

## **ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ ГРОЗНЕНСКОГО НПЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ БИТУМОВ И АСФАЛЬТОБЕТОНОВ**

**Б. Г. Печеный, З. Ю. Плиев, В. Г. Шевченко**

Установлена возможность получения вяжущего на основе кислых гудронов и резиновой крошки, отличающегося чрезвычайно высокой трещиностойкостью. Результаты испытаний асфальтобетонов на разработанном вяжущем подтверждают высокую тепло-, трещиностойкость асфальтобетонов.

It Is Installed possibility of reception binding on base sour tart and rubber mite, differring exceedingly high crack of resistance. The Results of test an asphaltic concretes on developed binding confirm the high heat-, crack of resistance asphaltic concretes.

Кислый гудрон является многотоннажным отходом, образующимся при очистке серной кислотой жидких и твердых парафинов процессов депарафинизации или при очистке масел на нефтеперерабатывающих заводах г. Грозного, Уфы, Нижнего Новгорода, Волгограда и др. Этот отход содержит от 30 до 40% нефтяного гудрона и 60 – 90% серной кислоты и сульфокислот.

Свойства кислых гудронов в зависимости от процессов их образования различаются. Состав органической части кислых гудронов весьма разнообразен и определяется составом очищаемых нефтепродуктов, продолжительностью и условиями хранения кислых гудронов после их образования. Хотя вопрос утилизации кислых гудронов пока еще не решен в целом, но уже имеются отдельные работы, в которых описаны условия переработки кислых гудронов некоторых нефтеперерабатывающих заводов с получением на их основе вяжущих [1 – 3].

Для исследований в настоящей работе был взят кислый гудрон Грозненского НПЗ им. А. Шерипова (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-механические показатели кислого гудрона

Наименование показателя	Значения
Плотность при 20°, кг/м <sup>3</sup>	1510
Кислотное число, мг КОН на 1г кислого гудрона	172
Содержание воды, % масс.	11,2
Содержание сульфокислот, % масс.	16,0
Содержание серной кислоты H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % масс.	38,0
Содержание органической части (гудрона), % масс.	34,8
Условная вязкость при 20°С после истечения из стандартного сосуда с отверстием 5мм, с	36

Были произведены исследования с целью получения вязущего для битумоминеральных композиций на основе кислых гудронов этого завода. Кислый гудрон Грозненского НПЗ им. А. Шерипова получается при селективной очистке трансформаторных и веретенных масел. Этот процесс на заводе был закрыт в 1971 г., однако до сих пор в открытых прудах – накопителях хранится около 400 тыс. т кислого гудрона. В процессе длительного хранения в условиях жаркого климата вследствие реакций сульфирования органическая часть кислых гудронов стала высоковязкой (температура размягчения по КиШ составляет 41 – 50 °С) с пониженным кислотным числом (60 – 180 мг КОН/г). В состав кислого гудрона входит 30 – 41% органической части, до 15 % – глинистых примесей, 38% серной кислоты, 16% – сульфокислот и 10 – 35 % – воды. В органической части кислого гудрона содержится 1 – 4 % асфальтенов, 25 – 35 % смол, 60 – 70 % углеводов.

Потери массы кислого гудрона при выдерживании навески в 20 г слоем 1 см при температурах 105, 140, 170 и 200°С соответственно в течение 1 ч составили: 24, 6, 4 и 6 % масс.

Из-за преимущественного наличия в составе органической части кислого гудрона углеводов и присутствия глинистых примесей перерабатывать кислый гудрон на существующих битумных установках не представляется возможным.

Хорошо известно [4], что некоторые углеводороды являются пластификаторами резины. Известен также способ получения вязущего

путем окисления при 180 – 200°C смеси предварительно выдержанных при 130°C в течение 1 – 3 ч мазута, резиновой крошки и кислого гудрона (кислотное число 120 – 170 мг КОН/г), образующегося при селективной очистке масел серной кислотой, текучего при обычных температурах [5]. Содержание сырьевых компонентов в этом вязущем составляет [в % (масс.)]: кислый гудрон – 5 – 20, резиновая крошка – 10 – 20, мазут – остальное.

Серная кислота способствует термодеструктивному растворению резины. Эффект пластификации и растворения резины кислыми гудронами был использован при разработке состава вязущего на основе кислого гудрона Грозненского НПЗ и резиновой крошки. В состав вязущего входило 65 – 75% кислого гудрона и 25 – 35% резиновой крошки.

Получение вязущего производилось в процессе перемешивания кислого гудрона Грозненского НПЗ и резиновой крошки при температуре 190°C. При этом происходит девулканизация и растворение резиновой крошки углеводородными компонентами и сульфокислотами с образованием гомогенного вязущего. Продолжительность перемешивания компонентов при приготовлении вязущего составляет 1 – 2 ч. Свойства вязущего на основе кислых гудронов Грозненского НПЗ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства вязущего на основе кислых гудронов Грозненского НПЗ\*

Содержание, % (масс.)		Температура, °С		Пенетрация, 0,1 мм		Растяжимость, сут.	
Кислый гудрон	Резиновая крошка	Размягчен ия по КиШ	Хрупкости по Фраасу	25 °С	0 °С	25°С	0°С
95	5	43	– 36	180	36	24	12
75	25	52	– 34	91	29	20	7
Технические требования по ГОСТ 22245-90, марки БНД 130/200		не ниже 40	не выше - 18	131-200	не менее 35	не менее 70	не менее 6
Марки БНД 90/130		не ниже 43	не выше - 17	91-130	не менее 28	не менее 70	не менее 4

\* - испытание на сцепление с песком по ГОСТ 11508 – 74 выдерживает по контрольному образцу № 2

Как видно из таблицы 2, вяжущее на основе кислых гудронов Грозненского НПЗ отличается весьма высокими показателями тепло-, трещиностойкости. При этом растяжимость при 25°C имеет более низкие значения по сравнению, например, с битумами, полученными по традиционной технологии (ГОСТ 22245-97), зато растяжимость при 0°C имеет значения гораздо выше нормативных пределов. Однако при таком сочетании свойств вяжущее обеспечивает высокое качество асфальтобетонных. Как видно из таблицы 3, все показатели свойств асфальтобетона, приготовленного на дробленом гравии с гранулометрией типа Г по ГОСТ 9128-97 с содержанием вяжущего 9% на основе вяжущего, полученного из кислого гудрона Грозненского НПЗ, соответствуют стандартным требованиям по ГОСТ 9128-97, кроме того, характеризуются весьма высокими показателями тепло-, трещиностойкости.

Таблица 3 – Свойства асфальтобетонных на вяжущем, приготовленном из кислых гудронов Грозненского НПЗ и резиновой крошки

Показатели свойств	I	Требования по ГОСТ 9128-97
Прочность на сжатие, МПа: при 50 °С при 20 °С при 0 °С	1,6 3,6 5,9	$\geq 1,3$ $\geq 2,5$ $\leq 11,0$
Коэффициент водостойкости: кратковременной длительной	0,98 0,90	$\geq 0,90$ $\geq 0,85$
Водонасыщение, %	2,6	1,5 – 3,0
Набухание, %	0,03	$\leq 0,5$
Температура растрескивания асфальтобетона $T_p^a$ , °С	-62	ниже -32*

\* - факультативный показатель

### Литература

1. Фролов А. Ф., Денисова Г. Л., Аминов А. Н. Об использовании кислых гудронов. Химия и технология топлив и масел. 1986. №5. – С. 6 – 8.
2. Получение дорожного вяжущего окислением прудового гудрона и асфальтов деасфальтизации / Фролов А. Ф., Битова Т. С., Аминов А. Н., Билобров П. П. // Химия и технология топлив и масел. 1987. №1. – С. 7 – 8.
3. Гимаев Р. Н., Кондаков Д. П., Сюняев З. Н. Современные методы утилизации сернокислотных отходов нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1978. – 96 с.
4. А.с. 1239872 СССР, МКИ С08L 95\00. Способ приготовления резинобитумного вяжущего / Орехов Н. А., Сергеева Н. М., Жайлович И. Л. 1987. № 6. – С. 98.
5. Патент 246775 ГДР, МКИ G08L 95\00. Способ получения высокоэластичного битума / Бишоф Г., Клаус Г., Менге Г.