

УДК 628.5

ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОВ ИЗ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

© 2012 В.Ю. Пивсаев, М.С. Кузнецова, П.Е. Красников, В.В. Ермаков, А.А. Пименов,
В.А. Бурлака, Д.Е. Быков

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 13.10.2012

В целях создания экологически безопасных малоотходных технологий утилизации нефтешламов разработана технология их переработки путём его вакуумной перегонки и окисления с получением окисленного вторичного продукта, близкого по характеристикам к стандартному дорожному битуму.

Ключевые слова: нефтешлам, гудрон, вакуумная перегонка, окисление, окисленный дорожный битум

Постоянный рост объёмов образования нефтесодержащих отходов (НСО) в результате производственной деятельности нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий обуславливает актуальность поиска новых и оптимизации существующих технологий эффективной утилизации данного вида отходов, что является в настоящее время одной из наиболее актуальных задач России в области охраны окружающей среды [1]. Нефтешламы представляют собой трёхфазные системы, состав и свойства которых варьируются в широких пределах в зависимости от места и способа их образования. Изменение состава подобных сложных многокомпонентных дисперсных систем во времени существенно затрудняет разработку единых методов их утилизации [2]. В настоящее время распространение получают различные технологии утилизации НСО, в основном они основываются на таких процессах разделения водной и органической фаз, как отстаивание, фильтрование, сжигание [3]. Для замазученных грунтов наиболее широкое распространение получил метод биодеструкции углеводородной составляющей [4]. Каждый из перечисленных процессов имеет границы применимости, обусловленные в первую очередь составом утилизируемых отходов. В [5] сообщается о возможности использования нефтешламов в дорожном строительстве. При этом отходы использовались без переработки для целей

укрепления земляного полотна, песчаного подстилающего слоя и щебёночного основания дорожной одежды.

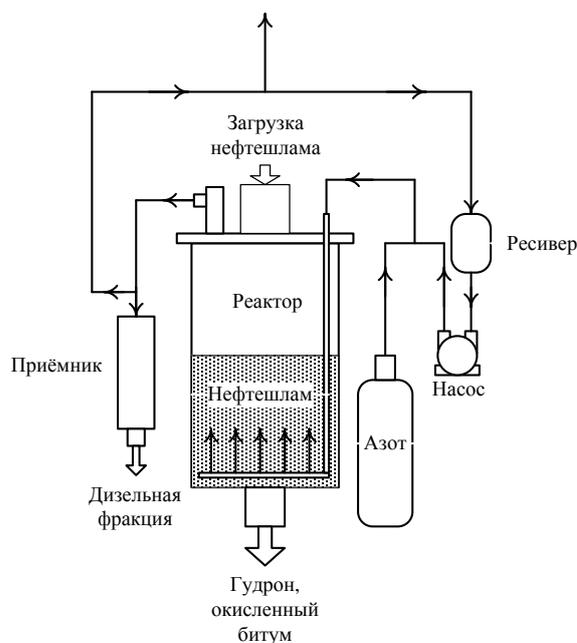


Рис. 1. Принципиальная схема переработки нефтешлама

Таким образом, анализ мирового опыта и патентные исследования показали, что имеется необходимость в разработке комплексной малоотходной технологии переработки НСО с максимальным использованием их ресурсного потенциала путём получения ценных вторичных нефтепродуктов, таких как углеводороды дизельной фракции и дорожный битум.

Создание опытно-лабораторной установки. Изучение химического состава и физико-химических характеристик нефтесодержащих отходов [6], а также анализ технологических схем действующих нефтеперерабатывающих предприятий [7] показало, что для изучения основных

Пивсаев Вадим Юрьевич, техник Научно-аналитического центра промышленной экологии
Кузнецова Мария Сергеевна, инженер кафедры «Химическая технология и промышленная экология»
Красников Павел Евгеньевич, инженер кафедры «Химическая технология и промышленная экология»
Ермаков Василий Васильевич, ассистент кафедры «Химическая технология и промышленная экология»
Пименов Андрей Александрович, директор Научно-аналитического центра промышленной экологии
Бурлака Владимир Александрович, доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая технология и промышленная экология»
Быков Дмитрий Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, ректор

закономерностей процессов утилизации на этапе лабораторного моделирования в периодическом режиме может быть предложена принципиальная технологическая схема процесса переработки нефтешламов, представленная на рис. 1. Особенностью этой схемы, в отличие от деструктивных процессов переработки НСО, является возможность получения нефтепродуктов в виде дизельной фракции, гудрона либо битумной композиции на основе окисленного дорожного битума. Предлагаемый к разработке метод утилизации НСО включает процессы атмосферной, вакуумной перегонки и последующего окисления. Для целей постановки экспериментальных исследований на основе предложенной технологической схемы была сконструирована и смонтирована опытно-лабораторная установка, приведенная на рис. 2.



Рис. 2. Опытная лабораторная установка переработки НСО

Экспериментальная часть. Моделирование процесса переработки осуществляли следующим образом. Нефтешлам предварительно разогревали до вязкотекучего состояния, фильтровали и помещали в реактор через загрузочную горловину до заполнения его на 1/3 - 1/2 объема в зависимости от содержания воды в перерабатываемом шламе. Масса загрузки составляла 2-4 кг в зависимости от состава отхода. В случае атмосферной перегонки нефтешлам разогревали в реакторе до температуры азеотропной отгонки воды: 107°C-155°C (в зависимости от состава нефтешлама), а после чего начинали собирать дизельную фракцию при 160°C-178°C. Атмосферную перегонку вели при температуре от комнатной до 340°C.

При вакуумной перегонке шлам предварительно обезвоживали по методу, описанному в [8], после чего в процессе нагрева из реактора удаляли воздух посредством вакууммирования до остаточного давления 8-10 мм.рт.ст., а через барботажную спираль на дне аппарата подавали инертный газ. Нагрев вели до прекращения поступления в приёмник дистиллята (в среднем до

300°C). После завершения перегонки производили либо разгрузку аппарата, либо последующее окисление гудрона с получением битума. Окисление вели кислородом воздуха, для этого реактор вновь разогревали до температуры 260°C и через барботажную спираль подавали воздух в количестве 3,2 л/мин в течение 12 часов. Пробы битума отбирали в реперных точках при времени окисления 4, 8 и 12 часов для последующего проведения анализа группового состава.

Результаты и их обсуждение. Комплексные геоэкологические исследования накопителей нефтесодержащих отходов [6] показали, что большинство накопителей имеют трёхслойную структуру: верхний слой представлен тяжёлой нефтью с небольшим содержанием механических примесей и воды, средний слой представляет собой водонефтяную эмульсию с преобладанием водной фазы, а нижний слой («донный шлам») характеризуется высоким содержанием тяжёлых органических соединений и механических примесей, в большинстве случаев являющихся элементами природных грунтов. В качестве **объектов исследования** в настоящей работе выбраны характерные донные и верховые нефтешламы из наиболее крупных нефтешламо-накопителей Самарской области, поскольку проблема утилизации среднего слоя является предметом совершенствования технологий очистки нефтезагрязнённых вод и, вероятно, может быть решена применением разработанных методов в области химводоочистки. Кроме того, ресурсная ценность данных отходов невелика ввиду относительно низкого содержания нефти и нефтепродуктов.

Результаты экспериментов по атмосферной разгонке и азеотропному обезвоживанию нефтешламов, представлен в табл. 1, по последующей вакуумной перегонке образцов нефтешламов – в табл. 2. Анализ этих данных позволил выявить ряд следующих тенденций.

Таблица 1. Результаты атмосферной разгонки образцов нефтешламов

Образец шлама	Содержание фракций, %		
	кубовый остаток	водная фракция	дизельная фракция
1 Д	47	38	15
2 Д	57	24	19
1 В	46	32	22
2 В	47	27	26

Примечание: здесь и далее «В» - верховой, «Д» - донный

Таблица 2. Результаты вакуумной отгонки образцов обезвоженных нефтешламов

Образец шлама	Содержание фракций %	
	кубовый остаток	дизельная фракция
1 Д	61	39
2 Д	65	35
1 В	57	43
2 В	48	52

Водная фракция в донном нефтешламе начинает отгоняться при температуре кубового остатка от 155°C до 163°C, а в случае верхового шлама – при 107-109°C, при этом температура дистиллята в обоих случаях находилась в пределах от 109°C до 114°C. Дизельная фракция донного шлама испаряется при температуре кубового остатка от 178°C до 181°C, а в случае верхового – при температуре от 160°C до 162°C. Температура дистиллята в обоих случаях находится в пределах от 127°C до 130°C. Применение вакуумной перегонки позволяет предсказуемо увеличить выход дизельной фракции, что свидетельствует о более полном

извлечении нефтепродукта из нефтесодержащих отходов, при этом для исследованных образцов донного нефтешлама содержание дизельной фракции оказалось ниже и извлечение его более энерго- и трудозатратно, чем из верхового шлама.

Для целей определения возможных направлений квалифицированного использования окисленных кубовых остатков вакуумного выделения дизельной фракции нефтешламов изучен их групповой состав по стандартному методу Маркуссона. Полученные при этом результаты приведены на рис. 3.

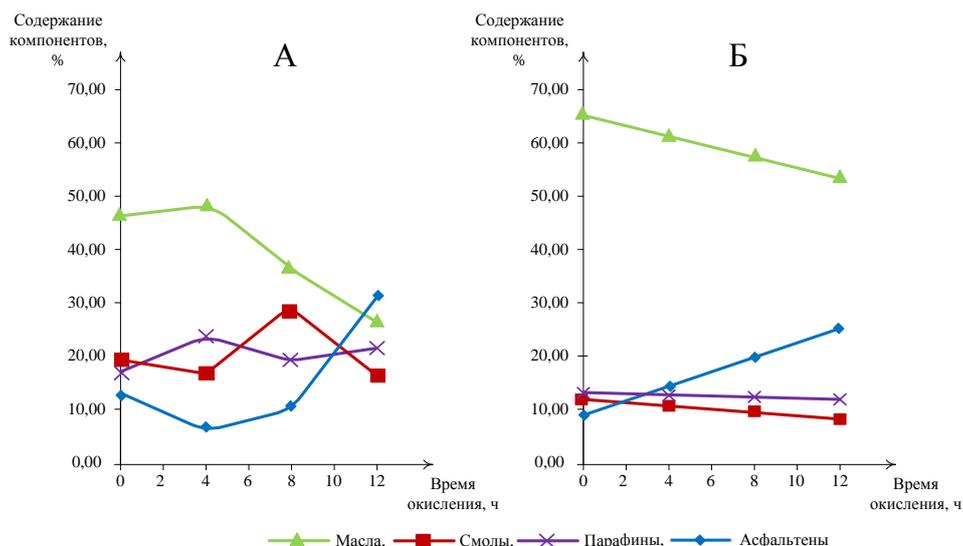


Рис. 3. Изменения группового состава в процессе окисления кубовых остатков атмосферного выделения дизельной фракции донного (А) и верхнего (Б) нефтешламов

Анализ графиков А и Б показывает, что как для донного, так и для верхового шлама предсказуемо имеет место снижение содержания масел, смол и увеличение содержания асфальтенов по ходу процесса окисления, однако изменения группового состава верхового шлама имеют более линейный характер в отличие от донного. При этом необходимо также учитывать, что на-

чалное содержание масел в донном нефтешламе заметно ниже. Вероятной причиной этому является некоторая каталитическая роль механических примесей, содержание которых в донном отходе существенно выше, чем во флотошламе. Подробное изучение данного процесса является предметом последующих исследовательских работ.

Таблица 3. Результаты испытаний окисленных кубовых остатков НСО на соответствие ГОСТ 22245-90

Наименование показателя	Кубовый остаток, полученный из шлама:		Требования ГОСТ 22245-90 для битума марки БНД 90/130
	донного	верхового	
	окисленных в течение 12 ч		
глубина проникания иглы, 0,1 мм: при 25°C при 0°C	97 38	112 50	91-130 не менее 28
температура размягчения по кольцу и шару, °C	54	58	не ниже 43
растяжимость: при 25°C при 0°C	4,5 2,0	5,0 2,5	не менее 65 не менее 4,0
качество сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня (карбонатный щебень к-р «Сок»)	отлично	отлично	-
качество сцепления битумного вяжущего с поверхностью щебня (гранитный щебень к-р «Орск»)	плохо	плохо	-

Для целей предварительной оценки качественных характеристик окисленных кубовых остатков НСО проведена их оценка по ряду основных параметров на соответствие действующим техническим требованиям к нефтяному дорожному битуму (ГОСТ 22245-90). Результаты приведены в табл. 3.

Анализ этих данных показывает, что значения глубины проникновения иглы при 25°C и 0°C, а также температура размягчения по кольцу и шару соответствуют требованиям, предъявляемым для стандартного битума БНД 90/130, однако значения растяжимости недостаточны для обеспечения соответствия требованиям стандарта. Это определяет актуальность поиска методов модификации либо компаундирования вторичных битумов, а также перспективность исследований в области создания способов управления групповым составом тяжёлых нефтяных остатков, полученных из нефтесодержащих отходов.

Выводы: в рамках поисковых исследований по созданию способа получения вторичных битумов на основе нефтесодержащих отходов показана принципиальная возможность получения нефтяных дорожных битумов, оптимизация предложенного способа в рамках дальнейших исследований позволит обеспечить соответствие вторичных вяжущих действующим техническим требованиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Быков, Д.Е.* Комплексная многоуровневая система исследования и переработки промышленных отходов. Самара, 2003. 303 с.
2. *Сухоносова, А.Н.* Основные направления квалифицированного использования кубовых остатков выделения дизельных фракций из нефтесодержащих отходов / *А.Н. Сухоносова, М.С. Кузнецова, Н.Г. Гладышев* и др. // Экология и промышленность России. 2011. № 9. С.10-14.
3. *Жаров, О.А.* Современные методы переработки нефтешламов / *О.А. Жаров, В.Л. Лавров* // Экология производства. 2004. № 12. С. 43-51.
4. Пат. 2376083 РФ, МПК В09С1/10 Способ переработки нефтешламов и очистки замасоченных грунтов / *В.А. Бурлака, И.В. Бурлака, Н.В. Бурлака, Д.Е. Быков*; № 2008125904/12; заявл. 25.06.2008; опубл. 20.12.2009, Бюл. № 13.
5. *Боковинова, Т.Н.* Использование нефтешламов в строительстве дорожных покрытий и одежд / *Т.Н. Боковинова, Д.Р. Шнербер, Е.Р. Шнербер, С.С. Волкова* // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2011. №2. С. 311-315.
6. *Ермаков, В.В.* Классификация нефтешламоаккумуляторов и прогнозирование процесса биодеструкции отходов при их ликвидации. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. – Пермь, 2010. 132 с.
7. *Черножуков Н.И.* Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. / 6-е изд. Учебник – М.: Химия, 1978. 424 с.
8. Пат. 117913 РФ, МПК С10G33/04 Установка для обезвоживания и обезвреживания жидких нефтесодержащих отходов / *Е.А. Кисельников, А.А. Пименов, Д.Е. Быков* и др. № 2011116814/04; заявл. 21.12.2011; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.

RESEARCHES IN THE FIELD OF DEVELOPMENT THE NEW METHODS OF RECEIVING BITUMENS FROM THE PETROCONTAINING WASTAGE

© 2012 V.Yu. Pivsaev, M.S. Kuznetsova, P.E. Krasnikov, V.V. Ermakov, A.A. Pimenov,
V.A. Burlaka, D.E. Bykov

Samara State Technical University

In the purpose of creation the ecologically safe low-waste technologies of utilization the petrosimes the technology of their processing by a way of its vacuum distillation and oxidation with receiving the oxidized afterproduct close on characteristics to standard road asphalt is developed.

Key words: *petrosimes, tar, vacuum distillation, oxidation, oxidized road bitumen*

Vadim Pivsaev, Technician at the Scientific and Analitic Senter of Industrial Ecology
Maria Kuznetsova, Engineer at the Department "Chemical Technology and Industrial Ecology"
Pavel Krasnikov, Engineer at the Department "Chemical Technology and Industrial Ecology"
Vasilij Ermakov, Assistant at the Department "Chemical Technology and Industrial Ecology"
Andrey Pimenov, Director of the Scientific and Analitic Senter of Industrial Ecology
Vladimir Burlaka, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Department "Chemical Technology and Industrial Ecology"
Dmitriy Bykov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Rector