

УТИЛИЗАЦИЯ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АМИНОВ

© Е. Н. Федосеева, В. Ф. Занозина

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского (ННГУ), Научно-исследовательский институт химии,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5
E-mail: el.nik.fedoseeva@gmail.com

Поступила в Редакцию 5 июля 2019 г.
После доработки 2 августа 2020 г.
Принята к публикации 10 августа 2020 г.

Предложен новый подход к решению проблемы понижения класса опасности и утилизации многотоннажного промышленного отхода — кислого гудрона. Рассмотрены возможности его переработки, позволяющей в зависимости от соотношения реагентов получить битумоподобные продукты или твердые композиты. Предлагаемый двухстадийный метод основан на химических превращениях, заканчивающихся связыванием летучих низкомолекулярных токсичных компонентов кислых гудронов ионными (при нейтрализации кислот аминами), а затем ковалентными (при введении сшивающего агента) связями. Изучены особенности обеих стадий. Показано, что избыток органического амина позволяет полностью нейтрализовать кислый гудрон. Получаемый при нейтрализации продукт сохраняет вязкотекучесть гудрона, а его теплофизические и вязкостные свойства соответствуют некоторым маркам битумов, что недостижимо при использовании неорганических реагентов. На следующей стадии, при введении эпоксидной смолы в качестве сшивающего агента, расходуется избыток амина, и в массе гудрона происходит формирование трехмерного полимерного каркаса. Количество смолы изменяет физическое состояние продукта от эластичного до твердого. Полимерный каркас полностью ограничивает миграцию токсичных компонентов кислого гудрона в окружающую среду. Исследованный процесс отличается от известных простотой аппаратного оформления и низким энергопотреблением.

Ключевые слова: кислый гудрон; утилизация отходов; битумоподобный продукт; безопасность захоронения

DOI: 10.31857/S0044461820110171

Кислый гудрон — это токсичный отход ряда нефтехимических производств. Он представляет собой многокомпонентную вязкую дисперсную систему, характеризующуюся большой коррозионной агрессивностью и химической активностью. Кислый гудрон практически не перерабатывается, а сбрасывается в открытые пруды-накопители. Хранение его создает проблемы для окружающей среды. Эксперименты показывают, что его опасные компоненты способны интенсивно мигрировать в окружающую среду [1, 2].

В составе прудовых кислых гудронов обнаруживают углеводороды, эфиры, спирты, кетоны, сернистые соединения, смолы, асфальтены, карбены, карбоиды, сульф- и карбоновые кислоты, а также серную кислоту, массовая доля которой составляет 3–8% [1, 3]. Значительное количество ценных органических соединений представляет интерес как вторичное сырье, но наладить переработку кислых гудронов по единой схеме трудно по причине непостоянства состава и повышенной кислотности [1, 4].

Обзор известных способов утилизации кислых гудронов показывает, что каждому присущи нерешенные проблемы: ряд методик приводит к потере ценного сырьевого ресурса кислых гудронов, часть предполагает большие затраты энергии [1, 5]. Понижение класса опасности нейтрализацией кислых гудронов неорганическими реагентами увеличивает общий объем не утилизируемых отходов. Следовательно, поиск новых возможностей использования кислого гудрона как материального ресурса не теряет актуальности.

Цель работы — исследование особенностей нейтрализации кислого гудрона аминами, изучение свойств продукта как битумоподобного материала, а также синтез композиционного материала, иммобилизирующего токсичные компоненты кислого гудрона.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реагенты: прудовой кислый гудрон (Нижегородская область); полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 2413-646-11131395-2007 «Полиэтиленполиамины»); диэтаноламин ($T_{пл} = 27.8^{\circ}\text{C}$, плотность при 20°C $1.0966 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $n_D^{20} 1.4776$); эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84 «Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные»); кислоту соляную (ГОСТ 3118 «Реактивы. Кислота соляная. Технические условия», х.ч., водный раствор $c_{\text{HCl}} = 0.5 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$); сульфокислоту линейных алкилбензолов (ЛАБСК) $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, где $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ (ТУ 2481-015-71150986-2011 «Алкилбензолсульфокислота линейная»).

Аминное число (А. ч.) полиэтиленполиамин устанавливали титрованием раствора амина в спирте 0.5 М раствором HCl в присутствии бромкрезолового зеленого. А. ч. ($\text{мг}_{\text{HCl}}\cdot\text{г}^{-1}$) определяли по формуле $\text{А. ч.} = 36.5 V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}} / m_{\text{ПЭПА}}$, где V_{HCl} — объем титранта (мл), c_{HCl} — концентрация HCl ($\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$), 36.5 — молекулярная масса HCl ; $m_{\text{ПЭПА}}$ — масса полиэтиленполиамин (г).

Суммарное содержание кислот в исследуемых образцах характеризовали кислотным числом (К. ч.), которое устанавливали титрованием их растворов в спирто-бензольной смеси (40/60 об%), содержащей индикатор щелочной голубой, спиртовым раствором едкого кали. К. ч. определяли по формуле $\text{К. ч.} = V_{\text{KOH}} T_{\text{KOH}} / m$, где $T_{\text{KOH}} = 22 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$, m — масса образца (г), V_{KOH} — объем титранта (мл).

Содержание воды в кислом гудроне определяли методом Дина-Старка (ГОСТ 2477-65) и рассчитывали по формуле $x = (V_{\text{воды}} \cdot 100) / m_{\text{КГ}}$, где x (%) — содержание воды в образце; $V_{\text{воды}}$ — объем воды (мл),

выделившийся в приемнике; $m_{\text{КГ}}$ — масса кислого гудрона (г).

Групповой состав органической части кислого гудрона, установленный ранее [1], представлен в табл. 1.

Для приготовления образцов к навеске исходного кислого гудрона добавляли при перемешивании различные количества амина. При необходимости смесь дополнительно термостатировали в течение 30 мин при $T = 100^{\circ}\text{C}$ при постоянном перемешивании. К навеске смеси кислого гудрона с амином добавляли при перемешивании различные количества эпоксидной смолы ЭД-20 и выдерживали состав в течение 1 сут при комнатной температуре.

Температуру размягчения образцов по методу кольца и шара $T_{\text{КиШ}}$ ($^{\circ}\text{C}$) определяли в соответствии с ГОСТ 1506-73 на автоматическом аппарате для определения температуры размягчения нефтебитумов КиШ-20.

Величину пенетрации P (0.1 мм) по ГОСТ 11501-78 определяли на аппарате автоматическом для определения пенетрации нефтебитумов ПН-20Б.

Определение термомеханических характеристик отвержденных эпоксидной смолой образцов проводили на консистометре Гепплера. Образцы отверждали в условиях, описанных выше, в цилиндрических формах диаметром 12 мм и высотой 9 мм. Фиксировали глубину погружения стержня массой 170 г, действующего на образец в течение 30 с при заданной температуре с шагом 5° .

Извлечение растворимых компонентов из образцов проводили экстрагированием дистиллированной водой или спирто-бензольной смесью (спирт/бензол = 40/60 об%) в аппарате Сокслета либо при непрерывном встряхивании помещенного в бумажный патрон образца в колбе с экстрагентом с применением автоматического шейкера. В последнем случае экстрагент периодически заменяли до тех пор, пока его цвет и прозрачность не переставали изменяться.

Таблица 1
Состав прудового кислого гудрона

Компонент	Содержание, мас%
Парафино-нафтенновые углеводороды	9.7 ± 0.1
Ароматические углеводороды	12.0 ± 0.1
Смолы	16.9 ± 0.2
Асфальтены	43.1 ± 0.4
Карбены, карбоиды	7.3 ± 0.1
Вода	10.7 ± 0.1

ИК-спектры исследуемых образцов записывали с помощью ИК-Фурье-спектрометра IRAffinity-1 (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см^{-1} . Образцы готовили в таблетках в смеси с КВг, а также в растворе, используя в качестве растворителя спирто-бензольную смесь спирт/бензол = 40/60 об%.

Обсуждение результатов

При добавлении в кислый гудрон нейтрализующих реагентов, таких как буроугольная зола, известь, кислоты кислого гудрона связываются, превращаясь в соли [6, 7], однако при этом сильно изменяются физико-химические свойства продукта, например вязкотекучесть и пластичность. Подобные продукты непригодны для дальнейшего использования. Но и захоронение их также не может считаться надежным, поскольку со временем нейтрализованный минеральными компонентами кислый гудрон выделяет органические составляющие. Битумные материалы, полученные в результате высокотемпературного крекинга, требуют кондиционирования путем введения различных добавок [8], иначе их свойства также не отвечают требованиям к связующим материалам.

Мы исходили из предположения, что при нейтрализации аминами кислый гудрон сохранит свои вязкопластические свойства, что позволит использовать его в качестве битумоподобного вяжущего.

Для исследований был взят кислый гудрон, групповой состав которого представлен в табл. 1. Кислотность исходного образца кислого гудрона составляла 2.0% кислот в пересчете на H_2SO_4 (К. ч. = 23 $\text{мг}_{\text{KOH}} \cdot \text{г}^{-1}$). В качестве нейтрализующих реагентов выбрали полиэтиленполиамин и диэтаноламин. Они различаются молекулярной массой, количеством и характером аминогрупп: диэтаноламин – вторичный моноамин, в составе полиэтиленполиамина имеются вторичные и концевые первичные аминогруппы. Предполагалось, что свойства продуктов реакции будут различаться, поскольку молекула полиэтиленполиамина в отличие от диэтанолamina способна связывать несколько кислотных остатков.

Установлено [9], что кислоты кислого гудрона нейтрализуются аминами с высокой скоростью, с заметным разогревом всей массы. Последнее способствует снижению ее вязкости и равномерному распределению реагентов по всему объему. Процесс не сопровождается выделением газообразных соединений. Стехиометрическое количество диэтанолamina по отношению к суммарному количеству кислот кислого гудрона составляло 3.9 г/100 г кислого гудрона,

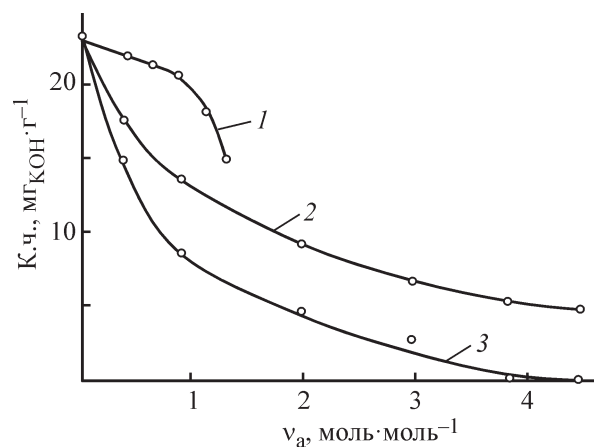


Рис. 1. Зависимость кислотного числа модифицированного аминами кислого гудрона от количества амина, взятого на 1 моль кислот кислого гудрона.

1 — диэтаноламин; 2 — полиэтиленполиамин; 3 — составы с полиэтиленполиамином, прогретые при $T \sim 100^\circ\text{C}$ [9].

а полиэтиленполиамина — 2.6 г/100 г. В реакцию брали как избыток, так и недостаток аминов. Степень нейтрализации устанавливали титриметрически. Остаточное содержание кислот в полученных при комнатной температуре продуктах показано на рис. 1 (кривые 1, 2). При введении аминов в кислый гудрон К. ч. падает, но нейтральный продукт не получен даже при их избытке, а в условиях стехиометрии нейтрализуется меньше половины от всего содержания кислот кислого гудрона. Полиэтиленполиамин (рис. 1, кривая 2) при одинаковых соотношениях кислот кислого гудрона и амина более эффективен, чем диэтаноламин (рис. 1, кривая 1). Мы связываем это с наличием в полиэтиленполиамине более реакционноспособных, более доступных первичных аминогрупп.

В том случае, если приготовленные при комнатной температуре составы дополнительно прогреть при $T = 100^\circ\text{C}$, амин расходуется более полно, что показано на примере составов с полиэтиленполиамином (рис. 1, кривая 3). При четырехкратном избытке полиэтиленполиамина кислоты кислого гудрона полностью нейтрализуются. Объяснить снижение кислотности более полной нейтрализацией позволяет тот факт, что присутствующие в кислом гудроне серная и сульфокислоты при температурах $\sim 80\text{--}120^\circ\text{C}$ не подвергаются разложению [10] и не возгоняются из кислого гудрона.

Нейтрализованная масса по своим вязкотекучим свойствам близка к битумам. При введении амина в кислый гудрон $T_{\text{киш}}$ изменяется экстремально, проходя через минимум (рис. 2). Положения мини-

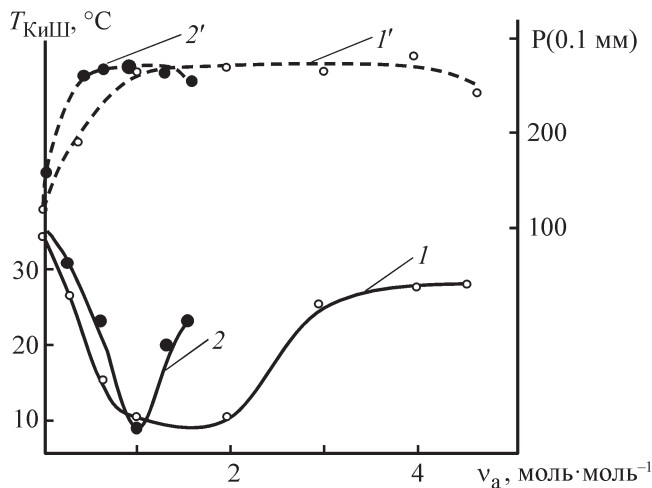


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения по кольцу и шару (1, 2) и пенетрации (1', 2') для модифицированных кислых гудронов от количества амина, взятого на 1 моль кислот кислого гудрона.

1, 1' — полиэтиленполиамин; 2, 2' — диэтаноламин.

мумов $T_{\text{КиШ}}$ примерно соответствуют составам со стехиометрическим соотношением реагентов.

Для тех же составов определяли пенетрацию (рис. 2). Показано, что при добавлении небольших количеств амина пенетрация растет в 2–3 раза. Для составов с диэтаноламином рост более резкий, чем для полиэтиленполиамина. Большее содержание амина мало влияет на пенетрацию, но можно отметить тенденцию к ее уменьшению. Такой вид зависимости согласуется с экстремальным изменением $T_{\text{КиШ}}$: чем ниже температура размягчения, тем выше пенетрация. Более резкое изменение свойств продуктов при нейтрализации кислого гудрона диэтаноламином в сравнении с полиэтиленполиамином, очевидно, связано со следующими факторами. Нейтрализация кислот изменяет строение дисперсной системы кислого гудрона, что сказывается на вязкостных характеристиках. Однако поскольку одна молекула по-

лиэтиленполиамина может реагировать не с одной, а с несколькими молекулами кислот, сшивая их в единую структуру, молекулярная масса продуктов реакции с полиэтиленполиамином заметно выше, чем с диэтаноламином, что и компенсирует снижение вязкости нейтрализованной массы.

Введение избытка амина означает, что продукт нейтрализации содержит непрореагировавшие аминогруппы. Это позволяет провести дальнейшее модифицирование свойств кислого гудрона, например, создать в нем полимерную матрицу, что может решить проблему иммобилизации токсичных компонентов кислого гудрона и обеспечить его безопасное использование или захоронение. В то же время полимерная сетка позволяет придавать композиционному продукту требуемые прочностные либо упруго-эластические свойства.

Формирование трехмерной полимерной матрицы эффективно используется как способ улучшения свойств битумов [11, 12] и для контроля диффузии целевых компонентов во внешнюю среду [13, 14]. В нашем случае трехмерная полимерная сетка в массе кислого гудрона синтезируется при взаимодействии неизрасходованных аминогрупп полиэтиленполиамина или диэтаноламина с эпоксидной смолой ЭД-20. Данная реакция выбрана, поскольку она легко протекает при комнатной температуре и не осложняется образованием низкомолекулярных веществ, что отвечает цели найти нетрудоёмкий способ переработки кислого гудрона, а полимерный каркас связывает часть компонентов кислого гудрона химическими связями.

В табл. 2 приведены рецептуры исходных составов, которые служили основой для введения эпоксидной смолы. Концентрация амина в них до 5 раз превышала количество кислот в кислом гудроне. Установить содержание свободных аминогрупп по известным методикам не представлялось возможным из-за сложного состава исследуемых смесей.

Таблица 2

Состав исходных смесей кислого гудрона с аминами

№ состава	Нейтрализующий реагент	Соотношение компонентов в смеси кислый гудрон/амин		
		кислый гудрон, мас%	амин	
			мас%	моль/моль кислот кислого гудрона
1	Полиэтиленполиамин	95.2	4.8	1.9
2		88.5	11.5	5
3		91.7	8.3	3.4
4	Диэтаноламин	88.5	11.5	3.3

Вследствие этого оптимальную массу эпоксидной смолы устанавливали опытным путем, для чего на основе каждого из исходных составов № 1–4 (табл. 2) готовили несколько композиций, внося разное количество смолы.

Первая серия образцов была приготовлена на основе состава № 2, содержащего пятикратный по количеству молей избыток амина (табл. 3). Данное соотношение выбрано по результатам определения кислотности как обеспечивающее полную нейтрализацию.

Эксперимент показал, что для потери текучести достаточно ~9 мас% смолы в общей массе отверждаемой смеси. Введение 15 мас% смолы приводит к образованию твердого продукта, не имеющего характерного неприятного запаха кислого гудрона.

Способность формируемой полимерной сетки удерживать токсичные компоненты кислых гудронов контролировали убылью массы образцов при экстракции растворителями. В качестве экстрагентов были выбраны смесь этилового спирта с бензолом (40/60 об%) и вода. Результаты экстракции для всех отвержденных составов представлены на рис. 3, *а*, *б* (кривые 1). Нулевая точка на этих графиках отражает действие соответствующего растворителя на исходный кислый гудрон. В спирто-бензольной смеси кислый гудрон в значительной степени растворим. При его водной обработке происходит растворение водорастворимых составляющих — серной и сульфокислот, а также их солей и вымывание органической части, эмульгированной сульфокислотами. Показано, что за 30 сут потеря массы в воде достигает 25%. Следует отметить, что вымывание компонентов кис-

лого гудрона продолжается и дальше — на поверхности воды не прекращалось появление маслянистых пятен. Таким образом, убыль массы со временем могла еще возрасти.

Для отвержденных составов степень извлечения компонентов спирто-бензольной смесью (рис. 3, *б*, кривая 1) падает с ростом содержания эпоксидной смолы. Однако полного отсутствия растворимости не наблюдается, а введение более 15 мас% смолы не приводит к существенным изменениям. Как показано выше, данное количество смолы ЭД-20 обеспечивает получение твердого продукта.

Для безопасного захоронения или при использовании модифицированных кислых гудронов в качестве битумов более важна их устойчивость к действию воды. Для отвержденных продуктов вымываемость водой, как видно из рис. 3, *а*, значительно сокращается уже при содержании эпоксидной смолы 8% в общей массе продукта (табл. 3, состав 2-1). Наилучшие результаты — убыль массы менее 1% демонстрируют составы, отвержденные 16% смолы и более. Вода после экстракции данных образцов не содержит кислот (рН 7.3–7.5 ± 0.2) и нефтепродуктов.

Небольшая остаточная растворимость состава 2-1, возможно, связана с несоответствием количества отвердителя, хорошо растворимого в воде, массе ЭД-20. Оптимальным при реакции эпоксидной смолы и амина считается отношение ПЭПА/ЭД-20 = 0.1–0.14 г/г [15]. Расчетные соотношения смолы и отвердителя, приведенные в табл. 3 для исследованных составов, не учитывают того количества полиэтиленполиамин, которое вступило в реакцию с кислотами кислого гудрона. Тем не менее очевидно, что соотношение ко-

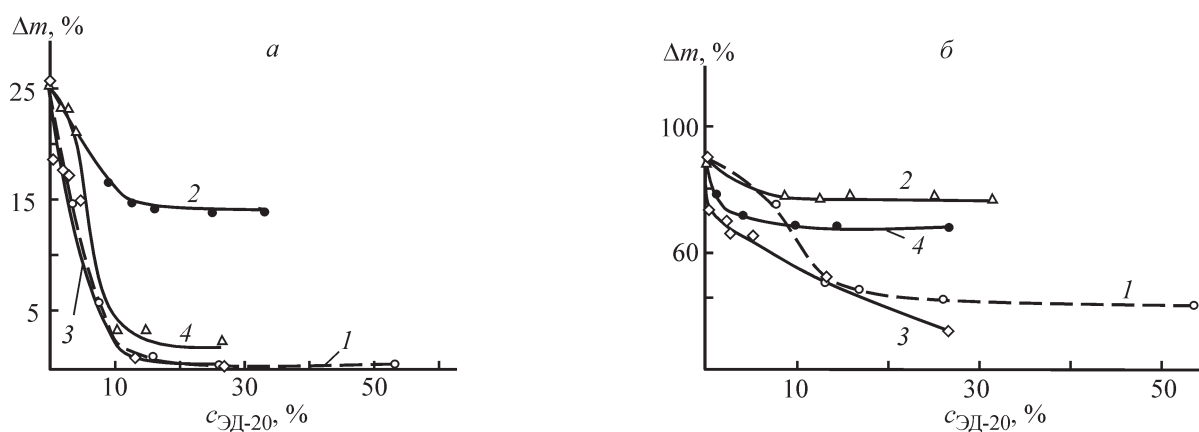


Рис. 3. Изменение массы образцов кислого гудрона после нейтрализации аминами и отверждения смолой ЭД-20 в зависимости от количества смолы при экстрагировании дистиллированной водой (*а*), спирто-бензольной смесью (*б*). 1 — 5 моль ПЭПА/моль кислот кислого гудрона (состав № 2), 2 — 3.3 моль диэтанолamina/моль кислот кислого гудрона (состав № 4); 3 — 3.4 моль ПЭПА/моль кислот кислого гудрона (состав № 3), 4 — 1.9 моль ПЭПА/моль кислот кислого гудрона (состав № 1) (составы исходных смесей № 1–4 описаны в табл. 2).

Таблица 3

Массовая доля ($\omega_{\text{ЭД-20}}$) смолы ЭД-20 и количество полиэтиленполиами́на, приходящееся на массу смолы, в продуктах на основе исходного состава № 2

Образец	$\omega_{\text{ЭД-20}}$, мас%	Отношение полиэтиленполиамин/ЭД-20, г/г
2-1	8.2	1.46
2-2	13.2	0.85
2-3	16.4	0.66
2-4	26.2	0.37
2-5	53.5	0.24

личеств смолы и отвердителя в ряде случаев не соответствует оптимальному. Тогда можно предположить, что часть полиэтиленполиами́на остается несвязанным в трехмерном каркасе и может при экстракции вымываться либо в исходном состоянии, либо в виде соли с кислотами кислого гудрона.

Чтобы проверить данное предположение, исследовали составы с меньшим исходным содержанием полиэтиленполиами́на, а также составы, в которых кислоты кислого гудрона нейтрализованы диэтанол-амином.

Самое низкое содержание полиэтиленполиами́на характерно для образцов, приготовленных на основе исходного состава № 1. Составы № 3 и 4 имеют близкое молярное соотношение кислоты кислого гудрона/амин, но различаются природой нейтрализующего амина (полиэтиленполиамин в составе № 3 и диэтанол-амин в № 4), а массовая доля полиэтиленполиами́на в составе № 3 ниже, чем диэтанол-ами́на в № 4. По массовой доле аминов совпадают составы № 2 и 4. Количества сшивающих реагентов для составов № 1 и 3 представлены в табл. 4.

Когда для нейтрализации кислот кислого гудрона используется диэтанол-амин, трудно ожидать обра-

Таблица 4

Массовая доля ($\omega_{\text{ЭД-20}}$) смолы ЭД-20 в образце и количество полиэтиленполиами́на, приходящееся на массу смолы, в продуктах на основе исходных составов № 1 и 3

Образец	$\omega_{\text{ЭД-20}}$, мас%	Отношение полиэтиленполиамин/ЭД-20, г/г
1-1	10.1	0.42
1-2	14.6	0.28
1-3	26.3	0.13
3-1	13.5	0.53
3-2	27.1	0.22

зования трехмерной полимерной сетки при непосредственном введении в нейтрализованный состав эпоксидной смолы. Полимерную матрицу в нейтрализованном моноамином кислом гудроне создавали внесением обоих сшивающих реагентов — полиэтиленполиами́на и ЭД-20. Ковалентные связи между компонентами кислого гудрона и полимерной сеткой в этом случае не образуются. Отверждение проводили разными количествами смолы ЭД-20 (от 8.9 до 31.8 мас%), соотношение масс смола/ПЭПА = 10/1 сохраняли. При данном соотношении полиэтиленполиамин полностью расходуется в реакции с эпоксидными группами, следовательно, теряет способность растворяться в воде.

Для всех полученных на основе составов № 1, 3, 4 образцов также изучали вымываемость под действием воды и спирто-бензольной смеси. При одинаковом количестве эпоксидной смолы убыль массы для нейтрализованных диэтанол-амином образцов заметно выше как в воде, так и в спирто-бензольной смеси (рис. 3, а, б, кривые 2), чем для составов с полиэтиленполиамином. Какие именно соединения экстрагируются водой, обсуждается ниже. Данный результат подтверждает предположение, что сама по себе полимерная сетка в массе кислого гудрона не обеспечивает отсутствия миграции компонентов. Химическое соединение компонентов кислого гудрона с эпоксидной матрицей в единую структуру следует признать более эффективным решением.

Сравнение кривых 1, 3 и 4 (рис. 3, а) показывает, что при нейтрализации кислот кислого гудрона избыток полиэтиленполиами́на можно ограничить количеством ~ 3 моль·моль⁻¹ кислот. Этого достаточно для создания полимерной сетки, обеспечивающей инертность отвержденного композита в воде. При меньших количествах полиэтиленполиами́на (кривая 4) скорее всего образуется несколько более рыхлая полимерная матрица, неспособная полностью иммобилизовать все составляющие.

Рис. 3, б также иллюстрирует, что спирто-бензольная смесь частично растворяет органическую составляющую композитов, но выявленные тенденции сохраняются:

— связывание компонентов кислого гудрона в единую сетку ковалентными связями снижает растворимость (ср. кривые 2 и 1, 3, 4, рис. 3);

— густота полимерной сетки влияет на степень извлечения органических соединений спирто-бензольной смесью (ср. кривые 1, 3 и 4, рис. 3). При низком, менее 2 моль·моль⁻¹ кислот кислого гудрона содержании полиэтиленполиами́на вымываемость заметно выше. Оптимальным при одном и том же

количестве ЭД-20 следует считать введение ~ 3.5 моль полиэтиленполиамина, обеспечивающее наиболее низкую $\sim 40\%$ вымываемость.

Итак, чтобы из кислого гудрона получить стабильный, не выделяющий вредных компонентов продукт, необходимо строгое соблюдение определенных соотношений реагентов. Как было показано выше, композит, полученный на основе состава № 2 с избыточным количеством ПЭПА, при обработке водой теряет до 1% массы.

Какие именно соединения вымываются из образца, показано ИК-спектрометрически. Поскольку исследуемые составы являются многокомпонентными системами, однозначное отнесение максимумов в их спектрах затруднено. ИК-спектр аммонийных солей, образующихся при нейтрализации, получен в модельном эксперименте взаимодействием полиэтиленполиамина с ЛАБСК. Сравнение спектров кислого гудрона, отвержденного образца и соли ЛАБСК показывает, что только в двух последних (а также в сухом остатке, выделенном из водного экстракта после обработки отвержденного композита) имеются соли органических аминов. Об этом свидетельствует полоса поглощения при 2094 см^{-1} [16], отсутствующая в спектре кислого гудрона. Это позволяет сделать вывод, что избыточное количество амина способно

вымываться водой в виде солей с кислотами кислого гудрона.

В случае соблюдения оптимальных соотношений реагентов на всех стадиях обработки кислого гудрона (нейтрализация и отверждение) вязкотекучий дурно пахнущий отход превращается в нейтральный, не имеющий запаха, стабильный при хранении и сохраняющий форму продукт (рис. 4).

Изменение густоты сетки матрицы позволяет изменять механические свойства отвержденного композита в широком интервале с получением как твердых, так и обладающих упругими свойствами образцов. Образцы, полученные на основе исходного состава № 2 с наибольшим содержанием полиэтиленполиамина, характеризовали температурой размягчения $T_{\text{КиШ}}$. $T_{\text{КиШ}}$ исходного кислого гудрона составляла 34°C . Введение 8 мас% эпоксидной смолы в нейтрализованный состав вызывает лишь небольшое ее изменение ($T_{\text{КиШ}} = 41.0^\circ\text{C}$). Увеличение количества ЭД-20 приводит к резкому росту температуры размягчения: $T_{\text{КиШ}} = 80.0^\circ\text{C}$ имеет состав, содержащий 13% смолы, и 136.6°C , содержащий 16% смолы, т. е. $T_{\text{КиШ}}$ возрастает более чем в 3 раза, тогда как содержание смолы изменяется в 2 раза (с 8 до 16 мас%).

Низкое содержание смолы позволяет синтезировать композиты, различающиеся упругостью. За

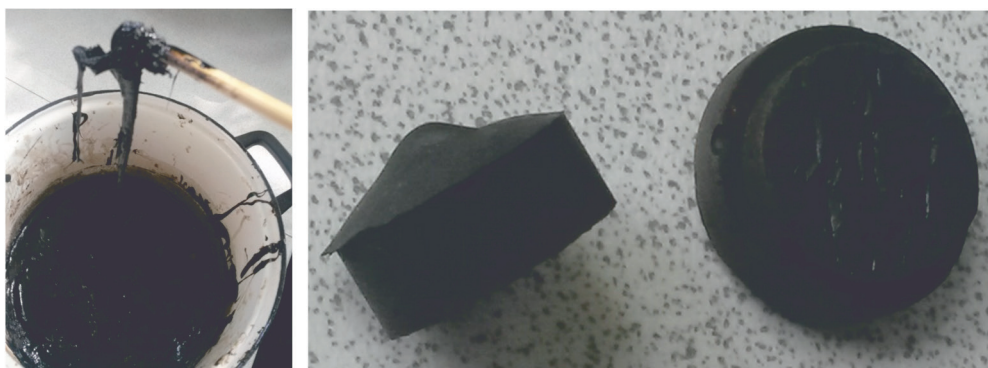


Рис. 4. Исходный кислый гудрон (слева), отвержденные образцы (справа).

Таблица 5

Термомеханические свойства образцов на основе исходного состава

Образец	Содержание ЭД-20, мас%, в смеси кислый гудрон/полиэтиленполиамин/ЭД-20	$T_{\text{размягчения}}$	$T_{\text{текучести}}$
		°C	
3-3	4.6	37.5	—
3-4	3.1	37.0	—
3-5	2.3	31.7	47.0
3-6	0.38	<24.0	43.0

основу был взят исходный состав № 3. Содержание смолы ЭД-20 в приготовленных рецептурах приведено в табл. 5. Для данных образцов определяли температурную зависимость деформации на консистометре Гепплера.

Полученные термомеханические кривые позволяют определить температуры переходов синтезированных материалов из одного деформационного состояния в другое (табл. 5). Так, образцы, отвержденные ~2–4.5 мас% эпоксидной смолы, при комнатной температуре являются твердыми веществами. Температуры размягчения данных образцов невысоки и близки по значению. Для образцов 3-5 и 3-6, отличающихся более низким содержанием ЭД-20, можно выделить два перегиба, которые по аналогии с термомеханическими кривыми полимеров разделяют интервалы обратимых упруго-эластических и пластических деформаций. Таким образом, отверждение нейтрализованного кислого гудрона небольшим (~0.4–2.0 мас%) количеством эпоксидной смолы позволяет получить материал, в некоторой степени обладающий эластичностью.

Выводы

Выполненные исследования позволяют утверждать, что одним из способов утилизации кислого гудрона может быть нейтрализация органическими аминами. Преимуществами исследованного процесса являются техническая простота реализации, энергоэффективность, безотходность.

Введение в предварительно нейтрализованный аминами вязкотекучий кислый гудрон эпоксидной смолы ЭД-20 в количестве 8–16% позволяет получить твердый продукт. Модифицированный введением небольшого (~0.4–2.0 мас%) количества эпоксидной смолы кислый гудрон проявляет упруго-эластические свойства. Продукт не имеет запаха, что свидетельствует о надежном удержании летучих компонентов в твердой матрице.

Отверждение позволяет существенно, до 30–50%, снизить растворимость кислого гудрона в смеси бензол/спирт = 60/40 об% и придать продукту полную устойчивость по отношению к воде. Удержание компонентов кислого гудрона полимерной матрицей при действии растворителей обеспечивается образованием ковалентных связей с веществами кислого гудрона.

К недостаткам метода следует отнести более высокую стоимость нейтрализующих реагентов по сравнению с неорганическими. В связи с этим процесс может быть рекомендован только для кислых гудро-

нов с исходно невысоким содержанием кислот либо подвергшихся процедуре снижения кислотности [17].

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Федосеева Елена Николаевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5066-2331>

Занозина Валентина Федоровна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2557-8493>

Список литературы

- [1] Жебряков Е. В., Зорин А. Д., Занозина В. Ф., Федосеева Е. Н., Гущина Е. А. Экологические и технологические аспекты переработки кислых гудронов // Проблемы региональной экологии. 2013. № 2. С. 163–171.
- [2] Fedoseeva E. N., Zorin A. D., Fedoseev V. B., Samsonova L. E., Zanozina V. F. Upward transfer of fuel oil from polluted soil to a layer of clean sand // Pollution Research. 2015. V. 34. N 2. P. 247–254.
- [3] Frolov A. F., Aminov A., Timrot S. D. Composition and properties of acid tar and asphalt produced from acid tar // Chem. Technol. Fuels Oils. 1981. V. 17. P. 284–288.
- [4] Шовкопляс Ю. А., Гликин М. А., Тарасов В. Ю. Техничко-экономический анализ высокотемпературной переработки кислых гудронов в расплавленной среде // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2014. Т. 68. № 2/10. С. 41–44.
- [5] Пат. РФ 2320701 (опубл. 2008). Способ нейтрализации кислого гудрона.
- [6] Danha C., Chihobo C. H., Musademba D., Simbi D. J., Kuipa P. K., Jonathan E. Characterization and utilization of acid tar waste from crude benzol processing for environmental sustainability // J. Environmental. Sci. Toxicol. Food Tech. 2014. V. 8. N 1. P. 16–21.
- [7] Pat. US 5814206 A (publ. 1998). Passive acid tar neutralization process.
- [8] Федосеева Е. Н., Зорин А. Д., Занозина В. Ф. Полимер-битумные композиты на основе связующего из кислых гудронов // Прикл. механика и технология машиностроения. 2014. Т. 23. № 1. С. 168–176.
- [9] Федосеева Е. Н. Состав и свойства кислых гудронов, нейтрализованных аминами // Вестн. науч.-техн. развития. 2019. Т. 137. № 1. С. 23–30.
- [10] Сиггиа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам / Пер. с англ. А. П. Сергеева. М.: Химия, 1983. С. 604

- [Siggia S., Hanna J. G. Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. 3th Ed. A Wiley-Intersci. Publ., John Wiley and Sons, New York, Chichester, Ikistauc, Toronto, 1979. P. 800].
- [11] Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон / Сост. Л. М. Гохман. М.: ЗАО ЭКОН-ИНФОРМ, 2008. С. 30–59.
- [12] The bitumen industry. A global perspective / The Asphalt Institute and Eurobitume. 2015. Inf. Ser. N 230. 3th Ed. P. 12.
- [13] Пат. РФ 2189256 (опубл. 2002). Пластичная матрица для механической иммобилизации лекарственных веществ и косметических средств.
- [14] Пат. РФ 2291004 (опубл. 2007). Способ иммобилизации и хранения конденсированных вредных веществ.
- [15] Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е. Б. Тростянской. М.: Химия, 1974. С. 82.
- [16] *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Пер. с англ. под ред. Н. Б. Куплетской и Л. М. Эпштейн. М.: Мир, 1965. С. 47–50 [*Nakanishi K.* Infrared absorption spectroscopy. Practical. San Francisco, Holden-Day, Inc. and Tokyo, Nankodo Company Ltd, 1962. <https://doi.org/10.1002/ange.19640760937>].
- [17] *Федосеева Е. Н., Зорин А. Д., Занозина В. Ф., Жебряков Е. В., Бацнин В. Н., Кузнецова Т. В., Гущина Е. А., Маркова М. Л., Горячева Н. М.* Некоторые аспекты регенерации технологической воды в переработке кислых гудронов // Бутлеровские сообщ. 2013. Т. 33. № 3. С. 63–80.
-