аминогруппы. Таким образом, предполагалось, что механизм взаимодействия аминов с кислотами, входящими в состав кислого гудрона, для обоих реагентов близок. Однако свойства продуктов-реакции должны отличаться. Ожидаемые различия связаны с тем, что одна молекула ПЭПА, в отличие от ДЭА, способна одновременно связывать несколько кислотных остатков, выполняя, таким образом, роль сшивающего агента.

Данные по кислотности позволяют рассчитать стехиометрическое количество ДЭА по отношению к суммарному количеству кислот кислого гудрона. Оно составило 3.9 г ДЭА/100 г кислого гудрона. Стехиометрическое количество ПЭПА рассчитывали по результатам определения аминного числа (А.ч.), которое устанавливали титрованием раствора амина в спирте 0.5 М раствором HCl в присутствии бромкрезолового зеленого. А.ч. в мг HCl/г определяли по формуле: $A.ч. = 36.5 V_{HCl} \times C_{HCl} / m$, где V_{HCl} – объем титранта (мл), C_{HCl} – концентрация HCl (г/моль), 36.5 – молекулярная масса HCl; m – масса ПЭПА (г). А.ч. составило 529.5 мг HCl/г ПЭПА. А стехиометрическое количество ПЭПА, таким образом, составило 2.6 г ПЭПА/100 г кислого гудрона.

При приготовлении смесей кислого гудрона с аминами использовали как избыточное, так и недостаточное по сравнению со стехиометрическим количество нейтрализующих агентов. Реакцию проводили следующим образом: к навеске кислого гудрона добавляли при механическом перемешивании определенное количество амина. Смешивание проводили при комнатной температуре. Следует отметить, что нейтрализация происходит с высокой скоростью и сопровождается заметным разогревом. Выделение тепла вызывает снижение вязкости реакционной массы, это способствует более легкому и равномерному распределению реагентов по всему объему.

Полноту нейтрализации кислот аминами во всех случаях проверяли титрованием продуктов реакции. Результаты определения содержания кислот в результирующих составах, полученных при комнатной температуре, в зависимости от количества введенного амина приведены на рисунке 1 (кривые 1, 2). Из рисунка видно, что при введении в кислый гудрон как ДЭА, так и ПЭПА кислотное число падает. Однако полной нейтрализации не наблюдается даже при избыточном количестве аминов. При эквивалентном соотношении кислот кислого гудрона и амина нейтрализуется меньше половины от всего содержания кислот.

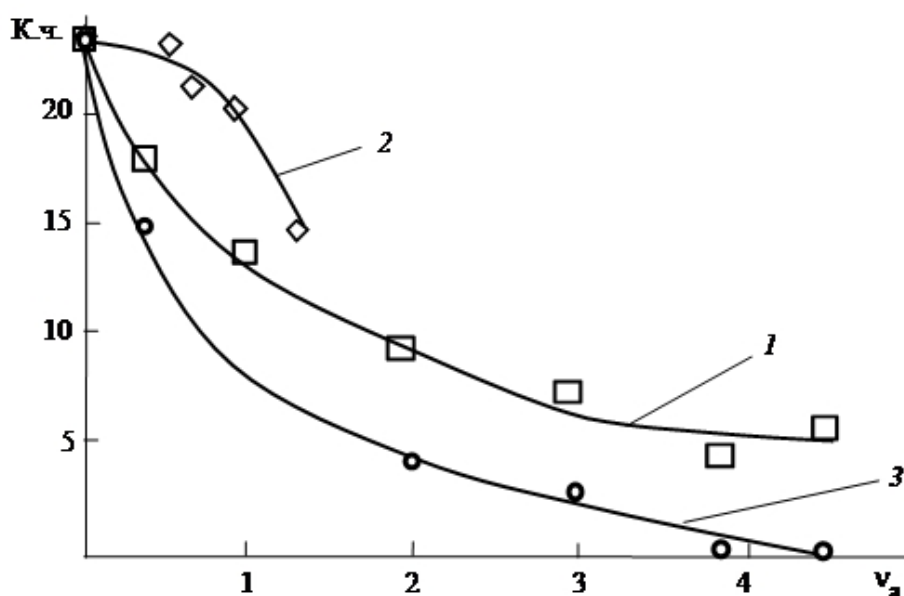


Рис. 1. Зависимость кислотного числа (К.ч., мг КОН/г) модифицированного аминами кислого гудрона от количества v_a амина, взятого на 1 моль кислот (моль/моль) кислого гудрона. 1 – для ПЭПА, 2 – для ДЭА, 3 – для составов с ПЭПА, прогретых при $T \sim 100^\circ\text{C}$. Сравнение эффективности нейтрализации выбранными аминами показывает, что ПЭПА (рис. 1, кривая 1) при одних и тех же молярных соотношениях кислот кислого гудрона и

амин более эффективно нейтрализует кислоты, чем ДЭА (рис. 1, кривая 2). Мы связываем это с наличием в ПЭПА более реакционно-способных, более доступных первичных аминогрупп.

Для того чтобы установить, насколько температура, при которой проводится нейтрализация, оказывает влияние на полноту взаимодействия аминов с кислотами кислого гудрона, нейтрализованные при комнатной температуре составы с ПЭПА термостатировали в течение 30 мин. при $T=100^{\circ}\text{C}$ при постоянном перемешивании. Данные по кислотности образцов, подвергавшихся дополнительному нагреву, также приведены на рисунке 2 (кривая 3). Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что дополнительная термическая обработка действительно приводит к более полному расходованию амина. Так при четырехкратном избытке ПЭПА кислоты кислого гудрона полностью нейтрализуются.

Известно, что при температурах $\sim 80-120^{\circ}\text{C}$ серная и сульфокислоты, обуславливающие кислотность кислых гудронов, не подвергаются разложению [15]. Следовательно, снижение кислотности при более высокой температуре проведения реакции действительно происходит за счет более полного взаимодействия реагентов, а образующиеся при нейтрализации соединения устойчивы в исследованном температурном интервале.

Вывод о термической устойчивости продуктов взаимодействия аминов с кислотами кислого гудрона важен с точки зрения перспектив дальнейшей их переработки, например, для использования в качестве вяжущих материалов. Так рабочие температуры приготовления асфальто-бетонных смесей на основе битумов обычно составляют $80-150^{\circ}\text{C}$. В этом случае нагрев будет способствовать более полной нейтрализации кислот непосредственно в технологическом процессе, что позволяет исключить необходимость термической обработки на стадии нейтрализации.

Пригодность полученных образцов для использования в качестве вяжущего проверяли температурой размягчения по методу кольца и шара ($T_{\text{КиШ}}$) и пенетрацией. $T_{\text{КиШ}}$ ($^{\circ}\text{C}$) определяли на аппарате для определения температуры размягчения нефтебитумов КиШ-20 по методике, соответствующей ГОСТ 11506-73. Величину пенетрации (0.1мм) образцов устанавливали на аппарате для определения пенетрации нефтебитумов ПН-20Б по методике, соответствующей ГОСТ 11501-78. Выбранные параметры являются обязательными, внесенными в ГОСТ для всех марок битумов.

Показателем изменения тепло-физических свойств изучаемых композиций является $T_{\text{КиШ}}$. На рисунках 2, 3 представлены результаты определения температуры размягчения составов с ДЭА и термически обработанных составов с ПЭПА в зависимости от количества введенного амина (рис. 2), от кислотного числа модифицированного состава (рис. 3). Видно, что при введении амина в кислый гудрон $T_{\text{КиШ}}$ изменяется экстремально, проходя через минимум. Причем следует отметить, что положения минимумов не совпадают при сравнении кислотных чисел составов с ПЭПА и ДЭА, но если сравнивать молярные соотношения амин/кислый гудрон (рисунок 2), то минимумы $T_{\text{КиШ}}$ примерно соответствуют составам со стехиометрическим соотношением реагентов.

Для тех же самых составов определяли показатель пенетрации, по которому оценивали влияние нейтрализации аминами на вязкостные свойства модифицированного кислого гудрона (рис. 4). Из рисунка видно, что пенетрация вначале, при добавлении небольших количеств амина, растет с увеличением их содержания. Причем в случае с ДЭА этот рост гораздо более резкий, чем для ПЭПА. Рост пенетрации достигает 200%.

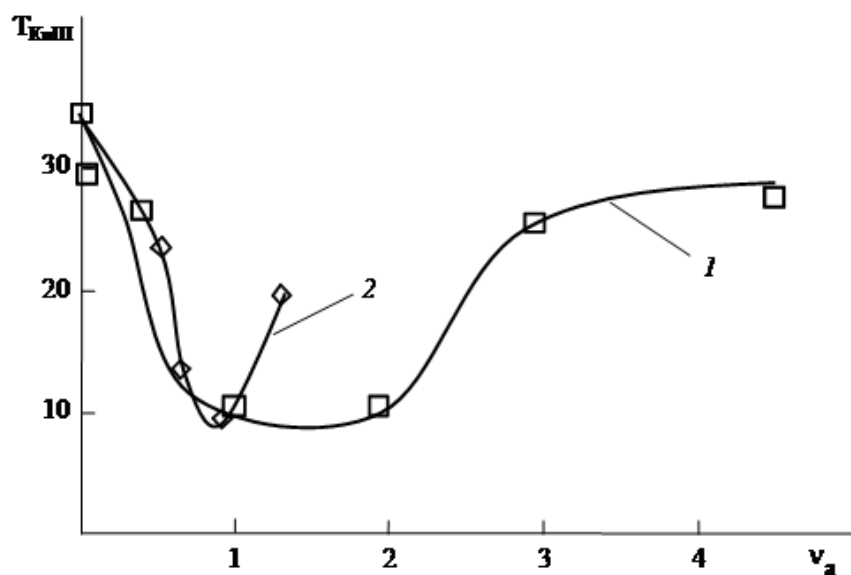


Рис. 2. Зависимость $T_{киш}$ (°C) модифицированного аминами кислого гудрона от количества v_a амина, взятого на 1 моль кислот (моль/моль) кислого гудрона. 1 – для ПЭПА, 2 – для ДЭА

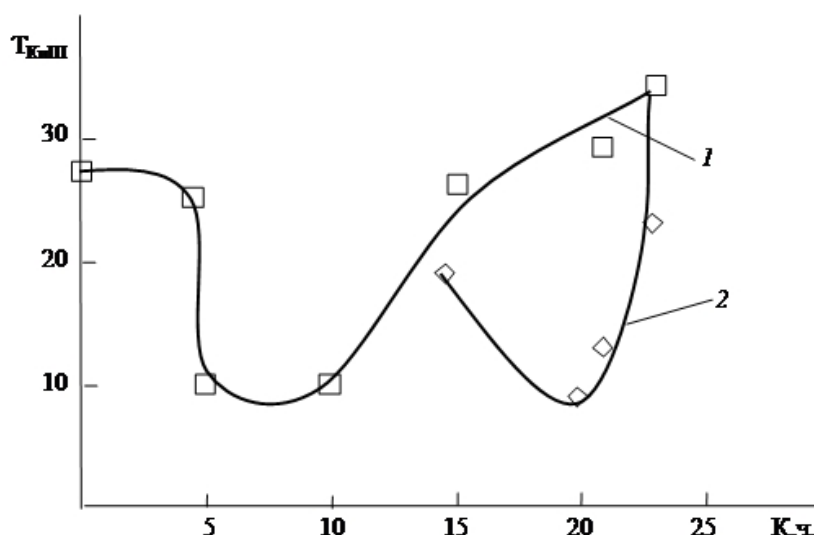


Рис. 3. Зависимость $T_{киш}$ (°C) модифицированного аминами кислого гудрона от кислотного числа (К.ч., мг КОН/г). 1 – для ПЭПА, 2 – для ДЭА

Дальнейшее увеличение содержания амина мало сказывается на пенетрации, хотя можно отметить некоторую тенденцию к ее уменьшению. Данный вид зависимости согласуется с экстремальным видом зависимости температуры размягчения от количества вводимого амина: чем ниже температура размягчения, тем выше пенетрация. Более резкий вид зависимостей температуры размягчения и пенетрации от количества вводимого амина в случае с ДЭА можно интерпретировать следующим образом. Амины, нейтрализуя кислоты кислого гудрона, изменяют строение дисперсной системы. Однако в случае реакции с ПЭПА оно сопровождается заметным увеличением молекулярной массы продуктов. Последнее обстоятельство компенсирует резкое снижение вязкости продукта.

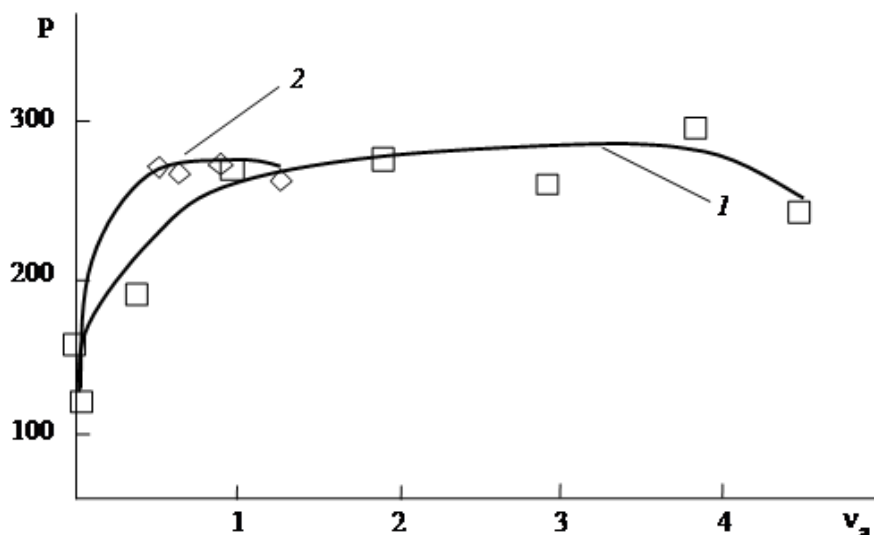


Рис. 4. Зависимость пенетрации P (0.1 мм) модифицированного аминами кислого гудрона от количества ν_a амина, взятого на 1 моль кислот (моль/моль) кислого гудрона. 1 – для ПЭПА, 2 – для ДЭА

Таким образом, экспериментально показано, что вязко-пластические свойства кислых гудронов при их обработке органическими аминами не ухудшаются, в отличие от нейтрализации традиционно используемыми неорганическими реагентами. Нейтрализованные аминами кислые гудроны по показателям $T_{\text{КиШ}}$ и пенетрации пригодны для использования в качестве вяжущих материалов.

Выводы

1. Предложен метод утилизации отхода второго класса опасности для окружающей среды кислого гудрона, заключающийся в нейтрализации входящих в его состав кислот органическими аминами. Преимуществами исследованного процесса являются техническая простота его реализации, энергоэффективность, безотходность.
2. Образующийся продукт по своим вязко-пластическим свойствам пригоден для использования в качестве битумоподобного вяжущего.
3. К недостаткам метода следует отнести более высокую стоимость нейтрализующих реагентов по сравнению с неорганическими. В связи с этим процесс может быть рекомендован только для кислых гудронов с невысоким содержанием кислот.

Список литературы

1. Жебряков Е.В., Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Федосеева Е.Н., Гущина Е.А. Экологические и технологические аспекты переработки кислых гудронов // Проблемы региональной экологии. - 2013. - № 2. - С. 163—171.
2. Яманина Н.С., Фролова Е.А., Филиппова О.П., Тимрот С.Д., Макаров В.М. Утилизация нефтемаслоотходов машиностроительных и нефтеперерабатывающих предприятий // Экология и промышленность России. - 2001. - № 10. - С. 13—15.
3. Nancarrow D.J., Slade N.J., Steeds J.E. Land Contamination: Technical Guidance on Special Sites. Acid Tar Lagoons // R&D Technical Report P5-042/TR/04. Research Contractor: WS Atkins Consultants Limited. Environment Agency. - 2001. - ISBN 1 85705 583 7

4. Danha C., Chihobo C.H., Musademba D., Simbi D.J., Kuipa P.K., Jonathan E. Characterization and utilization of acid tar waste from crude benzol processing for environmental sustainability // IOSR J. of Environ. Sci., Toxic. and Food Technol. - 2014. - V. 8, Is. 1, Ver. III. - P. 16—21. DOI:10.9790/2402-08131621.
5. Никитина А.А., Беляева А.С., Кунакова Р.В. Заиков Г.Е., Тунакова Ю.А. Опыт утилизации кислого гудрона в странах Европы и США // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. – Т. 16, № 11. - С. 47—50.
6. Подалвалов Ю.А. Экология нефтегазового производства. - М.: Инфра-Инженерия, 2010. - 416 с.
7. Евдокимов А. Ю., Фукс И. Г., Шебалина Т. Н., Багдасаров Л. Н. Смазочные материалы и проблемы экологии. - М.: ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2000. - 424 с.
8. Пат. РФ 2186086 (опубл. 2001). Способ переработки кислых гудронов.
9. Зачиняев Я.В., Иванюк С.В., Титова Т.С. Критерии оценки воздействия отработанных масел на окружающую природную среду. Обзор технологий регенерации отработанных масел // NovaInfo.Ru. - 2011. - № 3. - С. 10—25.
10. Пат. РФ 2275408 (опубл. 2006). Способ получения битумного вяжущего из КГ.
11. Пат. РФ 2215772 (опубл. 2003). Способ получения строительного и кровельного битума.
12. Яманина Н.С., Фролова Е.А., Филиппова О.П., Тимрот С.Д., Макаров В.М. Утилизация отходов машиностроительных и нефтеперерабатывающих предприятий // Экология и промышленность России. - 2001. - № 11. - С. 13—15.
13. Мещеряков С.В., Хлебинская О.А. Новые технологии в решении экологических проблем нефтегазового комплекса // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2005. - № 3. - С. 11-18.
14. Пат. РФ 2320701 (опубл. 2008). Способ нейтрализации кислого гудрона.
15. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н. , Гришин Д.Ф., Зорин А.Д. Термический крекинг кислых гудронов в битумы как способ утилизации отходов нефтехимических производств // Нефтехимия. - 2006. - Т. 46, № 6. - С. 414—418.

Дата поступления: 28 января 2019 г.