

УДК 665.6:628.4.043

КОЧИКОВ В.Е., аспирант (ЯГТУ)
Научный руководитель ТИМРОТ С.Д., к.т.н., доцент (ЯГТУ)
г. Ярославль

ПОДБОР ЭФФЕКТИВНОГО НЕЙТРАЛИЗУЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ КИСЛОГО ГУДРОНА

Кислый гудрон – это продукт, образующийся при переработке нефти и представляющий собой сложную смесь углеводородов, серной кислоты и различных примесей. Его крупные объемы накапливаются в процессе нефтяной обработки и представляют серьезную экологическую и техногенную угрозу. Поэтому изучение свойств данного отхода и разработка эффективных способов его утилизации имеют первостепенное значение для защиты окружающей среды.

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.

За последние десятилетия наблюдается значительное увеличение объемов переработки нефти, что, в свою очередь, приводит к увеличению количества кислого гудрона, который создает экологическую угрозу. Сложность его состава обуславливает не только высокую токсичность, но и продолжительность времени, необходимого для его разложения в природе. Попадание кислого гудрона в окружающую среду может вызвать масштабные экологические катастрофы, включая загрязнение водоемов, почвы и атмосферного воздуха, а также оказать негативное влияние на здоровье человека.

Одним из примеров негативного влияния накопления кислого гудрона на окружающую среду можно считать гудроновые пруды Менделевского нефтеперерабатывающего завода в Ярославской области. На протяжении многих лет эти пруды служили местом хранения крупных объемов кислого гудрона, что привело к значительной угрозе загрязнения окружающей среды. Из-за большого объема отхода и недостатка технологий для его утилизации пруды стали постоянной угрозой загрязнения одной из самых крупных рек России, а именно реки Волги.

Ярославский нефтеперерабатывающий завод им. Д.И. Менделеева считается одним из крупнейших заводов, специализирующихся на производстве широкого спектра масел. На сегодняшний день на территории НПЗ общий объем кислых гудронов в прудах-накопителях составляет порядка 500 тыс. тонн.

На территории НПЗ им. Д. И. Менделеева в г. Ярославль локализованы три основные секции прудов-накопителей кислых гудронов. Пруды расположены в водоохранной зоне Волги на пойменной правобережной террасе ее притока – реки Печегды. Суммарная площадь территории, выделенной под хранение жидких отходов, составляет около 28 га. Первый пруд-накопитель представляет собой двухсекционный «нижний» пруд объемом около 500 тыс. м³ и с площадью зеркала 14,3 га. Второй резервуар – двухсекционный, общим объемом 350 тыс. м³ и площадью зеркала 10 га. Третий пруд-накопитель – 8-секционный «верхний» пруд с антифильтрующим экраном общей площадью зеркала около 4,5 га и объемом 14 тыс. м³. На сегодняшний день гудрон в нем обезврежен.

Проблема утилизации кислых гудронов остается одной из самых актуальных в нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслях. Среди существующих методов реагентная нейтрализация выделяется своей универсальностью, эффективностью и относительно простой аппаратной реализацией. Данная технология позволяет переводить опасные отходы в инертную форму, надежно нейтрализуя загрязняющие вещества и ограждая от них окружающую среду.

Целью работы являлся подбор оптимального состава нейтрализующего агента на основе метода реагентного капсулирования, обеспечивающего не только эффективную стабилизацию кислого гудрона, но и формирование конечного продукта с минимальным воздействием на окружающую среду.

Для достижения этой цели нами была поставлена задача провести серию экспериментов по нейтрализации гудрона с различными рецептюрами, чтобы изучить влияние типа и пропорций реагентов на ключевые показатели экологической безопасности получаемого материала.

В рамках нашего исследования метод реагентного капсулирования рассматривался как процесс глубокой нейтрализации и иммобилизации опасных компонентов кислого гудрона. Процесс включает три стадии, направленные не только на связывание кислоты, но и на создание прочного барьера.

1. Гомогенизация и начальная нейтрализация. Кислый гудрон смешивается с основным агентом (например, негашеной известью CaO). На этой стадии происходит не только приготовление однородной массы, но и частичная нейтрализация кислотных компонентов гудрона. Предотвращение доступа влаги на данном этапе критически важно для управления скоростью последующих реакций и для полноты протекания нейтрализации.

2. Гидратация и формирование матрицы. Добавление воды инициирует экзотермическую реакцию гидратации:

$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Q.}$$

Выделяющееся тепло способствует снижению вязкости гудрона, интенсифицируя процессы нейтрализации и распределения реагента. Образующийся мелкодисперсный гидроксид кальция не только завершает химическую нейтрализацию, но и формирует пористую матрицу, иммобилизующую органические компоненты.

3. Карбонизация и окончательное упрочнение.
Происходит при контакте с атмосферным CO₂:
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
Данная стадия является ключевой для обеспечения долговременной стабильности. Образующаяся оболочка из карбоната кальция создает прочный водонепроницаемый барьер, который надежно блокирует вымывание остаточных нефтепродуктов и солей в окружающую среду.

Конечным продуктом является сыпучий гранулированный материал, в котором опасные вещества надежно закреплены в инертной матрице, что многократно снижает их миграционную активность и токсическое воздействие.

Экспериментальная часть: капсулирование кислого гудрона

Для подтверждения эффективности технологии в отношении кислого гудрона нами был проведен цикл экспериментов. Кислотное число прудового гудрона составило 27,2 мг KOH/g гудрона. Также проведено сравнение свойств нейтрализованного гудрона после долгого периода хранения (6 месяцев).

Методика проведения опытов:

Опыты проводились в лабораторном смесителе лопастного типа, в составе нейтрализующей смеси использовали гашеную известь и мел (карбонат кальция) в разных пропорциях. Использование чистой извести приводит к образованию сильнощелочного продукта — чтобы избежать этого, и был добавлен мел.

Результаты:

Были испытаны различные рецептуры нейтрализующей смеси для определения оптимального состава.

Рецептура №1

• **Состав смеси:** Взято кислого гудрона и щелочной смеси в пропорции 1:1. Состав нейтрализующего агента составил 10% — гашеная известь, 90% — мел.

• **Результат:** pH водной вытяжки равен 8,32; содержание водорастворимых соединений — 47,52%

Рецептура №2

• **Состав смеси:** Взято кислого гудрона и щелочной смеси в пропорции 1:1. Состав нейтрализующего агента составил 20% — гашеная известь, 80% — мел.

• **Результат:** pH водной вытяжки равен 10,32; содержание водорастворимых соединений — 40,22%

Рецептура №3

• **Состав смеси:** Взято кислого гудрона и щелочной смеси в пропорции 1:1. Состав нейтрализующего агента составил 30% — гашеная известь, 70% — мел.

• **Результат:** pH водной вытяжки равен 11,63; содержание водорастворимых соединений — 33,72%

Параметр	Рецептура №1	Рецептура №2	Рецептура №3
pH водной вытяжки	8,32	10,32	11,63
pH (после 6 месяцев)	7,25	9,92	11,02
Содержание водорастворимых соединений	47,52%	40,22%	33,72%

Таблица 1. Сравнительный анализ данных

Таким образом, проведенные исследования подтвердили эффективность нейтрализации кислого гудрона. Экспериментально установлено, что состав нейтрализующей смеси существенно влияет на свойства конечного продукта. Полученные данные свидетельствуют, что снижение доли гашеной извести в нейтрализующей смеси позволяет минимизировать щелочное воздействие на окружающую среду при сохранении эффективности иммобилизации опасных компонентов кислого гудрона.

Список литературы:

1. <http://best-stat.ru/risk-menedzhment/identifikatsiya-i-otsenka-riskov-6-analiz-dereva-otkazov-fault-tree-analysis-fta.html>
2. <https://www.kommersant.ru/doc/4432760>
3. Тимофеев Э. А., Курамшина Н. Г. Утилизация нефтесодержащих отходов и применение их в строительной отрасли // Молодой ученый. — 2016. — №30. — С. 139-142. — URL <https://moluch.ru/archive/134/35088/>
4. Сернокислые гудроновые озера и методы их утилизации [электронный ресурс].
5. Мещеряков С.В., Спиркин В.Г., Хлебинская О.А., Люшин М.М. Экология производства, 2, 4-6 (2005).
6. Шухов В.И., Тишакова А.Н. Кислые гудроны и проблемы их утилизации [электронный ресурс].