Региональная конференция по научно-техническому творчеству

«Лабиринты науки»

Анализ физико-химических показателей продукта нейтрализации кислого гудрона

Исследовательский проект

Выполнила:
Степанова Виктория Андреевна,
обучающаяся 11 класса
ГОУ ЯО «Лицея №86»
г. Ярославля

Научный руководитель:
Тимрот Сергей Дмитриевич, доцент кафедры охраны труда и природы Ярославского государственного технического университета, кандидат технических наук

г. Ярославль, 2021

Содержание

Введение……..….3

1. Литературный обзор……5

1.1 Очистка нефтепродуктов серной кислотой……..…..5

1.2 Кислый гудрон……..6

1.3 Опыт утилизации кислого гудрона в других странах……..……11

1.4 Получение битумов из кислых гудронов……..13

2. Методы эксперимента……..……18

2.1 Определение плотности пикнометрическим способом……...18

2.2 Определение воды высушиванием……19

2.3 Определение потери массы при прокаливании……20

2.4 Определение содержания водорастворимых соединений……...22

2.5 Определение содержания нефтепродуктов путем экстракции……...23

2.6 Определение минеральной части……...24

2.7 Определение содержания тяжелых металлов дитизоном……25

3. Экспериментальная часть……27

3.1 Результаты исследования физико-химических свойств……..27

3.2 Пути переработки продукта нейтрализации кислого гудрона……28

Заключение……29

Список использованных источников…….……..30

Введение.

С промышленным ростом возрастает объем отходов производства. В результате деятельности человека, связанной с добычей и переработкой нефти образуются различные виды загрязняющих окружающую среду веществ. Вовлечение отходов в дальнейшее производство позволяет уменьшить негативное влияние человека на природу.

Одним из продуктов переработки нефти является кислый гудрон. Это вязкая жидкость чёрного цвета, состоящая из серной кислоты, сульфокислот, нейтральных смол, асфальтенового масла, механических примесей, воды и других химических соединений.

Его относят к отходам второго класса опасности, он токсичен и пожароопасен. Такие отходы образуются при перегонке мазута и очистке масляных дистиллятов серной кислотой. На Ярославском нефтеперерабатывающем заводе имени Дмитрия Ивановича Менделеева, основанном в 1879 году, данный отход скапливался в открытых прудах-накопителях. Разбавленный атмосферными осадками отход со временем расслаивался на донный кислый гудрон и водный раствор серной кислоты.

В конце 1880-х годов предприятие приобрело специализированные установки: «БОМАГ» для переработки кислых гудронов и «КАРИ» для нейтрализации кислой воды, однако переработка отходов велась с разной степенью интенсивности.

Верхний слой нефтепродукта с прудов был скачан и использовался заводом как компонент котельного топлива. Технологические установки, благодаря которым образовывался кислый гудрон, были законсервированы в 2009 году и запуск производства на них не планируется, однако объем оставшегося кислого гудрона на 2013 год составил около 274 тысяч тонн.

Завод расположен в непосредственной близости от реки Печегда, которая впадает в Волгу. Во время дождливых сезонов содержимое прудов-накопителей может выйти из берегов и попасть в реку.

В результате накопления кислого гудрона были предприняты попытки переработки отхода методом нейтрализации негашёной известью. Однако продукт нейтрализации сохранил токсические свойства и пути его использование в качестве вторичного сырья не были найдены.

На данный момент отход складируется на полигонах, находящиеся на территории предприятия. При этом были проведены исследования по воздействию продукта нейтрализации и кислого гудрона на здоровье

жителей ближайших населенных пунктов. Оказалось, что процент заболеваемости населения выше пункта сравнения.

Проблема утилизации продукта нейтрализации является одной из актуальных для Ярославской области. Негативное влияние оказывается на почвенный покров, а также грунтовым водам. Данный отход наносит значительный вред окружающей среде, а впоследствии и жителям, которые проживают на территории недалеко от ЯНПЗ им. Д. И. Менделеева.

Как подчеркивал сам Д. И. Менделеев, «нет отходов, есть вторичные ресурсы». Использование продукта нейтрализации кислых гудронов сократит пагубное влияние отходов производства на окружающую среду. Гипотезой работы выступает предположение, что изучение характеристик продукта позволит найти способ вторичного использования отходов.

Целью работы является изучение физико-химических показателей продукта нейтрализации кислого гудрона Ярославского нефтеперерабатывающего завода имени Д.И. Менделеева.

В ходе достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести литературный обзор по интересующей теме
2. Изучить методики определения физико-химических показателей отхода: плотности, содержания влаги, водорастворимых соединений, нефтепродуктов, содержание тяжелых металлов.
3. Провести исследование характеристик продукта нейтрализации кислого гудрона
4. Рассмотреть возможные пути переработки отхода

1. Литературный обзор

Нефть является важным источником энергии, а также сырьем для производства смазочных масел, нефтехимических продуктов, битума, кокса и других. Ее рациональное использование – одна из важных задач, так как переработка и использование в хозяйственной деятельности углеводородных систем оказывают значительное влияние на загрязнение окружающей среды.

Однако нефтепродукты в основном имеют в своем составе примеси. Данные примеси приводят к ухудшению свойств продуктов, которые применяются в качестве моторных топлив, смазочных масел и других целей. Негативными компонентами могут быть сернистые и азотистые соединения, асфальтово-смолистые вещества, нефтено-ароматические, твердые углеводороды. Для удаления примесей дистиллятные продукты в промышленности подвергают очистке. Качество подлежащего очистке дистиллята, назначение целевого продукта и предъявляемые к нему требования влияют на выбор способа очистки. В промышленности применяют такие методы очистки как химическая, физико-химическая и каталитическая. В случаях, когда очистка нефтепродукта от примесей обычными физическими методами недостижима, прибегают к химическим методам при помощи реагентов, селективно реагирующих с веществами, подлежащими удалению. В качестве таких реагентов в нефтепромышленной практике прочно утвердились серная кислота (предложена была в 1855 г.), водные растворы щелочей и другие вещества для нейтрализации активных сернистых соединений.

1.1 Очистка нефтепродуктов серной кислотой

До 30-х годов прошлого века очистка серной кислотой являлась универсальным методом для всех видов нефтепродуктов, особенно для крекинг-бензинов, керосина и масляных дистиллятов. Крекинг-дистиллят обрабатывался серной кислотой для обеспечения его стабильности против окисления, что ведет к образованию смол и порче цвета, и для уменьшения содержания сернистых соединений.

При этом сернокислотная очистка сопровождалась существенными потерями нефтепродуктов в результате полимеризации и растворения в кислоте. Позже в производстве смазочных масел очистка селективными растворителями вытеснила сернокислотную. Обработка серной кислотой сохранилась как метод очистки для высококипящих фракций крекинг-бензинов, для керосинов парафинистого основания, для дешевых разновидностей смазочных масел и для получения специальных видов

нефтепродуктов (инсектицидные лигроины, медицинские белые масла и электроизоляционные масла).

1.2 Кислый гудрон

В нефтеперерабатывающей промышленности в процессах сернокислотной очистки одними из основных отходов являются кислые гудроны (КГ), которые являются многокомпонентной дисперсной системой, соотношение компонентов которой определяется природой сырья, подверженного действию сульфирующего агента и условиями процесса.

КГ представляют собой смолообразные высоковязкие масс различной степени подвижности, содержащие разнообразные органические соединения, свободную серную кислоту и воду.

Количество сернокислотных отходов весьма значительно даже несмотря на сокращение применения серной кислоты для очистки и прекращение ее использования.

Значительную часть образовавшихся КГ не используют, их складируют в заводских прудах-накопителях, занимающих большие площади. (Рис. 2)



Рисунок 2 – Полигон с продуктом нейтрализации кислого гудрона негашеной известью на территории ЯНПЗ им. Д. И. Менделеева

Проблема утилизации данного отхода состоит в его переменном составе и изменении его свойств во времени, так как процесс новообразования сернокислотной эмульсии является постоянным.

Это требует индивидуального подхода и селективной выемки из прудов-накопителей. Из-за воздействия атмосферных осадков, таких как вода и пыль, в прудах образуются три слоя:

1) Верхний – слабокислые, не растворимые в воде органические соединения;

2) Средний – водный, содержащий серную кислоту, растворенные и эмульгированные органические соединения;

3) Нижний – кислый гудрон.

Следовательно, при обезвреживании гудронов в прудах необходимо решить несколько задач:

а) Утилизировать верхний легкоподвижный слой слабокислых органических соединений;

б) Нейтрализовать водный слой и довести содержание органических веществ в нем до норм сброса;

в) Обезвредить нижний слой – кислый гудрон.

Обычно КГ разделяют на следующие виды, которые определяют их использование:

1. С большим содержанием кислоты;

2. С высоким содержанием органической массы. Состав КГ зависит от фракционной и химической характеристик очищаемого нефтепродукта, условий обработки и типа реагента (серная кислота, олеум, серный ангидрид).

Массовая доля органической массы в КГ возрастает с утяжелением очищаемого нефтепродукта (от 18 до 76 %), а количество воды и моногидрата существенно снижается.

КГ от очистки дистиллятных и остаточных масел олеумом характеризуется незначительной массовой долей воды (от следов до 2,5 %), высокой массовой долей органической массы (от 35 до 75%) и заметным снижением массовой доли моногидрата по мере утяжеления очищаемого масла.

Высоким содержанием органических веществ отличаются также кислые прудовые гудроны.

Массовая доля свободной серной кислоты в них составляет от пяти до восьми процентов. Для оценки возможного химического состава органической части кислого гудрона целесообразно рассмотреть действие серной кислоты на углеводороды нефти различных классов.

Парафины и циклопарафины при нормальной температуре практически не взаимодействуют с серной кислотой.

Легче всего серная кислота взаимодействует с непредельными углеводородами, образуя продукты присоединения двух типов: кислые эфиры (алкилсерные кислоты, моноалкилсульфаты) и средние эфиры (диалкилсульфаты).

RCH=CH2 + HOSO3H → RCH2-CH2-OSO3H 2 RCH=CH2 + HOSO3H → RCH2-CH2-OSO3-CH2-CH2R

При гидролизе этих эфиров образуется серная кислота и спирты. С увеличением молекулярной массы непредельных углеводородов их способность к образованию спиртов резко падает. Они сразу вступают в реакции полимеризации, конденсации, алкилирования с образованием продуктов с большей молекулярной массой. Продуктами реакции являются смолообразные вещества, которые растворяются в КГ.

Ароматические углеводороды взаимодействуют с концентрированной серной кислотой и олеумом. При этом образуются сульфокислоты и сульфоны, растворимые в серной кислоте:

C6H6 + H2SO4 → C6H5-SO2-OH + H2O C6H5-SO2-OH + C6H6 → C6H5-SO2-C6H5 + H2O

Важнейшей составной частью нефти являются смолистые вещества.

Они представляют собой высокомолекулярные гетероароматические соединения, входящие в состав сырой нефти, а также образующиеся в процессе её переработки.

Кроме углеродного скелета, составляющего 85-92 % массы, в их состав входят гетероатомы (кислород, сера, азот, металлы).

Характерно, что кислород является обязательным элементом этого класса веществ; другие гетероатомы могут присутствовать в весьма малых количествах или отсутствовать совсем.

В составе смолистых веществ почти постоянно присутствует сера, массовая доля которой может колебаться от следовых количеств до семи процентов. Смолистые соединения в нефти и продуктах её переработки условно подразделяются на так называемые нейтральные смолы, асфальтены и асфальтогеновые кислоты. В основу этой классификации положена различная растворимость асфальто-смолистых компонентов нефтей в селективных растворителях. Массовая доля водорода, содержащегося в нефтяных смолах, составляет от 9,5 до 11 %, в асфальтенах – от 7,5 до 9,5 %. Углеводородный скелет смол и асфальтенов представляет собой полициклическую систему из ароматических колец высокой степени конденсации с алифатическими заместителями. Однако у асфальтенов доля атомов углерода ароматической природы, а также степень конденсированности циклической системы увеличивается.

Молекулярные массы нефтяных смол обычно наблюдаются в пределах от 500 до 1200, асфальтенов – от 150 до 2200. В литературе имеются немногочисленные данные о воздействии серной кислоты на смолистые соединения.

Так, обработка бензольного раствора асфальтенов кислотой приводит к образованию осадка, не растворимого в кипящем бензоле.

Массовая доля серы в осадке составляет семь процентов против четырех процентов в исходных асфальтенах, что объясняется, повидимому, процессами сульфирования, происходящими при этом. Действие концентрированной серной кислоты на смолы приводит к их переходу в асфальтены. Таким образом, при действии серной кислоты на асфальто-смолистые вещества происходят следующие процессы: растворение в кислоте, полимеризация, сульфирование, окисление и коагуляция продуктов реакции. Проведенный анализ взаимодействия серной кислоты и углеводородов нефти позволяет оценить возможный химический состав органической части кислого гудрона. Наиболее подробно групповой химический состав КГ был изучен в работе Я.И. Середы. Групповой состав кислого гудрона, полученный с использованием метода Я.И. Середы, приведен в таблице 1. Смолисто-масляные вещества представляют собой углеводороды, легкие смолы, сернистые и азотистые соединения. Высаливающиеся сульфокислоты выделяются при анализе соляной кислотой из водного раствора сульфанатов натрия, а не высаливающиеся экстрагируются из кислого солевого раствора изоамиловым спиртом.

Карбоновые кислоты представляют собой смесь нафтеновых и асфальтогенновых кислот, а смолисто-асфальтеновые вещества – смесь тяжелых смол и асфальтенов.

Таблица 1 – Групповой химический состав органической части кислых гудронов по методу Я. И. Середы

Наименование компонента	Очищаемый нефтепродукт		
	Осветительный керосин	Машинный дистиллат	Автоловые дистиллаты
1. Массовая доля органической части, %	37,5	54,6	60–73
2.Состав органической части, массовая доля, %			
– смолисто-масляные вещества	41,1	62,4	64,6
– смолисто-асфальтеновые вещества	4,0	3,0	3,2
–карбоновые кислоты	Отсутствуют	2,5	2,6
– сульфокислоты:	54,9		29,6
высаливающиеся	–	20,5	18,5
не высаливающиеся	–	11,2	11,1

Как видно из таблицы 1, органическая часть КГ состоит в, основном, из сульфокислот (массовая доля от 29,6 до 54,9 %) и смолисто-масляных веществ (массовая доля от 41,– до 64,6 %).

Следует отметить, что с утяжелением очищаемого нефтепродукта количество сульфокислот в кислом гудроне уменьшается, и увеличивается массовая доля смолисто-масляных веществ.

Массовые доли смолисто-асфальтеновых веществ и карбоновых кислот в кислом гудроне текущей выработки незначительны.

Состав КГ сложен. Он включает большое число разнообразных сульфированных соединений.

Первичными продуктами реакции являются сульфоновые кислоты, кислые и средние эфиры.

В качестве радикалов могут быть алифатические, нафтеновые, ароматические и их поликонденсированные производные. Сульфокислоты и кислые эфиры также реакционоспособны, поэтому в качестве вторичных продуктов могут быть соединения, образуемые при их взаимодействии, как с исходными, так и с вновь получаемыми веществами.

Кислые эфиры растворимы в воде, они легко гидролизуются с образованием соответствующих спиртов и кислот.

Средние эфиры – бесцветные маслянистые жидкости, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических веществах. Химические реакции, протекающие в кислом гудроне, приводят к образованию смолистых высокомолекулярных продуктов, содержащих серу и кислород. Кислородсодержащими соединениями могут быть карбоновые кислоты (нафтеновые, асфальтогенные), поступившие в гудрон из нефти или образовавшиеся в процессе окисления парафинов, нафтенов или алкиларенов.

В отличие от нефтепродуктов КГ представляет собой достаточно реакционную систему.

Вследствие самопроизвольного окислительно-восстановительного процесса, сопровождающегося окислением и уплотнением органической части и выделением диоксида серы, в процессе хранения кислых гудронов происходит изменение их физико-химических свойств.

Химический состав кислых гудронов изменяется в направлении увеличения молекулярной массы его органических компонентов, образования твердых неорганических соединений, уменьшения содержания свободной серной кислоты и увеличения количества воды.

С течением времени повышается вязкость КГ, снижается его растворимость.

Скорость протекания этих процессов возрастает с повышением температуры. КГ способны выдерживать длительный нагрев (5 - 10 суток) до

температуры 40 °С, непродолжительный нагрев (1 - 2 суток) до температуры 60 °С, кратковременный нагрев (0,5 - 1 час) до температуры 80 °С.

При более высоких температурах интенсифицируется окислительно-восстановительный процесс и органическая масса в течение очень короткого времени превращается в твердый продукт.

Сложный химический состав кислых гудронов, их способность изменять свой химический состав и свойства под воздействием внешних факторов, высокая реакционная способность и коррозионная активность не позволили до настоящего времени создать универсальный способ их утилизации и переработки.

1.3 Опыт утилизации кислого гудрона в других странах

В Европе образрвывались пруды-накопители КГ с 20-х годов прошлого века и зарегистрированы в Германии, Бельгии, Голландии, Великобритании, а также в США, Китае и других странах.

Зачастую в прудах могут обнаруживаться бочки с опасными химическими отходами, которые, в свою очередь, содержат ртуть, свинец и другие металлы, радиоактивные отходы, а также может быть наличие неразорвавшихся бомб со времен Второй мировой войны. В Бельгии с момента основания нефтехимического производства были образованы три пруда-накопителя КГ от очистки масел олеумом.

Один из крупнейших прудов имеет площадь порядка 2 гектаров, гудроны в этом накопителе складировались еще до Второй мировой войны. Два других пруда с жидким и вязким гудронами имеют площадь по 0,5 гектара. К 2004 году количество кислого гудрона в накопителях насчитывалось около 200 000 тонн. Для решения задач ликвидации данного отхода в 2004 году правительство Бельгии пришло к решению об удалении содержимого всех прудовнакопителей путем отверждения КГ, а полученный материал решили поместить в контролируемые отсеки на сформированные прудом пространстве.

Вторым этапом восстановления после удаления отхода являлась переработка загрязненной земли, которая находилась вне территории накопителей. Третий этап подразумевал переработку грунтовых вод в окрестностях прудов.

При ликвидации прудов накопителей были основные факторы риска:

1. Агрессивные условия среды;
2. Дамбы накопителей были недостаточно устойчивыми, а их укрепление было невозможно, при этом усложняло ситуацию наличие трубопроводов с горючими и взрывоопасными продуктами;

3. Потенциальные выбросы SO2. Для предотвращения попадания этого токсичного газа в атмосферу необходимо было постоянного наличия водного затвора в качестве водного слоя;
4. Потенциальное наличие неразорвавшихся боевых снарядов (авиационные бомбы по 40 - 400 кг, артиллерийские гранаты и бомбы с химическими детонаторами);
5. Соседство с нефтехимическим производством.

В качестве технических решений подрядчик установил полную автоматизацию и управление из диспетчерской, использование индивидуальных средств защиты, химически стойкие комбинезоны, перчатки и защитные очки.

Были установлены постоянные газовые детекторы по периметру местности, а также портативные газовые детекторы для измерений внутри и снаружи границы очищаемой местности.

Около 150 зарегистрированных прудов-накопителей насчитывалось в Великобритании, при этом было множество незарегистрированных. Наиболее опасный пруд содержит до 110 000 тонн сернокислого гудрона и более 1 100 бочек с химическими отходами.

В ходе обследования карьеров было идентифицировано боле 365 одиночных бочек, их скоплений и крупных захоронений в толще отхода. С помощью компьютерного моделирования была представлена информация о предположительной глубине залегания и их количестве. Основная часть сернокислых гудронных прудов Германии располагается на территории бывшей Германской Демократической Республики (ГДР).

С 30-х годов XX века из-за незащищенного хранения отходов рафинирования отработанных масел возникло пять накопителей КГ с его содержанием порядка 120 000 м3 . Воздействие на окружающую среду и на близлежащие населенные пункты не учитывались.

Наибольшего успеха в сфере переработки сернокислого отхода достигла немецкая фирма Baufeld Umwelt Engineering GmbH.

В зоне прудов была смонтирована установка по нейтрализации и отверждению. Технология переработки основывалась на извлечении КГ, его транспортировке в закрытом ковше до установки (для избегания эмиссий), перегрузки в пневматически закрывающуюся приемную емкость. На первом этапе в отход добавляют нейтрализующие добавки и перемешивают в реактивном барабане.

Полное восстановление территории прудов-накопителей закончилось в 2005 году. На основе этого опыта проводили восстановление пруда в Словении, где КГ накапливался на протяжении 46 лет. В 1950-1980 гг. в Латвии каждый год свозилось до 16 000 тонн сернокислого отхода с Рижского завода по производству смазочных масел. Северный пруд КГ (9 000 тонн) был

смешан с песком на площади 1,5 га. Из-за размыва частицы отхода просочились в нижние слои грунта и подземные воды, поэтому четкой границы между песком и гудроном нет.

Южный пруд содержит около 64 000 м3 кислого гудрона и занимает 1,6 га. Сернокислый отход образовал три слоя - поверхностный, текучий средний и псевдотвердый, а также смесь из гудрона и песка, располагающийся под ним. При этом эти слои имею различные физико-химические свойства.

Латвия проявляет больший интерес к технологии использования КГ в качестве компонента жидкого топлива на цементных заводах и котельных. Венгерская фирма предложила смешивать отход с отработанными маслами в соотношении 1:1, при этом по результатам оказалось, что выбросы вредных веществ не возрастали по сравнению с выбросами при горении котельных топлив.

Наибольшее количество КГ в Соединенных Штатах Америки находится в штате Оклахома. Количество отхода насчитывается около 100 000 м3 . За время работы нефтеперерабатывающего завода было создано шесть котлованов, куда свозился отход.

Для нейтрализации, стабилизации и отверждения густого слоя и прилегающего слоя земли был разработан мобильный агрегат. После обезвреженный гудрон вывозился на полигоны.

1.4 Получение битумов из кислых гудронов

Под термином «битум» понимают жидкие, полутвердые или твердые соединения углерода и водорода с небольшим количеством кислород-, серо-, азотсодержащих веществ и металлов и значительным содержанием асфальтеносмолистых веществ, хорошо растворимых в сероуглероде, хлороформе и других органических растворителях.

Битумы могут быть природного происхождения или получены при переработке нефти, торфа, углей, и сланцев. Основным сырьем для получения битумов в России являются гудроны западносибирских нефтей, групповой углеводородный состав которых далек от оптимального.

Гудроны, образующиеся при атмосферно-вакуумной перегонке западносибирских нефтей, содержат в своем составе недостаточное количество смол и асфальтенов.

В связи с этим, основным способом получения битумов из данного сырья является процесс окисления гудронов кислородом воздуха. Показатели процесса окисления, особенно время реакции, зависят от химического состава сырья.

При увеличении времени реакции возрастает количество экологически опасных побочных жидких и газообразных продуктов. Известно также, что

даже небольшие колебания состава сырья (содержание парафинонафтеновых и ароматических углеводородов, асфальтенов и других компонентов) оказывают весьма существенное влияние на качество получаемых битумов. Например, пенетрация повышается с увеличением отношения масла: асфальтены и почти не зависит от содержания смол; температура хрупкости понижается с увеличением отношения масла: асфальтены; растяжимость имеет максимальное значение (более 100см) при отношении масла:асфальтены от 2 до 5.

Процесс окисления сырья при получении битумов протекает по радикально-цепному механизму. Кислород при взаимодействии с органическими соединениями отщепляет водород или внедряется в молекулу, или то и другое одновременно. При этом происходит образование свободных радикалов и гидроперекисей в качестве промежуточных продуктов. Возникает цепная реакция. Обрыв цепей происходит в результате рекомбинации радикалов. В системе быстро устанавливается стационарная равновесная концентрация свободных радикалов.

Одновременно протекает множество реакций: окислительное дегидрирование, деалкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов. Нефтяные углеводороды, содержащиеся в сырье, окисляются одновременно в двух направлениях:

Углеводороды (масла) кислоты → оксикислоты → асфальтеновые кислоты смолы → асфальтены → карбены → карбоиды

В зависимости от условий окисления возможны взаимные превращения кислых и нейтральных продуктов окисления. При высоких температурах выделяется CO2 и асфальтогеновые кислоты переходят в асфальтены. В процессе производства окисленных битумов кислород воздуха реагирует с водородом, содержащемся в сырье, образуя водяные пары, Возрастающая потеря водорода сопровождается полимеризацией и сгущением сырья до заданной консистенции (марки битума).

В зависимости от характера применения битумы делят на группы, подгруппы и марки.

Элементарный состав битумов примерно следующий [% (масс.)]:

- углерода 80-85;
- водорода 8,0-11,5;
- кислорода 0,2-4,0;
- серы 0,5-7,0;
- азота 0,2-0,5.

Содержание серы в битумах, полученных из нефтей различных месторождений, колеблется в широких пределах. Для определения компонентного состава битумов разработано большое количество методов.

Общепринятым методом определения соединений различных классов и групп является разделение веществ по их избирательному отношению к растворителям и адсорбентам.

Применяя различные методы разделения битумов и растворители, получают различные результаты по числу групп, их содержания и структуре.

Так, доля асфальтенов осажденных при помощи петролейного эфира, меньше чем при использовании н-гептана.

По методу Маркуссона битумы разделяют на масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды. Часто пользуются делением битума на асфальтены и мальтены, представляющие собой сумму масел и смол. Масла снижают твердость и температуру размягчения битумов, увеличивают их текучесть и испаряемость.

Молекулярная масса масел колеблется в диапазоне 240 - 800 (обычно 360 - 500) , атомное отношение CH, характеризующее степень ароматичности, обычно равно 0,55 - 0,66.

Химический состав масляного компонента битумов зависит от исходной нефти и исходного сырья для окисления. Так, повышение глубины отбора масляных дистиллятов из мазута снижает содержание парафино-нафтеновых соединений.

Длительный нагрев сырья в процессе вакуумной перегонки мазута ведет к уплотнению бициклических-ароматических соединений и уменьшению этого компонента в гудроне. Еще более глубокие изменения протекают в процессе окисления сырья.

Характеристика масляных соединений, входящих в состав битумов, следующая. Парафиновые соединения нормального строения и изостроения с числом атомов углерода 26 и более имеют плотность 790 - 820 кг/м3 , коэффициент преломления 1,44 - 1,47, молекулярную массу 240 - 600, температуру кипения 350 - 520 °C и плавления 56 - 90 °C.

Нафтеновые углеводороды содержат от 20 до 35 атомов углерода, плотность их 820 - 870 кг/м3 , коэффициент преломления 1,47 - 1,49, молекулярная масса 450 - 650. У ароматических соединений при переходе от моно- к полициклическим боковые алифатические цепи укорачиваются. Моноциклические ароматические соединения, выделенные из битумов, имеют коэффициент преломления 1,49- 1,53 и молекулярную массу 450 - 620, бициклические 1,535 - 1,590 и 430 - 600, а полициклические - коэффициент преломления больше 1,59 и молекулярную массу 420 - 670 соответственно. Положение в цепи и строение заместителя могут резко влиять на свойства углеводорода, например на температуру плавления, и стеклования, вязкость и

др. моноциклические ароматические соединения представляют собой, как правило, молекулы с одним бензольным ядром и более или менее длинными боковыми алкильными цепями.

В их составе могут быть от одного до трех и более нафтеновых колец, а также гетероорганические соединения, включающие атомы серы, реже азота и кислорода. Сера обычно входит в состав циклической части молекулы и иногда может служить мостиковой связью.

В составе бициклических ароматических соединений присутствуют как гомологи нафталина, так и гомологи бензола, но в них больше соединений, включающих S, N и O. Смолы при обычной температуре - это твердые вещества красноватобурого цвета, их плотность 990 - 1080 кг/м3 . Они являются носителями твердости, пластичности и растяжимости битумов. Смолы относятся к высокомолекулярным органическим соединениям циклической и гетероциклической структуры высокой степени конденсации, связанными между собой алифатическими цепями.

В их состав входят, кроме углерода и водорода, кислород, сера, азот и другие элементы, включая металлы; молекулярная масса смол находится в пределах 300 - 2500. Смолы являются промежуточными веществами между маслами и асфальтенами. Переход от смол к асфальтенам сопровождается дальнейшим повышением доли атомов углерода в ароматических структурах с увеличением их конденсированности, что подтверждается понижением содержания водорода и возрастанием соотношений CH.

Число атомов углерода в соединениях, составляющих смолы, доходит до 80 - 100. По сравнению с асфальтенами число и длина боковых алифатических цепей в смолах больше. Атомное отношение CH обычно равно 0,6 - 0,8, температура размягчения составляет 35 - 90 °C .

Для отделения смол от асфальтенов используют легкие насыщенные углеводороды C5 - C6 , в которых хорошо растворяются последние. Для отделения смол и масел применяют хроматографический метод. Асфальтены являются продуктами уплотнения смол. Однако их нельзя рассматривать как чисто полимерные соединения, так как они образуются из сложных смесей исходных веществ, способных к разнообразным превращениям, включающим образование и высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. В свободном виде асфальтены представляют собой твердые неплавящиеся хрупкие вещества черного или бурого цвета.

В отличие от других компонентов битумов они нерастворимы в насыщенных углеводородах нормального строения (C5 - C7) , а также в смешанных полярных растворителях - спиртоэфирных смесях и низкокипящих спиртах, в нефтяных газах (метане, этане, пропане и др.), но легко растворимы в бензоле и его гомологах, сероуглероде, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Асфальтеногеновые кислоты и их ангидриды - вещества коричнегосерого цвета, густой смолистой конденсации. Асфальтогеновые кислоты легко растворяются в спирте или хлороформе и трудно - в бензине; плотность их более 1000 кг/м3 . содержаться в нефтяных битумах в небольших количествах. Асфальтеновые кислоты и их ангидриды стабилизируют коллоидную структуру битума.

Карбены и карбоиды являются высокоуглеродистыми продуктами высокотемпературной переработки нефти и ее остатков. Карбены нерастворимы в четыреххлористом углероде, карбоиды - в сероуглероде. Состав битума зависит от природы нефти, состава исходного сырья (нефтяных остатков) и от технологии их производства.

Он различен для битумов одинаковой температуры размягчения, полученных из разных видов нефти. Так, битумы с температурой размягчения 49 °С из остатков нефти содержат 48 % (масс.) масел, 51 % (масс.) смол и 1 % (масс.) асфальтенов, тогда как битумы из остатков нагиленгиельской нефти содержат больше асфальтенов и меньше смол - 53,32 и 15 % соответственно.

2 Методы эксперимента

2.1 Определение плотности пикнометрическим способом (ГОСТ 3900-78)

Метод основан на сравнении массы определенного объема испытуемого нефтепродукта с массой такого же объема воды при одинаковой температуре. Анализ осуществим для любых нефтепродуктов, включая твердые битумы. Определение ведется в пикнометрах различного объема и формы. Чаще всего применяются пикнометры вместимостью от 1 до 10 мл.

Методика определения

Промытый пикнометр ополаскивают дистиллированной водой и после высушивания взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого десятичного знака.

При помощи пипетки или воронки с тонко оттянутым концом наливают в пикнометр дистиллированную воду до метки и устанавливают его в водяную баню или специальный термостат с температурой 20 °С. Через 10 - 15 минут, когда уровень воды в пикнометре перестанет изменяться, избыток воды выше метки удаляют кусочком фильтровальной бумаги.

Наполненный водой пикнометр тщательно вытирают, а затем взвешивают с точностью до 0,0002 г. Масса воды в объеме пикнометра, определенная взвешиванием, называется водным числом пикнометра.

Сухой пикнометр с известным водным числом наполняют примерно наполовину испытуемым нефтепродуктом, а затем ставят на 20 - 30 минут в сушильный шкаф при температуре 50 °С для удаления пузырьков воздуха. После этого пикнометр с нефтепродуктом устанавливают в водяную баню с температурой 20 °С.

Через 20 минут пикнометр вынимают, вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Затем наливают в него дистиллированную воду до метки и снова выдерживают 20 минут в водяной бане при температуре 20 °С.

После снятия избытка воды фильтровальной бумагой пикнометр с нефтепродуктом и дистиллированной водой снова взвешивают с той же точностью. Видимую плотность расчитывают по формуле:

$$P_{20}^{20} = \frac{m_3 - m_2}{m - (m_4 - m_3)},$$

где m - водное число пикнометра, г. ;

$m2$ - масса пикнометра, г.;

$m3$ - масса пикнометра с нефтепродуктом, г.;
$m4$ - масса пикнометра с нефтепродуктом и водой, г.

Водное число пикнометра вычисляют по формуле:

$$m = m1 - m2 ,$$

где $m1$ - масса пикнометра с водой, г.

Действительную плотность нефтепродукта находят по формуле:

$$P4 = (0{,}99823 - 0{,}0012)p20 + 0{,}0012 = 0{,}99703p20 + 0{,}0012,$$

где 0,99823 - плотность воды при 20 °С, г/мл. ;
0,012 - плотность воздуха при 20 °С и 0,1 МПа (760 мм. рт. ст.), г/мл. ;
$p20$ - видимая плотность, определенная при температуре испытания, кг/м3 ;
$P4$ - действительная плотность при температуре испытания, кг/м3 .

2.2 Определение воды высушиванием
(ГОСТ 14870-77)

Сущность метода заключается в высушивании вещества до постоянной массы и определении уменьшения массы вещества.

Методика определения

Стаканчик для взвешивания высушивают до постоянной массы и взвешивают (результаты всех взвешиваний в граммах необходимо записывать с точностью до четвертого десятичного знака).

В него помещают 1 - 5 г анализируемого препарата и проводят взвешивание. После чего, приоткрыв крышку, стаканчик для взвешивания с анализируемым препаратом помещают в термостат (при необходимости на корковой подставке) и сушат при 105 – 110 °С до установления постоянной массы.

Если нет специальных указаний на анализируемый препарат, первое взвешивание проводят после высушивания в течение 2 ч, последующие - через каждый час, пока не будет достигнута постоянная масса.

Стаканчик с анализируемым веществом с закрытой крышкой перед каждым взвешиванием помещают для охлаждения в эксикатор с прокаленным

хлоридом кальция (или с другим осушителем) и выдерживают перед взвешиванием каждый раз одно и то же время, но не менее 30 мин.

При обработке результатов следует определить массовую долю воды ($X1$) в процентах по формуле:

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где $m1$ - масса бюксы с препаратом до высушивания, г;

$m2$ - масса бюксы с препаратом после высушивания, г;

m - масса навески препарата, г.

2.3 Определение потери массы при прокаливании
(ГОСТ Р 57065-2016)

Сущность данного метода заключается в прокаливании вещества при высоких температурах до постоянной массы.

Потери массы при прокаливании образца включают потери от выделения углекислого газа CO2 при разложении карбонатов, органических веществ и пр. Химически связанная вода или летучие металлы (например, в форме гидроксидов) могут испариться во время нагревания, добавившись к потерям массы при прокаливании.

Железо и иные металлы, присутствующие в пробе в форме металлов, могут окислиться при нагреве, снизив потери массы при прокаливании. При проведении анализа пробы образцов должны быть как можно более однородными.

Существует несколько процедур подготовки проб в зависимости от их вида:

а) Твердые образцы загрязнений могут быть измельчены (избегая нагрева) до состояния гранулированного порошка с частицами менее 200 мкм. Если в пробах отсутствуют летучие вещества, то перед измельчением пробы могут быть высушены на открытом воздухе. Температура сушки не должна превышать 40 °C;

б) Влажные или пастообразные пробы образцов загрязнений могут быть смешаны с оксидом алюминия до достижения состояния гранулированного материала и затем измельчены, как правило, до частиц размером менее 200 пм. В этом случае содержание в пробе оксида алюминия должно быть учтено при расчете потери массы при прокаливании;

в) Жидкие образцы загрязнений гомогенизируют непосредственно перед взвешиванием.

Инородные включения и не поддающиеся измельчению материалы (например, металлические предметы) должны быть отделены от образца загрязнения.

Оборудование:

- Тигель, пригодный для нагревания до температуры 550 °C, изготовленный из фарфора, диоксида кремния, никеля или платины;
- Печь муфельная или аналогичное оборудование, обеспечивающее температуру нагрева до (550 ± 25) °C;
- Эксикатор, заполненный осушителем;
- Весы лабораторные с погрешностью не более 1 мг;
- Пластина металлическая.

Методика определения

Если образец не содержит летучих веществ, то тигель помещают в печь и прокаливают при температуре (550 ± 25) °C не менее 20 мин., после чего его извлекают и оставляют для охлаждения на чистой металлической пластине на несколько минут.

Теплый тигель помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры; Охлажденный тигель взвешивают на аналитических весах до достижения постоянной массы с точностью до 1 мг.

Анализируемое вещество примерной массой 0,5 - 5 г взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака и помещают в тигель. Далее его в печь и прокаливают при температуре (550 ± 25) °C не менее 1 ч.

Горячий тигель извлекают из печи и оставляют для охлаждения на чистой металлической пластине на несколько минут, после его помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры.

Взвешивают тигель, содержащий остаток после прокаливания, на аналитических весах до достижения постоянной массы с точностью до 1 мг; Прокаливание считают завершенным после получения постоянной массы.

Если даже после третьего нагревания при температуре (550 ± 25) °C постоянная масса не достигнута, следует записать значение, определенное при последнем измерении.

При испытаниях, выполненных на невысушенной пробе, т.е. с содержанием влаги, результат вычисляется по формуле:

$$W_{LOI} = \left(\frac{m(b) - m(c)}{m(b) - m(a)} \cdot 100 - (100 - w_{dm}) \right) \cdot \frac{100}{w_{dm}},$$

где $WL0I$ - потери массы при прокаливании пробы в процентах от сухого остатка или безводной пробы;

wdm - содержание сухого вещества в пробе, %;

$m(a)$ - масса пустого тигля, г;

$m(b)$ - масса тигля, содержащего невысушенную пробу, г;

$m(c)$ - масса тигля, содержащего остаток от прокаливания, г.

2.4 Определение содержания водорастворимых соединений (ГОСТ 32705-2014)

Сущность метода заключается в определении содержания в неактивированном минеральном порошке и неактивированном минеральном порошке из отходов промышленного производства соединений, способных растворяться в воде путем кипячения и фильтрования.

Оборудование, материалы и реактивы:

- весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания не менее 2000 г и ценой деления 0,01 г;
- термометр с ценой деления 1 °С;
- колбы конические вместимостью не менее 250 мл;
- колбы для промывания объемом не менее 500 мл;
- холодильник обратный;
- стаканчики стеклянные вместимостью от 200 до 500 мл;
- шкаф сушильный с поддержанием температуры (110 ± 5) °С;
- эксикатор;
- безводный хлористый кальций;
- баню песчаную;
- воду дистиллированную;
- бумагу фильтровальную.

Методика анализа

Берут пробу массой (50 ± 1) г, высыпают ее в коническую колбу и заливают (100 ± 1) мл дистиллированной воды.

Затем на конической колбе закрепляют обратный холодильник и переносят на песчаную баню.

Содержимое конической колбы нагревают на песчаной бане до легкого бурления (кипения) дистиллированной воды.

Содержимое конической колбы кипятят в течение (60 ± 1) мин. После этого коническую колбу с обратным холодильником снимают с песчаной бани и охлаждают до температуры (23 ± 3) ℃.

Далее снимают обратный холодильник с конической колбы, а содержимое колбы выливают в колбу для промывания через фильтровальную бумагу, предварительно смоченную дистиллированной водой.

Остаток в конической колбе промывают дистиллированной водой порциями по (25 ± 2) мл и сливают через фильтровальную бумагу в колбу для промывания.

Из колбы для промывания фильтрат переносят в предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный с точностью до четвертого знака после запятой стеклянный стаканчик.

Далее его необходимо поставить на песчаную баню и выпаривают дистиллированную воду из фильтрата до тех пор, пока количество воды в стеклянном стаканчике будет не более (20 ± 5) мл.

После этого стеклянный стаканчик с остатком переносят в сушильный шкаф и сушат в нем до постоянной массы при температуре (110 ± 5) ℃.

Затем стаканчик с высушенным остатком охлаждают в эксикаторе до температуры (23 ± 3) °С и взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой.

При обработке результатов следует определить содержание водорастворимых соединений (A) в процентном содержании по формуле:

$$A = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100\,,$$

где m - масса мерной пробы минерального порошка, г;

$m1$ - масса стеклянного стаканчика с высушенным остатком, г;

$m2$ - масса стеклянного стаканчика, г.

2.5 Определение содержания нефтепродуктов путем экстракции

Суть данного метода заключается в извлечении нефтепродукта из анализируемой пробы с помощью органического растворителя.

Методика определения

В заранее взвешенный фильтр помещают примерно 3 г навески в виде порошка, надежно заворачивают и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака.

Мерную колбу объемом 500 мл взвешивают на аналитических весах. В вытяжном шкафу и в перчатках в данную колбу вливают 200 мл хлороформа.

Проволокой обвязывают фильтровальную бумагу с навеской и помещают в колбу с хлороформом так, чтобы в последующем можно было с помощью этой проволоки беспрепятственно и без затруднений извлечь фильтр с навеской из колбы.

Колбу герметично закрывают крышкой и оставляют на длительное время (не менее суток).

После истечения времени фильтр с навеской извлекают из колбы, просушивают в сушильном шкафу и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака, после чего отправляют обратно в колбу с хлороформом.

Периодические взвешивания навески следует продолжать до достижения ее постоянной массы, т.е. до момента, когда нефтепродукт полностью растворится в хлороформе.

Массовую долю содержания нефтепродукта в процентах рассчитывают по разности изменения массы с учетом испарения воды при сушке.

2.6 Определение минеральной части

Метод основан вымывании органической части пробы с помощью сильной кислоты, после чего остается только минеральная составляющая анализируемой пробы.

Методика определения

Анализируемую пробу необходимо измельчить до порошкообразного состояния, затем отобрать примерно 0,3 г и взвесить на аналитических весах с точностью до четвертого десятичного знака.

Далее анализируемый объект помещается в стеклянный стаканчик и к данной пробе в вытяжном шкафу и в перчатках добавить 30 мл концентрированной соляной кислоты.

Содержимое стаканчика необходимо оставить на 24 часа, а после через беззольный фильтр отфильтровать, осадок следует промыть дистиллированной водой.

Осадок с фильтром необходимо поместить в предварительно взвешенный тигель и прокалить в муфельной печи при температуре 105 – 110 °С.

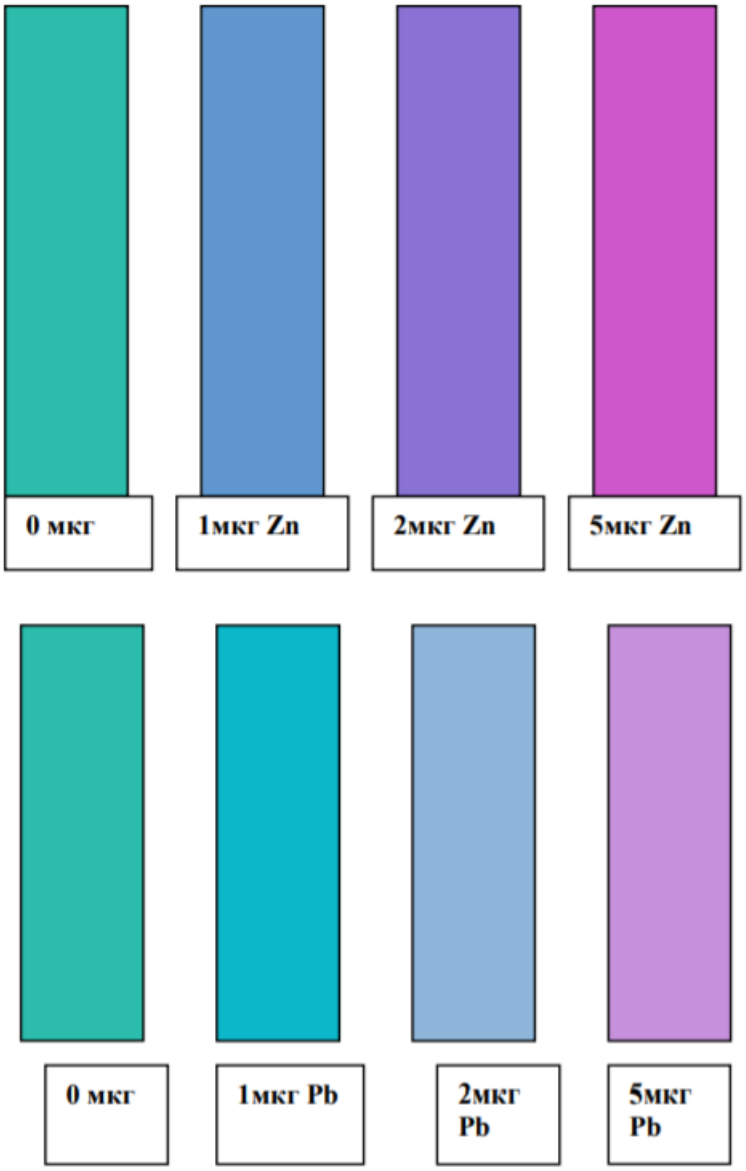
После того, как тигель был извлечен из печи и остыл, следует его взвесить на аналитических весах с точностью до четвертого десятичного знака.

Путем разницы масс навески до анализа и осадка, оставшегося после прокаливания, можно определить содержание минеральной части.

2.7 Определение содержания тяжелых металлов дитизоном

Существующие методы анализа тяжелых металлов являются достаточно сложными и требуют специального оборудования. В литературе дитизоновый метод для определения содержания ионов тяжелых металлов является сложным и разработан индивидуально для каждого иона.

Реакции ионов металлов с дитизоном отличаются высокой чувствительностью. Раствор дитизона имеет зеленый цвет, а при присутствии в воде тяжелых металлов, он изменяет свою окраску от сине-зеленой до красной, в зависимости от концентрации и вида иона. Примеры изменения окраски представлены на рис. 1.



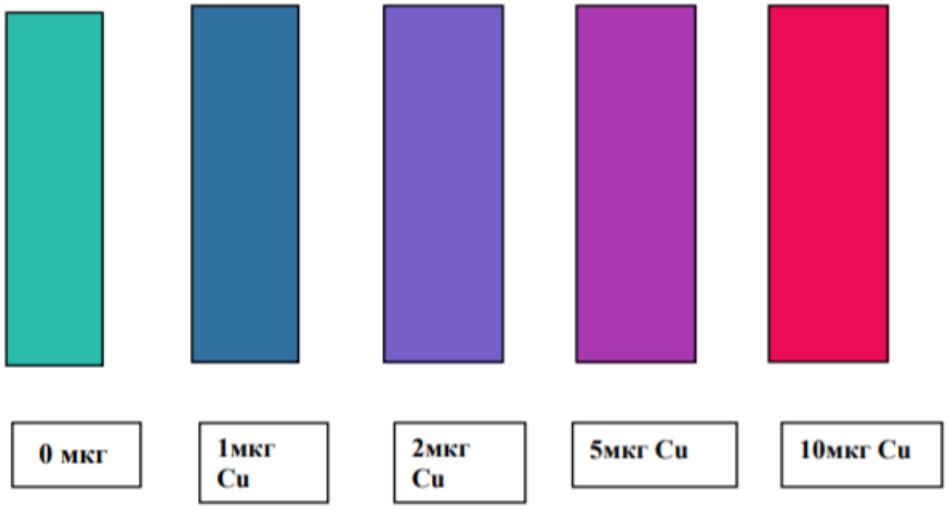


Рисунок 1 – Изменение цвета дитизона при наличии тяжелых металлов

Нами предлагается упрощенный тест-метод для определения суммарного количества ионов тяжелых металлов.

Он позволяет за сравнительно короткое время определить наличие тяжелых металлов в испытуемой пробе.

Для оценки метода были испытаны стандартные растворы тяжелых металлов Cu, Zn, Cd, Pb, с их различным количеством от 0,1 до 10 мкг/л.

Установлено, что метод является высокочувствительным и позволяет определять даже следовые концентрации тяжелых металлов, намного ниже, чем ПДК.

Ход определения

Отбирают 5 мл раствора дитизона, переносят в делительную воронку.

Туда же добавляют необходимое количество исследуемой воды (10 мл) и хлороформа, содержимое воронки тщательно встряхивают в течение одной минуты.

Дают жидкости разделиться на два слоя и сливают нижний слой органического растворителя (окрашенный в определенный цвет) в пробирку. По полученной окраске можно предположить наличие тяжелых металлов и их концентрацию.

3 Экспериментальная часть

3.1 Результаты исследования физико-химических свойств

В ходе проведения стандартных методов анализа были определены следующие показатели ПНКГ: плотность, pH, содержание воды, органических веществ, водорастворимых соединений, нефтепродуктов, минеральной составляющей и тяжелых металлов.

Результаты исследования представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Состав продукта нейтрализации кислого гудрона

Показатель	Образец 1 (2018 г)	Образец 2 (2019 г)
Плотность, кг/м^3	1103	1086
pH	12,15	12,10
Водорастворимые соединения, %	0,55	0,73
Потери при прокаливании (органика и соединения, разлагающиеся при 600 °С), %	26,34	17,90
Вода, %	3,61	22,94
Нефтепродукты, %	17,02	11,01
Минеральные вещества, % из них:	79,37	66,05
- Оксиды Al и Si, %	5,95	11,59
- Соединения кальция, %	73,42	54,46
Тяжелые металлы, %	не обнаружены	не обнаружены

Для определения наличия тяжелых металлов в минеральной части ПНКГ был применен дитизоновый метод.

Для оценки чувствительности метода были проведены анализы проб с содержанием Cr6+ 250мг/дм3 и 2,5 мг/дм3 .

В обоих случаях наблюдалось изменение зеленой окраски дитизона. В первом случае (250 мг/дм3) окраска дитизона изменилась до светло-желтой, во втором случае – оранжевая.

В работе была оценена вероятность наличия ионов свинца в минеральной части. С этой целью была проведена экстракция минеральных компонентов с дитизоном (разбавление 1:50) при этом не наблюдалось изменение окраски дитизона.

Для оценки чувствительности дитизона ионом свинца были проведены анализы с пробами, содержащие свинец 1 мг/дм3 .

Как оказалось дитизон с разбавлением 1:50 нечувствителен к такой концентрации ионов свинца. Для повышения чувствительности было взято разбавление дитизона 1:100. При таком разбавлении наблюдалось окрашивание проб содержащих свинец в розовый цвет.

Интересно отметить, что при экстракции растворов минеральной части продукта нейтрализации ионов свинца не было обнаружено (дитизон не изменял своей окраски). Таким образом, можно сделать вывод, что в минеральной части практически нет тяжелых металлов.

3.2 Пути переработки продукта нейтрализации кислого гудрона

В данном продукте нейтрализации присутствуют сульфокислоты, а также значительная часть оксида кальция.

Из этого следует, что отход можно применить в качестве адгезионной добавки к битуму. Такие добавки предназначены для наилучшего сцепления вязких и жидких дорожных битумов с каменными материалами.

Так как разрушение дорог связано с воздействием воды, а также резкими перепадами температур, то необходимо обеспечить наиболее прочную химическую связь (адгезию) на границе раздела фаз «битум - каменный материал».

Улучшение адгезии способствует получению эффективного асфальтобетонного покрытия автомобильной дороги.

Американские ученые исследовали влияние гашеной извести на характеристики горячей асфальтобетонной смеси (ГАБС). В своем патенте они использовали гашеную известь в качестве известкового компонента, добавляемую к битуму вместо заполнителя.

Результаты испытаний показали, что добавка извести к асфальтобетонной смеси в количестве 10 – 20 % от общей массы смеси улучшает качество АБС. Экспериментальным путем ученые исследовали деформацию асфальтобетона с известковой добавкой при высоких, низких и средних температурах.

Так как при высоких температурах асфальт становится мягким, то оценивалась способность битума к противостоянию нагрузкам. При низких температурах асфальт становится твердым, а значит хрупким и подверженным к разрушению. При деформациях высокими температурами, была доказана эффективность добавки, которая улучшала параметры покрытия.

Эксперименты при низких температурах показали незначительное влияние на жесткость в том случае, если добавка не превышает 12,5 % по массе битума. Испытания при средних температурах также показали положительные результаты.

Заключение

В ходе работы был составлен литературный обзор по проблемам утилизации кислых гудронов и продукта их нейтрализации.

Изучены и освоены методики определения физико-химических свойств продукта нейтрализации кислого гудрона оксидом кальция: плотность, содержание водорастворимых соединений, нефтепродуктов, тяжелых металлов, влаги.

Изучены физико-химические свойства продукта нейтрализации кислого гудрона.

Исходя из состава отхода, можно предположить его использование в качестве компонента в производстве асфальтобетона, также наличие сульфокислот может улучшить адгезию битума к минеральным материалам.

Список использованных источников

1. Бард В. Л. Предупреждение аварий в нефтеперерабатывающих производствах / В. Л. Бард, А. В. Кузин. – М. : Химия, 1984. – 248 с.;
2. Очистка нефтепродуктов [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://neftegaz.ru/ (дата обращения 02.05.2020);
3. Вильям А. Грузе, Дональд Р. Стивене. Технология переработки нефти (Теоретические основы): Пер. с англ. - Л.: Химия, 1964. - 607с.;
4. Белов П. С., Голубева И. А., Низова С. А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1991. - 256 с.;
5. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник / Под ред. д-ра хим. наук, проф. М. Ю. Доломатова, д-ра техн. наук, проф. Э. Г. Теляшева. – М.: Химия, 2002. – 608 с.;
6. Никитина А.А., Беляева А.С., Кунакова Р.В. Заиков Г.Е., Тунакова Ю.А. Опыт утилизации кислого гудрона в странах Европы и США // Вестн. Казанского техн. ун-та. - 2013. – Т. 16, № 11. - С. 47—50.;
7. Межрегиональная научно практическая конференция «Охрана окружающей среды и здоровья населения» [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://fguz.76.rospotrebnadzor.ru (дата обращения 02.05.2020);
8. Лабораторные исследования отходов [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ecopromcentr.ru/ (дата обращения 15.05.2020);
9. Анализ отходов [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.alem-lab.ru/ (дата обращения 15.05.2020);
10. Биотестирование [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://kafbop.psu.ru/ (дата обращения 15.05.2020);
11. Руководящий документ 64-085-89 «Методические указания. Методические основы биотестирования и определения генетической опасности отходов, поступающих в окружающую среду» - М., 1990;
12. Определение компонентного состава отходов 1-4 класса опасности [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.ruspromexpert.ru/ (дата обращения 15.05.2020);
13. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности (с Изменением N 1, с Поправкой) . - М.: Стандартинформ, 2010 – 36 с.;
14. ГОСТ 14870-77. Продукты химические. Методы определения воды (с Изменениями N 1, 2). - М.: Стандартинформ, 2005 – 14 с.;
15. ГОСТ Р 57065-2016. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Определение потери массы при прокаливании отходов, шламов и осадков сточных вод. - М.: Стандартинформ, 2019 – 10 с.;

16. ГОСТ 32705-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Порошок минеральный. Метод определения содержания водорастворимых соединений. - М.: Стандартинформ, 2019 – 3 с.;
17. Метод ИК-спектроскопии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://k323108.narod.ru/IR.htm (дата обращения 01.05.2020);
18. Инфракрасная спектроскопия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/ (дата обращения 01.05.2020);
19. Соболев В. И. Качественный рентгенофлуоресцентный анализ: Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физикохимические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.И. Соболев. – Томск: Изд-во Томского политехн-го ун-та, 2014. – 18 с.;
20. СП 2.1.7.1386-03. Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления. - М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2011;
21. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4.12.2014 N 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду»;
22. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. - 15 с.;
23. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. - М.: Стандартинформ, 2008 год – 3с.;
24. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования;
25. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 N 552 (ред. от 12.10.2018) «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения»;