

УДК 628.5

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАСТАРЕЛЫХ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ АСФАЛЬТОБЕТОНА

© 2013 М.М. Гаврилов, М.М. Григорьева, М.А. Николаева, В.Ю. Пивсаев,
П.Е. Красников, А.А. Пименов

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 29.09.2013

В работе предложены новые подходы к переработке застарелых нефтешламов в дорожные битумы путём компаундирования остатка вакуумной перегонки и окисленного остатка атмосферной перегонки сырья. На основе вторичных битумных продуктов получен активированный минеральный порошок для асфальтобетонной смеси.

Ключевые слова: *нефтешлам, гудрон, окисленный дорожный битум, компаундирование, активированный минеральный порошок*

В продолжение исследований в области разработки новых методов получения битумов из нефтесодержащих отходов (НСО) [1] нами проведен ряд экспериментальных работ по определению физико-механических свойств компаундированных вторичных битумов. Проведенные патентные исследования показали, что интересы разработчиков в данной области сконцентрированы в основном на переработке различных остатков от переработки нефти, например, кубовых остатков [2], некондиционных мазутов [3], концентратов полиароматических углеводородов [4], являющихся ценным сырьем для нефтехимического производства. Тот факт, что доля транспортных расходов в затратах на переработку нефтесодержащих отходов может достигать 30% и более, диктует необходимость разработки технологий переработки НСО с максимальным использованием их ресурсного потенциала и без привлечения дополнительного сырья. При этом необходимо сокращать образование низкосортных продуктов переработки, например, черного соляра и пека, которые не подлежат реализации в качестве товарных нефтепродуктов.

*Гаврилов Михаил Михайлович, студент
Григорьева Мария Михайловна, студентка
Николаева Мария Алексеевна, аспирантка
Пивсаев Вадим Юрьевич, аспирант
Красников Павел Евгеньевич, инженер кафедры
«Химическая технология и промышленная экология».
E-mail: krasnikovpe@gmail.com
Пименов Андрей Александрович, кандидат
химических наук, доцент кафедры «Химическая
технология и промышленная экология», проректор по
международному сотрудничеству. E-mail:
andpimenov@yandex.com*

Экспериментальная часть. Застарелые нефтесодержащие отходы подготавливали путем обезвоживания до содержания воды не более 5 масс.% и отделения минеральной составляющей до содержания механических примесей не более 16,4 масс.%. Атмосферную перегонку вели по методике, приведенной в [1], отбирая фракцию дизельного топлива. После завершения перегонки производили окисление кубового остатка с получением битума. Окисление вели кислородом воздуха, для этого реактор разогревали до температуры не более 240°C и через барботажную спираль подавали воздух в количестве до 3,3 л/кг мин⁻¹ в течение 6-20 часов, в зависимости от свойств сырья. При вакуумной перегонке шлам предварительно обезвоживали по методу, описанному в [5], после чего установку вакуумировали до остаточного давления 8-10 мм.рт.ст., а через барботажную спираль на дне аппарата подавали инертный газ. Нагрев вели в среднем до 360°C для предотвращения процессов закоксовывания, получая при этом фракции дизельного топлива и вакуумного газойля. Затем определяли ряд нормируемых показателей соответствия качества окисленного и вакуумного гудронов [6]. На основании данных анализа и в соответствии с требуемыми потребительскими свойствами конечного товарного битума, определяли соотношение окисленного и вакуумного гудронов и компаундировали их при температуре 160-190°C.

Результаты и их обсуждение. Характеристики стандартных битумов, исходных гудронов и компаундированных битумов приведены в табл. 1. Применение в качестве исходного сырья для получения битума застарелых нефтесодержащих

отходов из накопительных амбаров позволяет получать окисленный гудрон при более мягких условиях и с меньшими энергетическими затратами, чем из отходов переработки сырой нефти. Это связано с тем, что при длительном хранении в прудах-накопителях застарелые нефтесодержащие отходы подвергаются воздействию микроорганизмов и кислорода воздуха, вследствие чего в них накапливаются продукты окисления,

которые промотируют окисление в условиях эксперимента. При окислении застарелых нефтешламов образуются продукты – окисленные битумы с низкой растяжимостью, что не позволяет использовать их непосредственно в производстве асфальтобетона. Однако вакуумный гудрон, получаемый при указанных условиях, характеризуется повышенными значениями растяжимости (см. табл. 1).

Таблица 1. Сравнительные характеристики стандартных битумов, исходных гудронов и компаундированных битумов

Показатель	Стандартные битумы по ГОСТ 22245-90			Свойства полученных гудронов*		Компаундированные битумы * (соотношение окисленного и вакуумного гудронов, массовых частей)			Метод испытания
	БНД 60/90	БНД 90/130	БНД 130/200	окисленный	вакуумный	(74/26)	(58/42)	(36/64)	
глубина проникания иглы, 0,1 мм: при 25 °С при 0 °С, не менее	61-90 20	91-130 28	131-200 35	83 34	253 62	89 41	109 46	158 69	ГОСТ 11501
температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	47	43	40	59	41	48	46	40	ГОСТ 11506
растяжимость, см, не менее: при 25 °С при 0 °С	55 3,5	65 4,0	70 6,0	4,5 2,0	Более 150 -	58 5,6	103 8,4	134 11,2	ГОСТ 11505
температура хрупкости, °С, не выше	-15	-17	-18	-	-	-17	-21	-21	ГОСТ 11507
температура вспышки, °С, не ниже	230	230	220	-	-	245	234	230	ГОСТ 4333
изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	5	5	6	-	-	4	3	3	ГОСТ 11506, ГОСТ 18180
индекс пенетрации	От -1,0 до+1,0			-	-	-0,2	-0,8	-1,0	ГОСТ 22245 по Прил.2

Примечание: * - характеристики получены после отделения остаточных механических примесей путём центрифугирования

Компаундированием окисленного и вакуумного гудронов в различных соотношениях можно получать широкий ассортимент товарных битумов с заданными потребительскими свойствами. Глубокий отбор светлых и тёмных нефтепродуктов при вакуумной разгонке исходного сырья позволяет сократить общую долю низкосортных продуктов переработки таких, как черный соляр и пек. Проведение комплекса аналитических исследований состава, получаемых указанным способом гудронов, необходимо только при переходе к новому источнику застарелого нефтесодержащего отхода. Результаты анализа асфальтобетонов, полученных с применением компаундированных битумов, произведенных предлагаемым способом (см. табл. 2), подтверждают соответствие их требованиям, предъявляемым к асфальтобетонным смесям нормативными документами.

Важнейшим структурообразующим компонентом асфальтобетона является минеральный порошок на основе карбонатных пород. Нами на основе доломитовой муки по ГОСТ 14050-93 и компаундированного битума – аналога БНД 90/130 был получен активированный минеральный порошок, содержащий в качестве анионного поверхностно-активного вещества продукт, который получают при кислотном гидролизе отхода процесса рафинации растительных масел – соапстока, с кислотным числом от 100 до 140 мг (КОН)/г при следующем соотношении компонентов, масс. %: продукт переработки соапстока – 0,7-1,8; компаундированный битум – 1,0-1,6; минеральный компонент – до 100. Результаты анализа прочностных свойств асфальтобетона, полученного с применением активированного минерального порошка, произведенного предлагаемым способом (см. табл. 3), доказывают соответствие его требованиям, предъявляемым к асфальтобетонным смесям.

Таблица 2. Результаты испытаний асфальтобетонной смеси, произведенной с использованием компаундированного битума

Показатель	Параметры асфальтобетона полученного из соответствующих образцов битумов		Нормативные требования***
	компаундированный битум*	битум БНД 90/130**	
средняя плотность, г/см ³	2,58	2,52	-
водонасыщение, w, %	3,80	1,80	1,5-4,0
предел прочности, МПа: при 20°C	3,7	4,8	не менее 2,5
при 50°C	1,3	2,2	не менее 1,2
при 0°C	12,6	8,2	не менее 11
на растяжение при расколе	4,1	5,3	3,5-6,0
коэффициент внутреннего трения	0,84	0,94	не менее 0,81
сцепление при сдвиге при 50°C, МПа	0,42	0,45	не менее 0,37
водостойкость	0,90	0,90	не менее 0,9
водостойкость при длительном водонасыщении	0,87	0,94	не менее 0,85
пористость минеральной части, %	16,10	16,20	14-19
остаточная пористость, %	2,72	2,90	2,5-5,0
* Соотношение окисленного и вакуумного гудронов 40/60 массовых частей. ** Стандартный нефтяной дорожный битум БНД 90/130 по ГОСТ 22245-90. *** Плотная асфальтобетонная смесь типа Б марки I для III дорожно-климатической зоны по ГОСТ 9128-2009.			

Примечание: * - соотношение окисленного и вакуумного гудронов 40/60 массовых частей, ** - стандартный нефтяной дорожный битум БНД 90/130 по ГОСТ 22245-90, *** - плотная асфальтобетонная смесь типа Б марки I для III дорожно-климатической зоны по ГОСТ 9128-2009

Таблица 3. Сравнительные результаты анализа стандартного асфальтобетона и полученного с применением активированного минерального порошка.

Показатель	Параметры асфальтобетона		Нормативные требования***
	Полученного с применением активного минерального порошка*	Стандартного**	
средняя плотность, г/см ³	2,55	2,52	-
водонасыщение, W, %	2,44	1,80	1,5-4,0
предел прочности, МПа: при 20°C	3,73	4,80	не менее 2,5
при 50°C	1,36	2,20	не менее 1,2
при 0°C	8,95	8,20	не менее 11
на растяжение при расколе	4,12	5,30	3,5-6,0
коэффициент внутреннего трения	0,87	0,94	не менее 0,81
сцепление при сдвиге при 50°C, МПа	0,43	0,45	не менее 0,37
водостойкость	0,96	0,90	не менее 0,9
водостойкость при длительном водонасыщении	0,89	0,94	не менее 0,85
пористость минеральной части, %	15,17	16,20	14-19
остаточная пористость, %	2,75	2,90	2,5-5,0

Примечание: * - минеральная часть – доломитовая мука, гидрофобизатор – компаунд. битум, ПАВ – продукт переработки соапстока, ** - стандартный асфальтобетон на основе дорожного битума БНД 90/130 по ГОСТ 22245-90 и минерального порошка МП-1 по ГОСТ Р 52129-2003, *** - плотная асфальтобетонная смесь типа Б марки I для III дорожно-климатической зоны по ГОСТ 9128-2009

Выводы: предложены способы получения основных компонентов асфальтобетона – дорожного битума и активированного минерального порошка, на основе застарелых нефтешламов, отобранных на объектах размещения нефтесодержащих отходов Самарской области. По полученным результатам поданы заявки на изобретения.

Работы выполнены в соответствии с государственным контрактом № 14.740.11.1096 «Разработка основ безотходной технологии производства тяжёлых нефтяных гудронов из нефтесодержащих отходов» в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Пивсаев, В.Ю. Поисковые исследования в области разработки новых методов получения битумов из нефтесодержащих отходов / В.Ю. Пивсаев, М.С. Кузнецова, П.Е. Красников и др. // Известия СНЦ РАН. 2012. Т. 14. № 5(3). С. 832-835.
2. Патент РФ № 2258730, 29.04.2002.
3. Патент РФ № 2235109, 27.08.2004.
4. Патент РФ № 2153520, 27.07.2000.
5. Патент РФ № 117913. Установка для обезвоживания и обезвреживания жидких нефтесодержащих отходов / А.А. Пименов, Д.Е. Быков и др. Заявка №2011116814/04; заявл. 21.12.2011; опубл. 10.07.2012. Бюл. № 19.
6. Сухонослова, А.Н. Основные направления квалифицированного использования кубовых остатков выделения дизельных фракций из нефтесодержащих отходов / А.Н. Сухонослова, М.С. Кузнецова, Н.Г. Гладышев и др. // Экология и промышленность России. 2011. Декабрь. № 12. С. 10.

PERSPECTIVE METHODS OF APPLICATION THE OLD PETROCONTAINING WASTE FOR RECEIVING ASPHALT CONCRETE COMPONENTS

© 2013 M.M. Gavrilov, M.M. Grigoryeva, M.A. Nikolaeva, V.Yu. Pivsaev, P.E. Krasnikov, A.A. Pimenov

Samara State Technical University

In work new approaches to processing the old oil sludge in road bitumens by compounding the rest part of vacuum distillation and oxidized rest of atmospheric distillation the raw materials are offered. On the basis of secondary bituminous products the activated mineral powder for asphalt concrete mix is received.

Key words: oil sludge, tar, oxidized road bitumen, compounding, activated mineral powder

Mikhail Gavrilov, Student

Maria Grigoryeva, Student

Maria nikolaeva, Post-graduate Student

Vadim Pivsaev, Post-graduate Student

Pavek Krasnikov, Engineer at the Department "Chemical Technology and Industrial Ecology". E-mail:

krasnikovpe@gmail.com

Andrey Pimenov, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department "Chemical Technology and Industrial Ecology", Vice-rector on International Cooperation. E-mail: andpimenov@yandex.com