

На правах рукописи



МОСКОВЕЦ АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРУДНОУТИЛИЗИРУЕМЫХ ОТХОДОВ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 03.02.08 – «Экология» (в химии и нефтехимии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа 2016

Работа выполнена на кафедре «Прикладная экология» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Ягафарова Гузель Габдулловна.

Официальные оппоненты: **Рудакова Лариса Васильевна**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет», заведующий кафедрой
«Охрана окружающей среды»;

Пименов Андрей Александрович
кандидат химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет», заведующий
кафедрой «Химия и технология органических
соединений азота».

Ведущая организация ГУП «Институт нефтехимпереработки
Республики Башкортостан», г. Уфа.

Защита состоится «01» марта 2017 года в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета и на сайте www.rusoil.net

Автореферат разослан «__» _____ 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В настоящее время с развитием нефтяной промышленности все большую актуальность приобретает проблема образования и накопления крупнотоннажных отходов. Только в одном из перспективных регионов по добыче и переработке нефти и газа, Оренбургской области, объемы образования нефтесодержащих отходов в 2014 и 2015 гг. составили соответственно 449 и 378 тыс. т.

Наибольшее негативное воздействие на геоэкологическую систему оказывают токсичные отходы нефтехимической промышленности, в частности нефтяные шламы. Несмотря на множество существующих технологий по их переработке и обезвреживанию данная проблема полностью не решена. Это объясняется отсутствием универсальности применения данных методов: одни обладают низкой эффективностью или экономически не рентабельны, другие не являются в полной мере экологически безопасными. Поэтому нефтешламы практически не утилизируются, а вывозятся в специальные амбары, где они хранятся годами, загрязняя окружающую среду.

В связи с этим разработка новых путей переработки нефтесодержащих отходов с получением востребованной продукции, например компонентов для дорожного строительства, является одним из перспективных направлений.

Цель работы – разработка способа утилизации крупнотоннажных отходов нефтехимической промышленности, а также анализ возможности использования продуктов их переработки в дорожном строительстве.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка способа переработки нефтешламов с получением товарных продуктов;
- разработка и исследование составов компаундированных битумных смесей на основе нефтяного битума и продукта переработки нефтешламов – тяжелого газойля, модифицированного полимерной добавкой;

- исследование физико-механических свойств дорожных смесей, включающих компаундированную битумную смесь и крупнотоннажные отходы нефтехимии и нефтедобычи;

- формирование математической модели, характеризующей влияние содержания основных компонентов дорожной смеси на прочностные характеристики асфальтобетонов;

- исследование физико-механических свойств серного бетона на основе тяжелого газойля и газовой серы;

- оценка влияния разработанных составов дорожных смесей и серного бетона на окружающую среду.

Научная новизна работы

1. Впервые разработана компаундированная дорожная смесь на основе нефтяного битума и продукта переработки нефтешламов – тяжелого газойля. С целью повышения физико-химических характеристик тяжелый газойль модифицируют полимерной добавкой, отходом производства полиэтилентерефталата (ПЭТФ), из расчета 0,15 % масс. Установлено, что оптимальное соотношение тяжелого газойля к товарному нефтяному битуму составляет 1:1.

2. Разработан новый экологически безопасный состав (индекс токсичности 0,27) дорожной смеси, включающий компаундированную битумную смесь (5,65 % масс.) и крупнотоннажные отходы нефтяной промышленности – отработанный проппант (45 % масс.) и цеолит.

3. Получен экологически безопасный строительный материал – серобетон– на основе отхода газовой серы (21 % масс.), модифицированного тяжелого газойля (4 % масс.) и отработанного проппанта.

Практическая и теоретическая значимость

1. Разработан экологически безопасный (индекс токсичности – 0,27) состав дорожной смеси следующего состава, % масс.: битумная смесь – 5,65; проппант – 45; цеолит – остальное. Предлагаемая дорожная смесь обладает высокими показателями предела прочности при сжатии – 7,9, а также

коэффициентом морозостойкости – 0,87. Эффективность применения разработанной дорожной смеси была подтверждена в опытно-промышленных условиях на территории УПНГ Газпром нефть Оренбург. Предлагаемая дорожная смесь была уложена на площадке для парковки автотранспорта УПНГ площадью 500 м². За время проведения испытаний с 07.06.2014 г. по 15.03.2016г. в условиях интенсивной эксплуатации видимых повреждений целостности дорожного полотна не наблюдалось.

2. Разработан экологически безопасный (индекс токсичности – 0,25) состав серных бетонов на основе, % масс: газовая сера – 21; модифицированный тяжелый газойль – 4; отработанный проппант – остальное. Предлагаемый серобетон обладает высокими показателями предела прочности при сжатии – 8,1; коэффициентом морозостойкости – 0,88, а также коэффициентом водостойкости – 0,93. Эффективность применения разработанного состава серных бетонов была подтверждена в опытно-промышленных условиях на территории ООО «НИП «Технология». На производственной площадке площадью 1 га по периметру был выложен бордюрный камень, изготовленный из серобетона. За время проведения испытания с 01.10.2014 г. по 15.03.2016 г. видимых механических повреждений не наблюдалось.

3. Использование предлагаемых отходов в дорожном строительстве позволит значительно сократить объемы их накопления и тем самым снизить негативное воздействие нефтегазового комплекса на окружающую среду.

4. Материалы диссертационной работы используются при чтении курсов лекций по дисциплинам: «Экологическая биотехнология» для бакалавров направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», профиль «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», для инженеров по специальности 280201.65 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» и «Экология» для бакалавров всех специальностей УГНТУ.

Методология и методы исследований

Использованы общепринятые методики определения физико-химических свойств углеводородных фракций, полученных при переработке нефтешламов, а также методики исследования прочностных характеристик и токсичности асфальтобетонных смесей и серных бетонов с применением современного оборудования. Обобщены содержащиеся в научно-технической и специальной литературе сведения по утилизации нефтесодержащих отходов. Проведены лабораторные исследования по оценке физико-механических свойств дорожных смесей.

Достоверность полученных результатов подтверждается значительным объемом проведенных лабораторных исследований по определению основных физико-механических характеристик дорожных смесей и серных бетонов, а также исследований по оценке их токсичности с использованием аттестованных приборов и оборудования.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на XXV Юбилейной Международной научно-технической конференции «Реактив-2011» (2011, Уфа); II научно-технической конференции «Экологические проблемы нефтедобычи – 2012» (2012, Уфа); Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (2012, Уфа); Международной научно-технической конференции «Радиоэкология. Новые технологии обеспечения экологической безопасности» (2012, Уфа); I Международной научно-практической конференции «Проблемы и тенденции развития инновационной экономики: международный опыт и российская практика» (2013, Уфа); Научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2014» (2014, Уфа); I научно-технической конференции ООО «Башнефть-Сервисные Активы» (2014, Уфа).

Публикации. Основной материал диссертации изложен в 13 публикациях, в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных журналах,

входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ, в 5 тезисах докладов на российских и международных конференциях, в 3 патентах РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений, включает 29 таблиц, 3 рисунка. Библиографический список включает 170 наименований, в том числе 30 иностранных источников.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.т.н. профессору кафедры «Прикладная экология» Г.Г. Ягафаровой за научные консультации, помощь и содействие на всех этапах исследования. Автор признателен доцентам кафедры «Прикладная экология» к.т.н. Л.Р. Акчуриной и к.т.н. Ю.А. Федоровой за внимательное отношение и помощь в проведении лабораторных исследований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, основные задачи исследований и методы их решения, научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе рассмотрены основные источники образования крупнотоннажных отходов нефтехимической промышленности, приведены существующие технологии переработки нефтесодержащих отходов, газовой серы, отработанных пропантов и цеолитов, изучены экологические аспекты технологии производства полиэтилентерефталата. Произведена оценка влияния трудноутилизируемых отходов на окружающую среду.

Во второй главе приведены характеристики исследуемых объектов, рассмотрены основные методики проведенных исследований.

В качестве объектов диссертационного исследования были выбраны крупнотоннажные отходы (образцы нефтешламов, газовой серы, отработанных пропантов и цеолитов), размещенные в различных нефте- и химсодержащих накопителях Оренбургской области.

Образцы нефтешламов были отобраны из двух крупных шламонакопителей разной возрастной категории. Отбор проб осуществляли с разных глубин.

Газовая сера представляет собой побочный продукт, образующийся в процессе восстановления сероводорода и сернистого ангидрида.

Синтетические цеолиты представляют собой алюмосиликаты с высокоразвитой удельной поверхностью, широко применяемые для осушки и очистки от сернистых соединений природного газа, а также для очистки воздуха и азота от оксидов, масел и углеводородов.

Отработанный проппант – это многотонный нефтесодержащий отход, представляющий собой гранулированные алюмосиликатные порошки с размером гранул от 0,2 до 2 мм, образующийся при нефтедобыче в результате применения технологии гидроразрыва пласта.

В качестве полимерной добавки в тяжелые газойли использовали олигомеры, а также производственный брак производства ПЭТФ

Статистическую обработку результатов осуществляли с помощью пакета программы Microsoft Excel 2007.

Третья глава посвящена определению механического состава и основных физико-химических свойств образцов нефтешлама, исследованию процесса пиролиза нефтешламов. Определена возможность использования продукта переработки нефтешламов – тяжелых газойлей в качестве компонентов дорожных битумов в составе асфальтобетонных смесей и при производстве серных бетонов.

Исследование механического состава и основных физико-химических свойств отобранных образцов нефтешлама

Важным фактором, определяющим дальнейшее направление переработки нефтешлама, является его компонентный состав, а также физико-химические свойства. Определение фракционного состава, а также основных физико-химических характеристик отобранных образцов нефтешлама осуществляли в соответствии с действующими методиками. Результаты проведенного

исследования показали достаточно высокое содержание механических примесей и водной фазы в нефтешламах, особенно в пробах, отобранных в старых шламонакопителях, что определяет необходимость разработки нового метода переработки данных видов отходов, поскольку применение известных методов может быть малоэффективным и нерентабельным.

Исследование процесса пиролиза нефтешламов

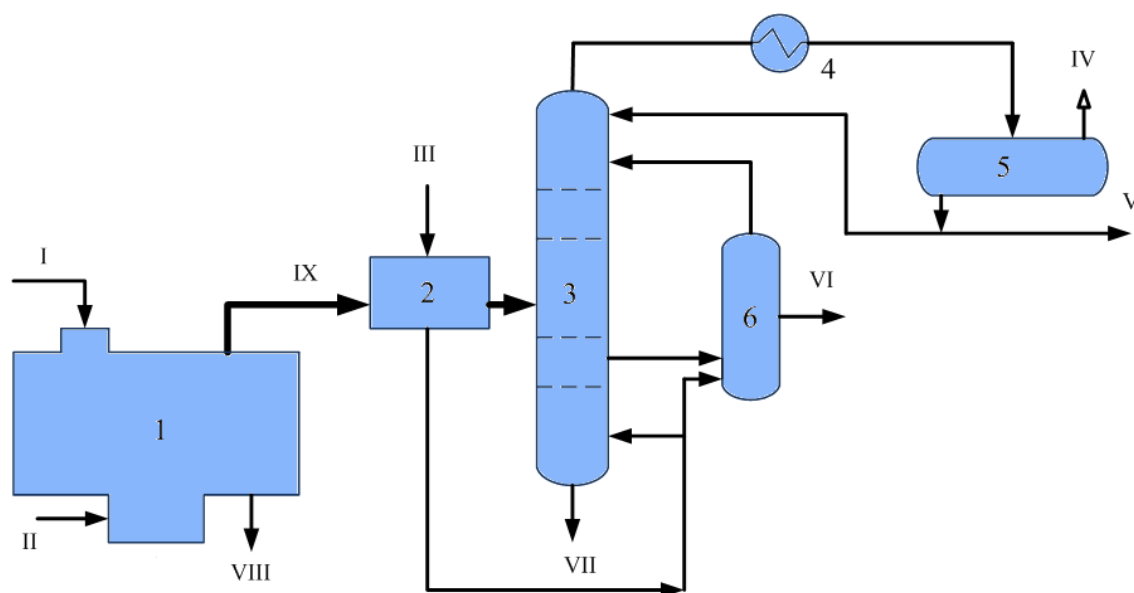
В ходе проведенного аналитического обзора литературы было установлено, что наиболее перспективными, позволяющими максимально полно и с наибольшей выгодой перерабатывать нефтешламы, являются процессы пиролиза.

Для проведения исследований процессов пиролиза нефтесодержащих отходов была спроектирована и построена опытно-промышленная установка по переработке нефтешламов (рисунок 1). Разработанная установка позволяет перерабатывать нефтешламы даже с высоким содержанием воды и механических примесей.

Нефтешлам (I) загружается в пиролизную камеру (1) установки, где нагревается с помощью горелки на жидком топливе. Нефтешлам при помощи шнека перемешивается и продвигается в пиролизной камере, постепенно нагреваясь до 580 °С. Вращение шнека обеспечивает равномерный нагрев нефтешлама, а также свободный выход водяного пара без его перегрева. Процесс пиролиза продолжается в зависимости от состава нефтешлама до 5 – 6 часов.

Выгрузка золы пиролиза (VIII) в накопительную емкость осуществляется через нижний шибер. После того как температура достигает на верху пиролизной камеры 400°С, открывается клапан, ведущий в котел-утилизатор (2), пиролизные газы и жидкие продукты с верха камеры начинают поступать в данный аппарат, куда также подается техническая вода (III), которая накапливается в емкости сбора технической воды. Охлажденные продукты пиролиза с температурой 350 °С поступают в ректификационную колонну (3). Верхний продукт колонны через теплообменник (4) направляется в сепаратор

(5), где из него выделяются газы C_1-C_4 (IV) и бензиновая фракция (V); часть бензиновой фракции (н.к. $185^\circ C$) возвращается в (3) как орошение, а балансовая часть выводится с установки. В боковой отпарной колонне (6) выделяется дизельная фракция (VI), выкипающая в интервале $185 - 350^\circ C$. Для отпарки лёгких углеводородов в низ колонн (3) и (6) подается водяной пар. Нижний продукт ректификационной колонны, тяжелый газойль (VII), выкипающий в интервале температур $350 - 450^\circ C$, выводится в емкость для приема через гидрозатвор. Полученные на установке газы C_1-C_4 отводятся через патрубок в камеру сгорания (1) и сжигаются, увеличивая тепловую энергию в топочной камере.



1 – пиролизная камера сгорания; 2 – котел-утилизатор; 3 – ректификационная колонна; 4 – теплообменник; 5 – сепаратор; 6 – отпарная колонна; I – нефтешлам; II – топливо для сжигания; III – техническая вода; IV – газы C_1-C_4 ; V – бензиновая фракция; VI – дизельная фракция; VII – тяжелый газойль; VIII – зола пиролиза; IX – газожидкостная смесь углеводородов

Рисунок 1 – Опытно-промышленная установка по переработке нефтешлама

В результате были получены следующие образцы углеводородных фракций: бензиновая, дизельная, тяжелый газойль, зола пиролиза. Выход данных фракций в зависимости от вида сырья представлен на рисунке 2.

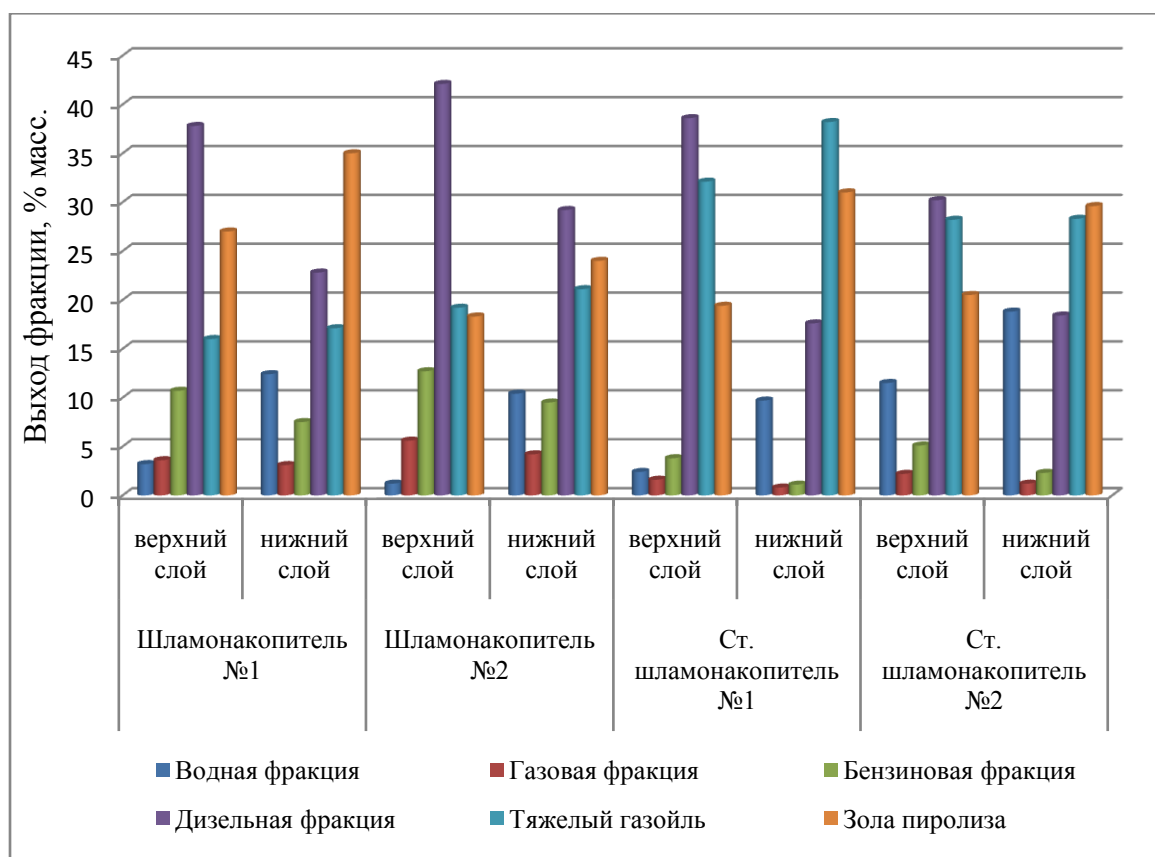


Рисунок 2 – Выход углеводородных фракций в зависимости от вида сырья

Как видно (рисунок 2), качественный и количественный состав продуктов пиролиза напрямую зависит как от исходного содержания в нефтешламе воды и механических примесей, так и от его возраста. Стоит отметить также, что в старых шламонакопителях содержание тяжелых фракций в нижних слоях значительно больше, чем в верхних. Именно этот фактор в большой степени влияет на массовое соотношение углеводородных фракций в конечном продукте пиролиза.

Исследование физико-химических свойств тяжелого газойля

Проведенные исследования физико-химических характеристик углеводородных фракций, выделенных из нефтешламов на соответствие требованиям нормативных документов, позволили сделать следующие выводы. Основные характеристики тяжелого газойля, такие, как условная вязкость, массовая доля воды, плотность, а также температуры вспышки и размягчения

соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью битумному СБ 20/40 по ТУ 0258-113-00151807-2002.

В то же время результаты испытаний образцов тяжелых газойлей на соответствие требованиям, предъявляемым к дорожным битумам БНД 90/130 по ГОСТ 22245-90, указали на несоответствие по ряду нормированных показателей. Для тяжелых газойлей имеет место недостаточная устойчивость к старению, о чем свидетельствует существенная разница между температурами размягчения до и после прогрева при стандартной температуре 163 °С. Кроме того, установлены несоответствия по таким показателям, как глубина проникания иглы и растяжимость при 0 °С. Содержание смол и масел несколько ниже, чем в товарном нефтяном дорожном битуме БНД 90/130, что обуславливает несоответствие по растяжимости. Таким образом, применение тяжелых газойлей в дорожном строительстве может быть ограничено.

Исследование возможности использования тяжелых газойлей в качестве компонентов дорожных битумов

Одним из самых распространенных способов улучшения свойств асфальтобетона является введение в битумное вяжущее разного рода модификаторов, т.е. модификация его вяжущей составляющей. Одним из самых распространенных модификаторов битумов являются полимеры.

В ходе диссертационного исследования было изучено влияние полимерных добавок (олигомеры, а также производственный брак производства ПЭТФ) на физико-химические и эксплуатационные свойства тяжелых газойлей старых шламонакопителей. Отходы полиэтилентерефталата предварительно термически деструктировали и измельчали до получения порошка с размером частиц до 0,07 мм.

Полимерная добавка вводилась в битум из расчета, % мас.: 0,05; 0,15; 0,25 и 0,35. Высокая растворимость используемой полимерной добавки в расплаве битума позволила проводить гомогенизацию без использования пластификаторов и органических растворителей.

Важнейшими свойствами битумов, характеризующими их качество, являются растяжимость, пенетрация, температуры размягчения и хрупкости. Свойства вяжущего с полимерной добавкой определяли согласно ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие». Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав и свойства битумных вяжущих

Состав битумного вяжущего	Глубина проникновения иглы, 10^{-1} мм		Растяжимость, см		Температура, °С	
	при 0 °С	при 25 °С	при 0 °С	при 25 °С	размягчения	хрупкости
Битум БНД 90/130 ГОСТ 2224-90	33	95	4,0	100	46	-17
	Более 28	91-130	Более 4,0	Более 65	Более 43	Не менее -17
Тяжелый газойль	26	126	1,0	7	59	-34
Тяжелый газойль + 0,05 % масс. полимер. добавки	27,3	126,7	1,05	9,35	59,95	-34,7
Тяжелый газойль + 0,15 % масс. полимер. добавки	28,5	127,3	1,21	12,45	60,45	-35,2
Тяжелый газойль + 0,25 % масс. полимер. добавки	28,7	127,7	1,23	12,9	60,75	- 35,2
Тяжелый газойль + 0,35 % масс. полимер. добавки	28,9	127,9	1,26	13,1	60,92	- 35,3

Как видно из таблицы 1, введение полимерной добавки позволяет несколько улучшить основные физико-химические и эксплуатационные характеристики битумного вяжущего. При этом оптимальной концентрацией полимера является 0,15 % масс. В то же время введение полимерной добавки не обеспечивает соответствие модифицированных тяжелых газойлей требованиям ГОСТ 2224-90 по показателям растяжимости и глубины проникновения иглы при 0°С, что требует дальнейшей оптимизации состава.

Известно, что оптимальный компонентный состав может быть достигнут при компаундировании различного исходного сырья. Применение указанного метода обеспечивает улучшение физико-химических свойств битумов, прежде всего пластичности и устойчивости к старению, что позволяет получить битумы, соответствующие стандартам. Компаундированные битумы также характеризуются хорошими адгезионными свойствами.

Для компаундирования с тяжелыми газойлями использовали нефтяной дорожный битум БНД 90/130 производства ОАО «Орский НПЗ». Соотношение газойль: битум в смеси составляло 1:1; 1:2 и 1:3. Образцы компаундированных битумных вяжущих были проанализированы по основным показателям качества для дорожных битумов. Физико-механические свойства композиций битума с тяжелыми газойлями представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Физико-механические свойства композиций битума с тяжелыми газойлями

Показатели	ГОСТ 22245-90 БНД 90/130	Модифиц. тяжелый газойль из старых накопителей	Компаунд. смеси, соотношение газойль: битум		
			2:1	1:1	1:2
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при 25 °С при 0 °С	91-130 не менее 28	127,3 28,5	119,72 29,7	105 32	95 33
Температура размягчения по КиШ, °С,	не ниже 43	60,45	57,24	51	45
Растяжимость, см при 25 °С при 0 °С	не менее 65 4,0	12,45 1,21	31,68 2,36	69 4,6	100 4,0
Температура хрупкости, °С,	-17	-35	-32	-26	-29
Температура вспышки, °С	Не ниже 230	322	311	291	298
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	Не более 5	17	12	4	2

Процесс компаундирования стандартного нефтяного дорожного битума с модифицированным тяжелым газойлем повышает устойчивость к

термоокислительному старению, способствует увеличению показателя теплоустойчивости и прочности асфальтобетона. При этом оптимальным соотношением, обеспечивающим минимальные затраты товарного битума и выполнение требований ГОСТ 22245-90, является 1:1.

Исследование физико-механических характеристик асфальтобетонных смесей на основе компаундированных композиций, отработанных проппантов и цеолитов

Компаундированная смесь товарного битума БНД 90/130 и модифицированного тяжелого газойля, разогретая до 150°C, вводилась в минеральный наполнитель, нагретый до 175°C. В качестве минерального наполнителя использовали смесь отработанных проппанта и цеолита. Перемешивание смеси осуществляли механизированным способом в смесителе при температуре 140 – 160°C. Для исследования готовили дорожные смеси с различным процентным соотношением входящих компонентов (таблица 3).

Таблица 3 – Составы предлагаемой дорожной смеси

№ состава	Содержание компонента, масс. %		
	Компаундированная битумная смесь	Проппант	Цеолит
1	5,65	37	57,35
2		40	54,35
3		45	49,35
4		50	44,35
5		52	42,35

Из полученных смесей под давлением 40 МПа изготавливали образцы диаметром 71,4 мм и высотой 73 мм. Сравнительный анализ полученных образцов проводили по основным физико-механическим показателям: предел прочности при сжатии при 0°C, 20°C, 50°C, коэффициенты водо- и морозостойкости и др. Для сравнительной оценки предлагаемой смеси дополнительно готовили образцы дорожной смеси в соответствии с ГОСТ 9128-97. Повторность опыта пятикратная. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Составы и физико-механические показатели дорожных смесей с различным процентным соотношением входящих компонентов

№ п/п	Наименование показателей	№ состава					Асфальт обетон ГОСТ 9128-97
		1	2	3	4	5	
1	Средняя плотность, г/см ³	2,06	2,09	2,17	2,25	2,28	2,45
2	Предел прочности при сжатии, при °С: 0 20 50	12,0	13,6	14,8	14,74	14,61	13,0
		4,5	5,2	6,21	6,19	6,15	2,5
		3,3	3,5	3,8	3,1	2,7	1,3
3	Водонасыщение, %	3,4	2,1	1,6	1,5	1,5	1,5-4,0
4	Коэффициент водостойкости	0,85	0,90	0,94	0,98	0,98	0,85
5	Коэффициент морозостойкости после 20 циклов замораживания	0,72	0,78	0,81	0,82	0,83	0,70

Как видно из таблицы 4, с увеличением доли проппанта в смеси наблюдается повышение коэффициентов водо- и морозостойкости, в то же время наибольшие значения предела прочности наблюдаются при содержании проппанта в диапазоне от 40 до 50 масс. %. Поэтому для дальнейших исследований была взята дорожная смесь следующего состава, масс %: компаундированная битумная смесь – 5,65; отработанный проппант – 45; цеолит – остальное.

Предлагаемая дорожная смесь обладает более высокими показателями предела прочности, коэффициентов морозо- и водостойкости по сравнению с дорожными смесями, приготовленными по ГОСТ 9128-97.

Прогнозирование прочностных свойств асфальтобетонных смесей с помощью математической модели

Целью данного этапа была разработка математической модели, описывающей влияние доз внесения битума, ПЭТФ, цеолита, проппанта и температуры на предел прочности при сжатии получаемых асфальтобетонов.

Таким образом, подтверждена возможность использования разработанной модели для прогнозирования прочностных свойств асфальтобетонной смеси, при изменении соотношений входящих компонентов: ПЭТФ / битум от 0,01 до 0,04; цеолит / проппант от 0,6 до 1,5; органическое вяжущее / минеральный наполнитель от 0,05 до 0,1 и температуры от 0 до 50° С.

Исследование возможности использования тяжелых газойлей при производстве серобетона

В соответствии с нормативными требованиями при производстве серобетона в качестве компонента серного вяжущего наиболее перспективным является применение высокосернистых мазутов, поскольку их использование в качестве котельного топлива может быть ограничено из-за высокого содержания серы. В связи с этим следующим этапом исследования являлось изучение возможности использования модифицированных тяжелых газойлей в качестве компонентов при производстве серных бетонов.

Результаты определения соответствия полученных модифицированных тяжелых газойлей нормативным требованиям, предъявляемым к мазуту марки 100 зольному, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты анализа полученных модифицированных газойлей на соответствие требованиям, предъявляемым к мазуту марки 100 зольному

Наименование показателя	Вязкость условная при 100 °С	Зольность, %	Масс. доля серы, %	Температ. застывания, °С
ГОСТ 10585-99	≤ 6,8	≤ 0,14	≤ 3,5	≤ 42
Верхние слои накопителей				
Шламонак-ль № 1	6,9	1,24	1,4	46
Шламонак-ль № 2	6,1	0,98	1,9	49
Ст. шламонак-ль №1	10,5	7,71	1,7	58
Ст. шламонак-ль №2	8,8	6,52	2,7	53
Нижние слои накопителей				
Шламонак-ль № 1	11,6	12,42	0,8	49
Шламонак-ль № 2	10,4	10,19	0,9	58
Ст. шламонак-ль №1	16,1	12,15	1,1	61
Ст. шламонак-ль №2	12,7	16,38	1,2	57

Как видно из таблицы 6, реологические свойства модифицированных тяжелых газойлей свидетельствуют об их близости к мазутам марок М100 по ГОСТ 10585-99, что делает их весьма перспективным сырьем при производстве серобетона.

Состав серобетона получали путем предварительного смешивания при температуре 140°C модифицированного тяжелого газойля, газовой серы и измельченных вторичных отходов полиэтилентерефталата. Полученная смесь вводилась в отработанный проппант, нагретый до 175°C. Перемешивание смеси осуществляли механизированным способом в смесителе при температуре 140 – 160°C. Для проведения исследования готовили образцы серобетонов с различным процентным содержанием входящих компонентов (таблица 7).

Таблица 7 – Исследуемые составы образцов серобетона

№ состава	Содержание компонента, масс. %		
	Газовая сера	Модиф. тяжелый газойль	Проппант
1	5	4,0	Остальное
2	11	4,0	
3	16	4,0	
4	21	4,0	
5	25	4,0	

Сравнительный анализ полученных образцов проводили по основным физико-механическим показателям: предел прочности на сжатие и коэффициент морозостойкости. Повторность опыта пятикратная. Результаты исследований представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-механические показатели исследуемых образцов

№ п/п	Наименование показателей	№ состава				
		1	2	3	4	5
1	Средняя плотность, г/см ³	2,29	2,36	2,51	2,49	2,37
2	Предел прочности на сжатие, МПа	44,7	46,8	51,3	50,9	47,1
3	Коэффициент морозостойкости, циклы	200	200	250	250	200

Как видно из таблицы 8, с увеличением доли проппанта в смеси наблюдается повышение коэффициента морозостойкости, в то же время наибольшие значения предела прочности наблюдаются при содержании проппанта в диапазоне от 75 до 85 масс. %. На основании полученных данных можно сделать вывод, что оптимальный состав серных бетонов содержит % масс: газовая сера – 21; модифицированный тяжелый газойль – 4,0; отработанный проппант – остальное.

В четвертой главе произведена оценка экологической безопасности применения дорожных и строительных материалов на основе продуктов переработки нефтешламов. Для определения токсичности образцов дорожных и строительных материалов, полученных на основе продукта переработки нефтешламов были проведены биотестирование, а также исследование фитотоксичности контрольных образцов в условиях, максимально приближенных к реальным условиям

В качестве негативных факторов окружающей среды было рассмотрено воздействие воды, низких температур и растворов кислот на образцы дорожного покрытия и серобетона. Для этого образцы подвергали процедуре замораживания/размораживания в сухом и влажном состоянии (10 циклов), а затем вымачивали в дистиллированной воде, а также в растворе 0,1 н соляной кислоты. Полученные водные вытяжки анализировали по стандартным методикам.

Исследование токсичности образцов дорожных и строительных материалов

Для оценки токсичности получаемых на основе продуктов переработки нефтешламов дорожных и строительных материалов проводили биотестирование их водных вытяжек с использованием в качестве тест-объекта инфузорий – *Paramecium caudatum* на приборе «Биотестер-2».

Результаты исследования показали, что водные вытяжки из образцов дорожного покрытия и серобетона не оказывают вредного воздействия на инфузории. Индекс токсичности для дорожных смесей и серобетона составил

0,27 и 0,25 соответственно. В соответствии с рекомендациями по отнесению веществ к определенному классу опасности, водные вытяжки являются практически неопасными веществами и соответствуют пятому классу.

Оценка фитотоксичности образцов дорожных и строительных материалов

Фитотоксичность образцов дорожного покрытия и серобетона оценивали по биологическому действию их водных вытяжек на семена тест – растения (овес, кресс-салат). В качестве критерия вредного воздействия считали степень ингибирования роста корней семян на 7 сутки. Контролем являлись чашки, в которых проращивание семян осуществлялось в дистиллированной воде. Результаты представлены на рисунке 3.

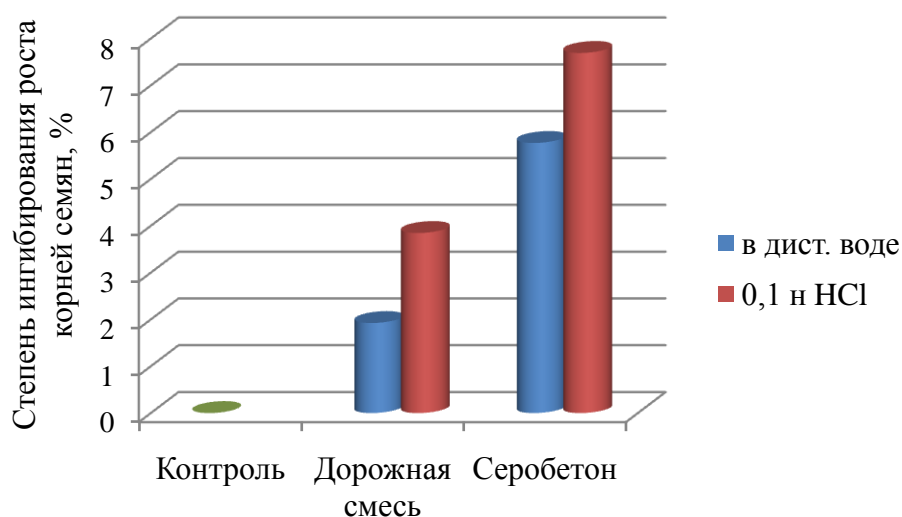


Рисунок 3 – Оценка фитотоксичности образцов дорожного покрытия и серобетона

Как видно из рисунка 3, водные вытяжки из образцов дорожного покрытия и серобетона оказывают незначительное влияние на интенсивность прорастания семян. При этом наибольшее ингибирующее действие оказывают водные вытяжки из серобетона.

Расчет предотвращенного экологического ущерба

Проведен расчет предотвращенного экологического ущерба исходя из размеров шламонакопителей, а также производительности установки

переработки нефтешламов (1,5 тыс. т/год). Величина ущерба составит более 45,14 тыс. руб./год. Снижения платы за негативное воздействие на окружающую среду – 26,81 тыс. руб./год.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1 Разработан способ переработки нефтешламов методом низкотемпературного пиролиза с получением товарных продуктов. Данный метод позволяет получить следующие углеводородные фракции: бензиновую, дизельную, тяжелый газойль, золу пиролиза. Установлено, что качественный и количественный состав продуктов пиролиза зависит от содержания воды и механических примесей в нефтешламе, а также от его возраста.

2 Установлено, что модификация тяжелого газойля полимерной добавкой (0,15 % масс.) и последующее компаундирование с дорожными битумами в соотношении 1:1 позволяет значительно улучшить основные физико-химические и эксплуатационные характеристики битумного вяжущего.

3 Выявлено, что оптимальным является следующий состав дорожной смеси, масс. %: битумная смесь – 5,65; отработанный проппант – 45; цеолит – остальное. Предлагаемая дорожная смесь соответствует требованиям нормативных документов.

4 Методом математического моделирования спрогнозировано изменение показателя предела прочности на сжатие дорожной смеси от соотношения содержания ПЭТФ к битуму (0,01 – 0,04), цеолита к проппанту (0,6 – 1,5) в органическом вяжущем и минеральном наполнителе соответственно, а также непосредственно отношение содержания органического вяжущего к минеральному наполнителю (0,05 – 0,1) и температура, при которой проводились исследования (0 – 50° С).

5 Установлено, что максимальные прочностные свойства серобетона достигаются при следующем соотношении входящих компонентов, % масс: газовая сера – 21; модифицированный тяжелый газойль – 4,0; отработанный проппант – остальное.

6 Установлено, что предлагаемые дорожная смесь и серобетон являются экологически безопасными (индексы токсичности составляют 0,27 и 0,25 соответственно).

Содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Сафаров А.Х., **Московец А.В.**, Федорова Ю.А., Ягафарова Г.Г., Акчурина Л.Р. Экологически безопасный состав серобетона // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – том. 19. – № 11. – С. 197–199
2. Насырова Л.А., Ягафарова Г.Г., **Московец А.В.**, Акчурина Л.Р., Федорова Ю.А., Хусаинов М.А., Ягафарова Д.И., Микулик В.В., Сафаров А.Х. Новый экологически безопасный состав дорожной смеси на основе трудноутилизируемых отходов нефтегазового комплекса // Нефтегазовое дело. – 2016. – том 15. – № 2. – С. 204–208
3. **Московец А.В.**, Лапшин И.Г., Гильмутдинов А.Т. Малогабаритная установка по переработке нефтешламов // Нефтегазовое дело. – 2015. – том 13. – № 1. – С. 101–105
4. Ягафарова Г.Г., Сафаров А.Х., **Московец А.В.**, Акчурина Л.Р., Акчурина Д.Х. Отходы нефтегазового комплекса в дорожном строительстве // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2014. – №8. – С. 9–11
5. Ягафарова Г.Г., Латыпов В.М., **Московец А.В.**, Акчурина Л.Р., Сафаров А.Х., Ягафаров И.Р. Новые дорожные смеси на основе крупнотоннажных отходов нефтегазовой промышленности // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – том 14, № 5(3). – С. 872–876
6. Патент РФ № 2458092. Дорожная смесь. Ягафарова Г.Г., Акчурина Л.Р., Федорова Ю.А., Ягафаров И.Р., **Московец А.В.**, Фоменко В.В., Латыпов В.М., Сафаров А.Х. // бюл. № 22. – 2012. – 6 с.
7. Патент РФ № 2459036. Дорожная смесь. Ягафарова Г.Г., Ягафаров И.Р., **Московец А.В.**, Акчурина Л.Р., Федорова Ю.А., Фоменко В.В. // бюл. № 23. – 2012 – 6 с.

8. Патент РФ № 2521986. Состав для серных бетонов. Ягафарова Г.Г., **Московец А.В.**, Акчурина Л.Р., Федорова Ю.А., Ягафаров И.Р., Сафаров А.Х., Акчурин Х.И. // бюл. №19. – 2014 – 5 с.

9. Ягафарова Г.Г., **Московец А.В.**, Ягафаров И.Р. Утилизация отходов нефтегазовой промышленности // В сб. докладов научно-технической конференции «Экологические проблемы нефтедобычи – 2012» – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2012. – С. 56-57

10. Ягафарова Г.Г., Акчурина Л.Р., Сафаров А.Х., Ягафаров И.Р., **Московец А.В.** Новый состав для устройства основания дорожного полотна. // В сб. материалов Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» - Уфа: ИП Верко « Печатный домъ», 2012. – вып. 6 . – С. 187 – 188

11. **Московец А.В.**, Акчурина Л.Р., Федорова Ю.А., Ягафарова Г.Г., Ягафаров И.Р., Латыпов В.М. Состав для устройства основания дорожных покрытий // В сб. научных трудов международной научно-технической конференции «Радиоэкология. Новые технологии обеспечения экологической безопасности» (28-30 марта 2012г.) – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2012. – С.100-102

12. Ягафарова Г.Г., Акчурина Л.Р., Федорова Ю.А., Сафаров А.Х., **Московец А.В.**, Ягафаров И.Р. Дорожные смеси из серобетона // В сб. материалов научно-практической конференции Нефтегазпереработка – 2014 (Уфа, 23 апреля 2014 г.). – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2014. – С. 90-91.

13. Ягафарова Г.Г., **Московец А.В.**, Сафаров А.Х., Ягафаров И.Р. Дорожные смеси из серобетона // В сб. материалов научно-технической конференции ООО «Башнефть-Сервисные Активы»; УГНТУ. – Уфа: РИЦ УГНТУ, 2014. – С. 409 – 412