

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Экобиотехнология

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Оценка эффективности использования термических методов при
переработке нефтесодержащих отходов

Студент

А.А. Ярославцева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

М.В. Кравцова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель
программы

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите

Заведующий
кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1 Анализ проблемы образования, размещения и переработки нефтешламов в шламовых амбарах.....	7
1.1 Образование нефтешламов и их воздействие на окружающую среду.....	7
1.1.1 Источники образования нефтешламов и их состав.....	7
1.1.2 Анализ накопления нефтешламов.....	14
1.1.3 Воздействие нефтешламов на окружающую среду	18
1.2 Технологии переработки нефтешламов термическим методом	23
1.3 Анализ технологий на основе термических методов переработки нефтешламов	36
1.4 Вывод по главе 1	53
Глава 2 Оценка эффективности использования термических методов при переработке нефтесодержащих отходов.....	55
2.1 Определение состава нефтешлама из шламового амбара	55
2.2 Обоснование выбора технологии переработки нефтешламов	69
2.3 Вывод по главе 2	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	89

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В России ежегодно образуется более 3 млн. т нефтешламов. На нефтедобывающие компании приходится более 1 млн. т нефтешламов и нефтезагрязненных грунтов; на нефтеперерабатывающие предприятия - 0,7 млн. т; на нефтебазы - 0,3 млн. т; другие источники (ж/д транспорт, аэропорты, морские порты) - 0,5 млн. т. [2].

В Самарской области существует около 40 объектов размещения углеводородсодержащих отходов: шламовые амбары, пруды дополнительного отстоя, илонакопители и шламонакопители. Эти объекты были устроены еще при разработке нефтяных месторождений и в период строительства нефтеперерабатывающих заводов (Куйбышевский НПЗ, Новокуйбышевский НПЗ, Сызранский НПЗ). Объем накопленных углеводородсодержащих отходов оценочно достигает примерно 400 тыс. т. [19].

Объекты размещения нефтесодержащих отходов занимают десятки гектаров территорий, которые выведены из хозяйственного оборота, и характеризуются экологической, пожарной и санитарно-гигиенической опасностью [19].

При попадании нефтешламов в почву происходят глубокие необратимые изменения физических, физико-химических и микробиологических свойств, что приводит к потере загрязненными почвами плодородия и отторжению площадей из сельскохозяйственного использования. Срок восстановления, саморекультивации почв, загрязненных нефтью, составляет от 2 до 15 лет [19].

Для эффективной утилизации нефтешламов необходимо проводить работы в месте их размещения, поскольку нефтешламонакопители расположены удалено от населенных пунктов.

Анализ литературных источников показал, что существует неоднозначное отношение к различным методам переработки нефтесодержащих отходов и их оценка зависит от источников образования, времени складирования, целей и задач производства, требований к оборудованию или процессу, которые предполагаются к использованию.

В настоящее время разработано достаточно методов и технологий переработки нефтешламов, однако широкого практического применения они не получили. Используется ограниченное число методов утилизации, в основном биологический и термический. Одной из причин такого ограничения является малоизученность компонентного состава нефтешламов применительно к обоснованию выбора метода переработки, а также практическое отсутствие отдельного сбора нефтезагрязненных грунтов в зависимости от количества нефтепродуктов, что в свою очередь дает малую эффективность проводимых мероприятий.

В конечном счете, предпочтение отдается тем технологиям, с помощью которых достигается максимальная экономическая эффективность и минимальные сроки при выполнении неперемного условия - эти технологии должны обеспечивать чистоту образующихся отходов в соответствии с действующими экологическими нормами [9].

Проблема исследования: заключается в накоплении большого количества нефтешламов на территории Самарской области и отсутствие эффективных технологий по их утилизации непосредственно на месте их размещения.

Объект исследования: термические методы переработки нефтесодержащих отходов (нефтешламы, размещенные в шламовых амбарах).

Предмет исследования: технологический процесс утилизации нефтешламов в шламовых амбарах термическими методами.

Цель: снижение антропогенного воздействия на окружающую среду за счет уменьшения объемов накопления нефтешламов в шламовых амбарах при использовании эффективных термических методов их утилизации.

Для достижения цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Проанализировать особенности и проблемы размещения нефтешламов в шламовых амбарах, как антропогенного источника воздействия на окружающую среду.

2. Провести оценку эффективности использования термических методов при переработке нефтесодержащих отходов.

Научная новизна исследования состоит в предложении методологии оценки технологий утилизации нефтесодержащих отходов в шламовых амбарах для снижения уровня загрязнения окружающей среды.

Теоретическая значимость исследования состоит в представлении методологии оценки эффективности использования термических методов при переработке нефтесодержащих отходов, с предоставлением выбора эффективного метода утилизации на месте размещения отходов.

Практическая значимость работы: предложена методология оценки термических методов при утилизации нефтешламов.

Защищаемые положения:

Методология проведения оценки эффективности использования термических методов при переработке нефтесодержащих отходов.

Апробация работы: основные результаты диссертационной работы были представлены на научных мероприятиях: на Научно-практической конференции «Студенческие дни науки в ТГУ» (г. Тольятти, 2018), на Всероссийской научно-практической междисциплинарной конференции «Молодежь. Наука. Общество» (г. Тольятти, 2018).

Структура магистерской диссертации: обусловлена логикой и последовательностью изложения результатов поставленных задач исследования. Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка используемых источников, включающего 65 наименований. Объем

работы составляет 97 страниц машинописного текста, содержит 10 рисунков и 28 таблиц.

Глава 1 Анализ проблемы образования, размещения и переработки нефтешламов в шламовых амбарах

1.1 Образование нефтешламов и их воздействие на окружающую среду

1.1.1 Источники образования нефтешламов и их состав

Нефтешламы являются наиболее опасными загрязнителями практически для всех компонентов природной среды - поверхностных и подземных вод, почвенно-растительного покрова, атмосферного воздуха. Основные источники и виды загрязнения, а также состояние нефтешламов приведены в таблице 1 [5, 13, 15, 50, 30].

Нефтяной шлам, являющийся неизбежным побочным продуктом, образуется везде, где происходят процессы эксплуатации, транспортировки и переработки нефти в нефтяной промышленности. Нефтешламы содержат большое количество токсичных веществ от самых канцерогенных полициклических ароматических соединений до тяжелых металлов и даже до радиоактивных материалов. Большинство из них представляют потенциальный риск для здоровья человека и окружающей среды.

Таблица 1 - Источники загрязнения нефтепродуктами

Источники загрязнений	Виды загрязнений	Состояние
Добыча и подготовка	Проливы	«Смесь грунта и нефтепродукта с содержанием воды до 20% масс., механических примесей от 80% масс.»
Транспортировка	Морским транспортом	«Водонефтяная эмульсия с содержанием воды до 95%, в случае загрязнения побережья - до 80%, грунта до 30 %, нефтепродукта до 20%»
	Сухопутным транспортом	«Смесь грунта и нефтепродукта с содержанием воды до 2 0% масс. Содержание механических примесей от 80% масс.»
	Трубопроводным транспортом	
	Разливы	
Переработка	Зачистка резервуаров	«Нефтепродукт с содержанием механических примесей до 5%, эмульгированной воды до 10 %»
	Очистные сооружения, (пруды - отстойники и)	«В зависимости от уровня пруда изменяется состав продуктов: поверхность

Продолжение таблицы 1

Источники загрязнений	Виды загрязнений	Состояние
	нефтешламонакопители	— до 80% нефтепродукта, до 20% воды, до 5% механических примесей, высокая концентрация флокулянта; середина — до 90% воды, до 10 % механических примесей, до 10 % нефтепродукта; дно — илистое с содержанием нефтепродукта до 1%»
Использование и хранение	Разливы на автозаправках, нефтебазах	«Смесь грунта и нефтепродукта с содержанием воды до 2 0% масс., механических примесей от 80% масс.»
	Зачистка резервуаров	«Нефтепродукт с содержанием механических примесей до 5%, эмульгированной воды до 10 %»

«Нефтешламы (нефтяные шламы) — это сложные физико-химические смеси, состоящие из нефтепродуктов, воды и механических примесей, к которым относятся глина, песок, окислы металлов» [53, 16].

«Состав нефтешламов очень разнообразны и являются сложными гетерогенными системами, состоящими из механических примесей (песка, глины, и т.д.), минерализованной воды и нефти (нефтепродуктов). Соотношение данных компонентов зависит от источника образования, условий и продолжительности хранения, и меняется в широком диапазоне (в среднем 10–56% нефтепродуктов, 30–85% воды, 1,3–46% твердых примесей). Свойства, только что образовавшихся нефтешламов и, пролежавших годы в шламонакопителях, существенно отличаются, т.н. из последних улетучились легкие фракции, жидкая мазутная фракция просочилась в почву, а оставшиеся часть дополнена включениями извне: атмосферными осадками, механическими примесями и т.д.» [53, 30].

«На одну тонну перерабатываемой нефти приходится 7 кг нефтешламов, что приводит к большому скоплению последних в земляных амбарах нефтеперерабатывающих предприятий» [7].

«В процессе хранения нефтесодержащие отходы расслаиваются. Верхний слой является масляным – это трудноразделимая эмульсия нефтепродуктов, которая состоит из воды и механических примесей (до 5 %),

средний слой – вода в виде масляной эмульсии, нижний слой – донный осадок – шлам, который имеет в своем составе твердую фазу (79 %), нефтепродукты (до 10 %) и вода (до 25 %). С глубиной количество механических примесей увеличивается» [23].

Состав нефтешламов в зависимости от источников образования представлен на рисунке 1 [23, 1, 15, 50].

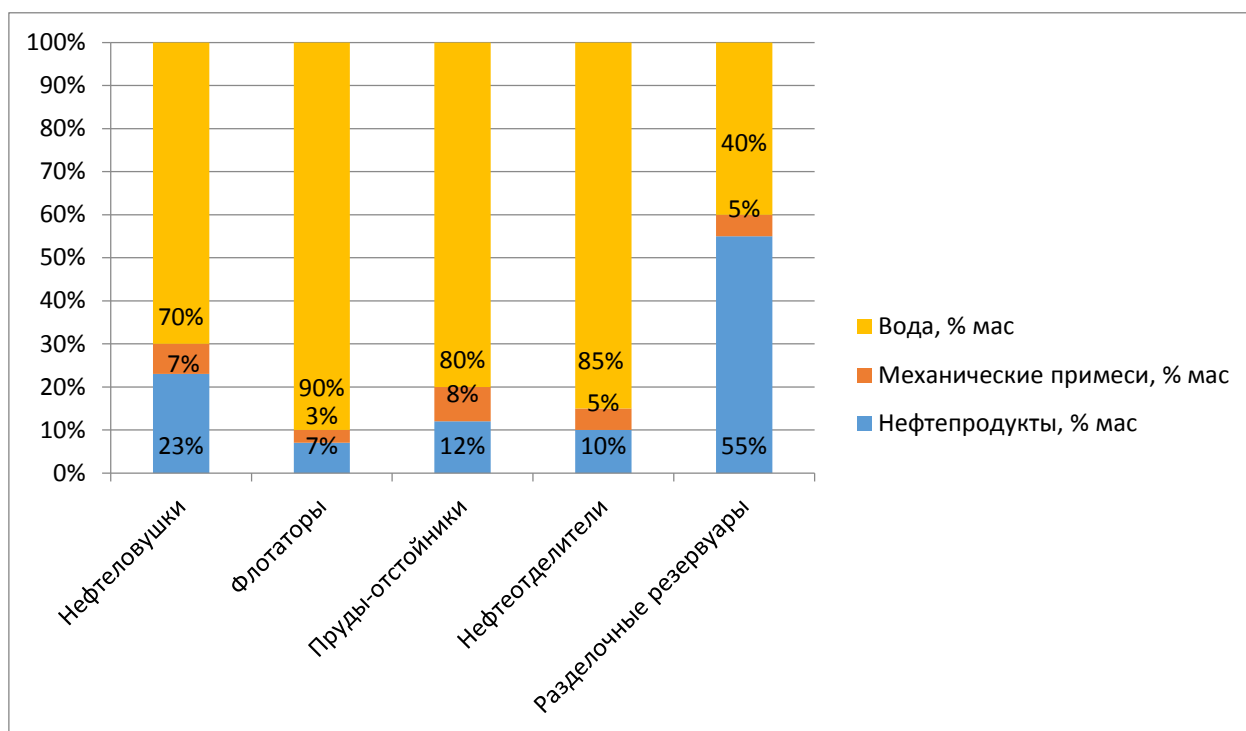


Рисунок 1 – Состав нефтешламов в зависимости от источников образования

Химический и минеральный составы нефтешламов представлены в таблицах 2, 3 [1, 15, 31, 48].

Таблица 2 – Химический состав нефтешлама

Название компонента	Количество, масс %			
	Органические составляющие	Влага	Сера	Минеральная часть
Нефтешлам	72	10,2	1,8	16

Таблица 3 – Минеральный состав нефтешлама

Содержание компонентов, %					
SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mg	Остальное
4,55	3,14	1,65	2,36	1,0	3,3

«По мере старения нефтешламов происходит их расслоение, легкие фракции углеводородов испаряются, более тяжелые (с удельным весом

меньшим, чем у воды) образуют верхний слой. Средний слой образуют углеводороды с удельным весом, близким к удельному весу воды (средний слой назван так условно - как правило, он образован из линз нефтепродукта в воде или воды в нефтепродукте). Более тяжелые углеводороды в смеси с механическими примесями образуют дойный осадок» [23].

«Углеводородный (нефтяной) компонент нефтешламов может быть представлен различными соединениями, которые в результате длительного хранения, под действием природных сил, могут преобразовываться в другие соединения за счет процессов конденсации, полимеризации, изомеризации» [14].

Классификация нефтешламов по составу в зависимости источника образования представлена в таблице 5 [1, 53, 54].

Таблица 5 – Классификация нефтешламов

Состав, %	Нефтешламы						
	Замазуче нный грунт	Донн ый шлам	Продукт ы зачистки резервуа ров	Водонефтя ная эмульсия	Ловушеч ная нефть	Буров ые шлам ы	Амбарн ый верхний слой
Механически е примеси	50-90	15-50	5-10	1,5-15	0,05-0,5	11-25	0,5-1,5
Нефть, нефтепродукт ы	До 10	10-30	50-70	30-80	70-90	7 - 14	90-95
Асфальтены	-	6,5	42	5-10	4-15	-	9,5
Смолы	-	18	20	10-20	10-45	-	-
Парафины	-	2,5	5,6	3-9	2-10	-	3
Вода	До 20	До 60	25-40	До 70	До 15	75-90	1,5-5

Классификация нефтешламов в зависимости от физико-химического состава и способу образования представлены в таблице 4 [15, 50, 30].

Таблица 4 – Классификация нефтешламов по физико-химическому составу и способу образования

Название	Характеристика
природные нефтешламы	«отходы, образующиеся на дне различных водоемов после произошедшего разлива нефти»
нефтешламы	«отходы, образующиеся при бурении скважин, различными буровыми растворами»
нефтешламы	«отходы, образующиеся при очистки нефти от твердых углеводородов и механических примесей»
резервуарные нефтешламы	«отходы, которые образуются при хранении и транспортировке нефти в самых разнообразных резервуарах»
грунтовые нефтешламы	«являются продуктом соединения почвы и пролившейся на неё нефти, причиной этого может быть как технологический процесс, так и авария»

Классификация нефтегазопромышленных отходов – нефтешламов по агрегатному состоянию представлена на рисунке 2. Отходы подразделяются на группы по данным института ТатНИПИНефть [44].

Для наиболее эффективного применения нефтешламов в качестве вторичных материальных ресурсов их также разделяют на марки. Марки нефтешлама и методы их переработки представлены в таблице 6 [33].

Категории и происхождение нефтеотходов и их начальное фазовое состояние представлены в таблице 7 [33, 53, 54].

Таблица 6 – Марки нефтешламов и методы их переработки

Марка нефтешлама	Технологический процесс образования нефтешлама	Рекомендуемые пути использования
Марка А	«донные осадки резервуаров»	«получение углеводородов, смазки неотвественных механизмов цепей, форм при изготовлении бетонных плит на домостроительных комбинатах и заводах ЖБК, на обогатительных фабриках в качестве профилактических средств для предотвращения смерзания угля и для предохранения от ветровой эрозии при его перевозке, сжигание в качестве печного топлива»
Марка Б-1	«отработанный буровой раствор»	«использование в производстве кирпича»
Марка Б-2		«использование в производстве керамзита»
Марка В	«нефтешламы, образующиеся при ремонте скважин и авариях на нефтепроводах»	«После переработки для получения строительного битума, асфальтобетонной смеси или, после отверждения, для использования при сооружении дорог, посыпки льда, изготовления облицовочного

Продолжение таблицы 6

Марка нефтешлама	Технологический процесс образования нефтешлама	Рекомендуемые пути использования
		материала для различных хранилищ»
Марка Г-1	«нефтешламы нефтеперерабатывающей промышленности»	«получение битума»
Марка Г-2		«получение сернистого газа и высокосернистого кокса»
Марка Д	«нефтешламы, образующиеся в процессе мойки труб на трубных базах»	«получение парафина»

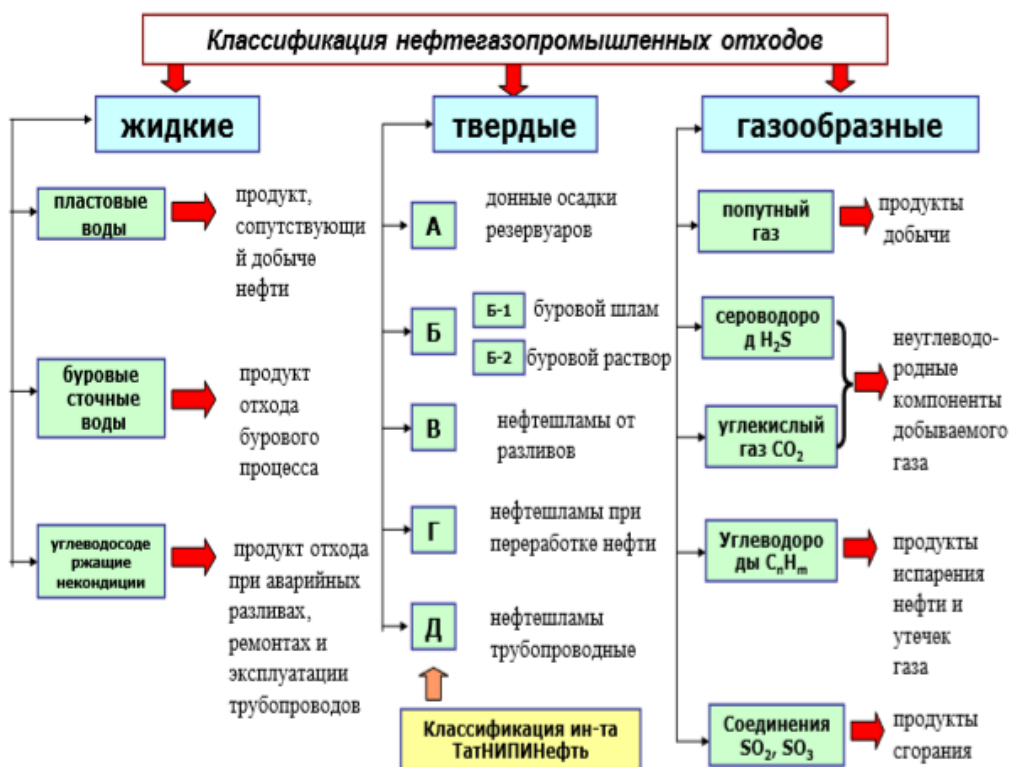


Рисунок 2 – Классификация нефтешламов по агрегатному состоянию

Таблица 7 – Категории и происхождение нефтеотходов

Категории отходов	Происхождение отходов	Начальное фазовое состояние
«I – отходы безреагентной обработки нефтесодержащих сточных вод»	«Нефтесодержащие осадки из очистных сооружений; жидкие нефтеотходы; шламы из прудов шламонакопителей; нефтесодержащие осадки из кустовых очистных сооружений»	«Полужидкое, влажность 85-97 %»
«II – Отходы реагентной обработки нефтесодержащих сточных вод»	«Жидкие нефтеотходы из кустовых очистных сооружений крупных промышленных предприятий»	«Жидкое, влажность до 75 %»

Продолжение таблицы 8

Категории отходов	Происхождение отходов	Начальное фазовое состояние
«III – отходы ЛВЖ»	«Растворители и промывные жидкости; отходы лаков, нитрокрасок, эмалей»	«Жидкое, содержание воды до 50 %»
«IV – отходы трудноразделяемых нефтесодержащих и органических жидкостей»	«Эмульсии, концентраты, флотоконцентраты, в том числе кустовых очистных сооружений»	«Пастообразное – содержание нефтепродуктов до 30 %, воды – до 60%, механических примесей – до 10 %»
«V – жидкие, полужидкие нефтесодержащие отходы»	«Не принимаемые на регенерацию масла, продукты зачистки нефтяных и мазутных резервуаров; жировые отходы, кубовые остатки»	«Жидкое, полужидкое»
	«Кислые гудроны»	«Полужидкое до пастообразного»

Согласно федеральному классификационному каталогу отходов и дополнению к нему, нефтесодержащие отходы (смеси нефтепродуктов, собранные при зачистке средств хранения и транспортирования нефти и нефтепродуктов; всплывшие нефтепродукты из нефтеловушек и аналогичных сооружений; шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов; грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15 % и более) относятся к 3-му-4-му классу опасности [49].

Нефтешламы характеризуются широким диапазоном состава и физико-технических свойств. Различают жидкие и твердые нефтешламы. Физико-химические характеристики нефтешламов в зависимости от состояния представлены в таблице 8 [1, 32, 53].

Таблица 8 – Физическо-химические характеристики нефтешламов

Характеристики и показатели		Эмульсионный нефтешлам	Суспензионный нефтешлам
Плотность, г/см ³		1,025	1,030
Фазовый состав усредненных проб, %масс.	Углеводородная фаза	15,0	17,0
	Мех. примеси	14,0	18,0
	Водная фаза	71,0	65,0
рН водной фазы		6,8	5,9
Температура начала кипения, °С		88	98

Продолжение таблицы 8

Характеристики и показатели		Эмульсионный нефтешлам	Суспензионный нефтешлам
Вязкостная характеристика		эмульсия, слегка подвижна	паста, не течет
Кратность разбавления водой до начала выделения одной из фаз, V воды : V шлама		2-3÷1	4-8 ÷1
Фракционный состав выкипает (водная + углеводородная фаза % об.) при температуре, °С	10	102	127
	20	106	146
	30	114	155
	40	125	160
	50	138	173
	60	178	199
	70	209	230
	80	239	271
	85	255	275

1.1.2 Анализ накопления нефтешламов

При предприятиях нефтяной отрасли имеются специально отведенные объекты и места, загрязненные нефтешламом. Характеристика объектов и мест приведена в таблице 9 [20, 28].

Таблица 9 – Характеристика специально отведенных объектов и мест, загрязненные нефтешламом

Название	Характеристика
«Нефтешламовые амбары»	«места, с подготовленной площадкой, имеющие четкие границы из бетона. Нефтешламовые амбары взаимодействуют только с атмосферой, выделяя вредные испарения»
«Нефтешламовые озера»	«открытые площадки, обычно вблизи нефтеперекачивающих станций, не имеющие четких границ»
«Загрязненные земли»	«огромные площади земли, загрязненные в результате попадания в почву нефтешламов.»

«Увеличение объемов отработанных нефтепродуктов приводит к переполнению нефтяных амбаров нефтешламами, поражению все больших участков грунта, росту числа нефтешламовых озер, что ведет к более трудному процессу переработки. Таким образом, важной и актуальной задачей предприятий является переработка и утилизация нефтяных отходов в пределах данных объектов, как основных носителей рассматриваемого загрязнения» [20].

«На многих предприятиях осуществляется консервация нефтешламов в специально предназначенные для этого контейнеры, которые помещают глубоко под землю или на дно различных водоёмов, рек, морей, озёр и океанов. По истечению определенного времени, за которое осуществляется процесс коррозии и природный износ стенок контейнеров, происходит разгерметизация данных сосудов. Далее все содержимое попадает в окружающую среду, оказывая негативное воздействие, вплоть до экологической катастрофы» [20].

Собираются нефтепродукты в соответствии с нормативно-технической документацией по маркам, сортам, группам и подгруппам.

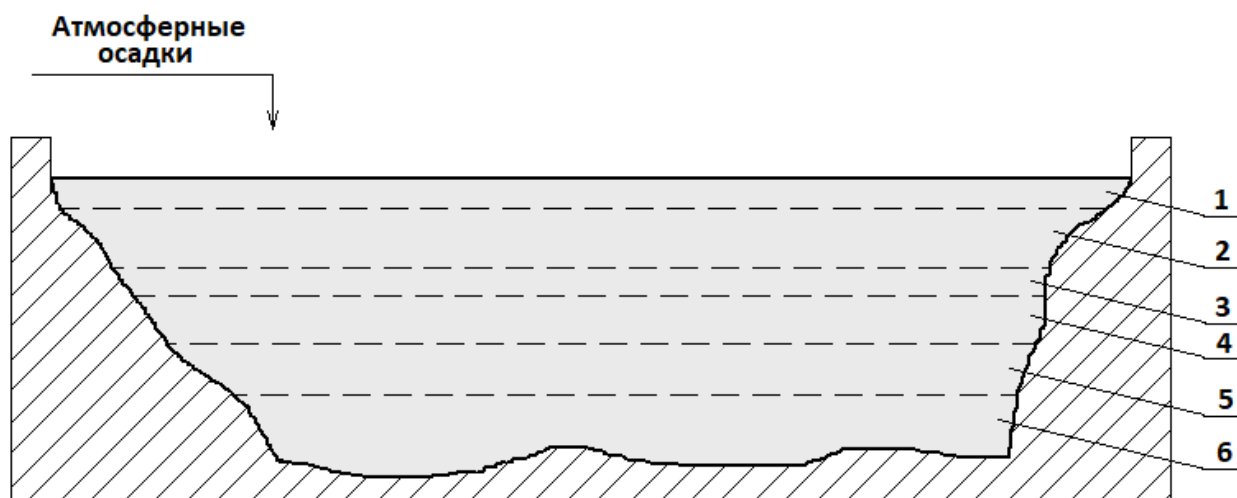
Выбор метода переработки зависит от консистенции нефтяного шлама и состава, находящихся в нем органической части, механических примесей и воды, которые представлены в таблице 10 [41, 60, 61].

Таблица 10 - Характеристика наиболее часто встречаемых нефтешламовых хранилищ (амбаров)

Наименование	Характеристика хранилища
Функциональное назначение	хранение застарелых нефтешламов
Компонент, определяющий технологию рекультивации	нефть и ее продукты
Время существования, лет	более 60
Агрегатное состояние отходов	жидкое, пастообразное
Объем хранящихся нефтепродуктов в составе накопленных отходов, тыс. м	более 1,0
Степень экранирования	грунтовая (глиняный замок)
Грунтовые слои стенок хранилища, м: Слой 1 – суглинок Слой 2 – суглинок Слой 3 – гравий средне плотности	до 10 от 10 до 14-20 от 14-20
Коррозионная активность грунтовых слоев	от средней до высокой
Глубина проникновения загрязнений в грунт на месте амбара	не определено
Площадь занимаемых земель, га	1 и более

«Переработка нефтешламов направлена на использование рентабельных и экологически безопасных технологий, применение типового оборудования и безотходной технологии очистки и утилизации» [20].

«При длительном хранении резервуарные нефтешламы разделяются на несколько слоев с характерными для каждого из них свойствами». Поуровневые слои пруда-отстойника представлены на рисунке 3 [4].



1 – нефтемазутный слой; 2- водный слой; 3 – свежешламовый черный слой; 4 – эмульсионно-шламовый слой; 5 – суспензионно-шламовый слой; 6 – битумно-шламовый слой

Рисунок 3 - Поуровневые слои пруда-отстойника:

«Нефтемазутный слой по своим характеристикам может быть возвращён в технологический цикл НПЗ на переработку, поскольку практически на 97 - 99 % является чистым нефтепродуктом» [4].

Характеристика поуровневых слоев пруда-отстойника представлена в таблице 11 [4, 40].

Таблица 11 – Характеристика поуровневых слоев пруда-отстойника

Название	Размер	Описание
Нефтемазутный слой	3-30 см	«состоит практически из мазута»
«Водный слой»	50-150 см	«состоит из воды, в его объеме происходит оседание суспензионно – углеводородных агрегатов и всплытие эмульсионных и капельных углеводородов»
«Свежешламовый черный слой»	20-50 см	«преимущественно состоит из «мазутных» углеводородов, которые оседают вместе с твердыми механическими примесями. Имеет ярко выраженный черный цвет из-за высокого содержания еще не всплывших «мазутных» углеводородов, довольно подвижен и

Продолжение таблицы 11

Название	Размер	Описание
		подвержен механическому разрушению»
«Эмульсионно-шламовый слой»	30-100 см	«углеводороды находятся в сложном суспензионно – эмульсионном агрегатном состоянии, здесь размеры механических примесей исчисляются преимущественно микрометрами. Имеет темно – серый цвет, высокую вязкость, характерную для концентрированных эмульсий, подвержен разрушению при интенсивном механическом воздействии и разбавлении водой»
«Суспензионно – шламовый слой»	80-150 см	«содержит механические примеси размером более 10 мкм; углеводороды находятся в основном в адсорбированном состоянии. Светло – серого цвета с ярко выраженными пластично – вязкостными свойствами, характерными для паст и мастик, от механического воздействия практически не разрушается»
«Битуминозно – шламовый слой»	30 – 60 см	«состоит практически из спрессованной смеси тяжелых углеводородов и мехпримесей. Серо – черного цвета, не текуч, трудно подвижен, для перемещения требует применения высоких температур и больших механических усилий, водой практически не разбавляется»

Содержание воды в нефтешламе увеличивает необходимые площади хранения и усложняет их обработку. Кроме того, патогенное содержимое некоторых шламов затрудняет их обработку и использование в различных целях.

«Приоритетным направлением при обращении с отходами является их использование в качестве вторичных материальных ресурсов» [20]. Области применения нефтяных шламов в зависимости от их вида и состава представлены в таблице 12 [1, 5, 13, 53].

Нефтяной шлам также является потенциальным ресурсом для переработки из-за его высокой теплотворной способности. Поэтому преобразование накопленной энергии нефтешлама в различные источники

топлива для электростанций или двигателей было признано привлекательным подходом.

Таблица 12 – Области применения нефтяных шламов в зависимости от их технологической природы и состава

Область применения	Виды нефтесодержащего отхода	Состав нефтешлама, % мас		
		Органическая часть	Минеральная часть	Вода
Дорожное строительство	Нефтешламы НПЗ	8-10	70-75	17-20
	Шламы нефтедобычи	6-40	50-87	5-10
Строительные материалы	Нефтешлам сгущенный	20-25	55-65	10-25
	Масло и нефтешлам НПЗ	13-18	59-77	11-22
Топливная индустрия	Жидкие отходы НПЗ	60-90	5-10	10-20
	Отходы производства нефтяных масел	77-90	10-14	4-7
Производство битума	Верхний слой накопителя кислого гудрона	9-15	65-78	11-26
	Донный гудрон	20-26	54-69	18-20

1.1.3 Воздействие нефтешламов на окружающую среду

«Отечественная нефтехимическая промышленность оказывает значительное негативное воздействие на окружающую природную среду. При нефтедобыче, транспортировке и переработке нефти (нефтепродуктов) в результате применения устаревших технологий, аварийных разливов, несоблюдения установленных нормативов и т.п. происходит загрязнение всех компонентов биосферы. Защита воздушного бассейна от выбросов вредных веществ, очистка сточных вод нефтяных промыслов и нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), ликвидация накопившихся и сокращение образующихся нефтесодержащих отходов – это основные экологические задачи, стоящие перед предприятиями нефтехимического комплекса» [1].

«Улучшение экологической обстановки является условием устойчивого социально-экономического и экологического развития региона. В Стратегии социально-экономического развития Самарской области до 2030 года,

утвержденной постановлением Правительства Самарской области № 441 от 12.07.2017 года, проблема высокого уровня загрязнения окружающей среды также отмечена в основных проблемах в социальной сфере, что подтверждает актуальность темы. Достижение других приоритетных целей - развития экономического потенциала и инновационной экономики, достижения среднеевропейских показателей уровня жизни населения, сбережения населения, обеспечения эффективного экономического роста - невозможно без решения эколого-экономических проблем» [23].

«Постоянными источниками загрязнения атмосферы, почвы, подземных и поверхностных вод являются шламовые амбары, которые представляют собой природоохранные сооружения, предназначенные для централизованного сбора, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов бурения нефтяных скважин. При строительстве амбаров вырубаются деревья, кустарники, уничтожается надпочвенный покров, происходит отчуждение земель. Шламовые амбары с токсичным буровым шламом выводят из оборота значительные площади земель. Общие объемы отходов зависят от применяемой технологии бурения, глубины и продолжительности строительства скважины, систем водоснабжения и водоотведения, природно-климатических факторов и т.д.» [20].

«Основное воздействие на окружающую среду от нефтешламов заключается в загрязнении объектов природной среды химическими реагентами, минеральными солями и нефтепродуктами» [33].

Характеристика воздействия шламовых амбаров на компоненты окружающей среды представлены на рисунке 4 [24, 39].

Воздействие шламовых амбаров на компоненты окружающей среды представлены в таблицы 13 [16, 25, 33].

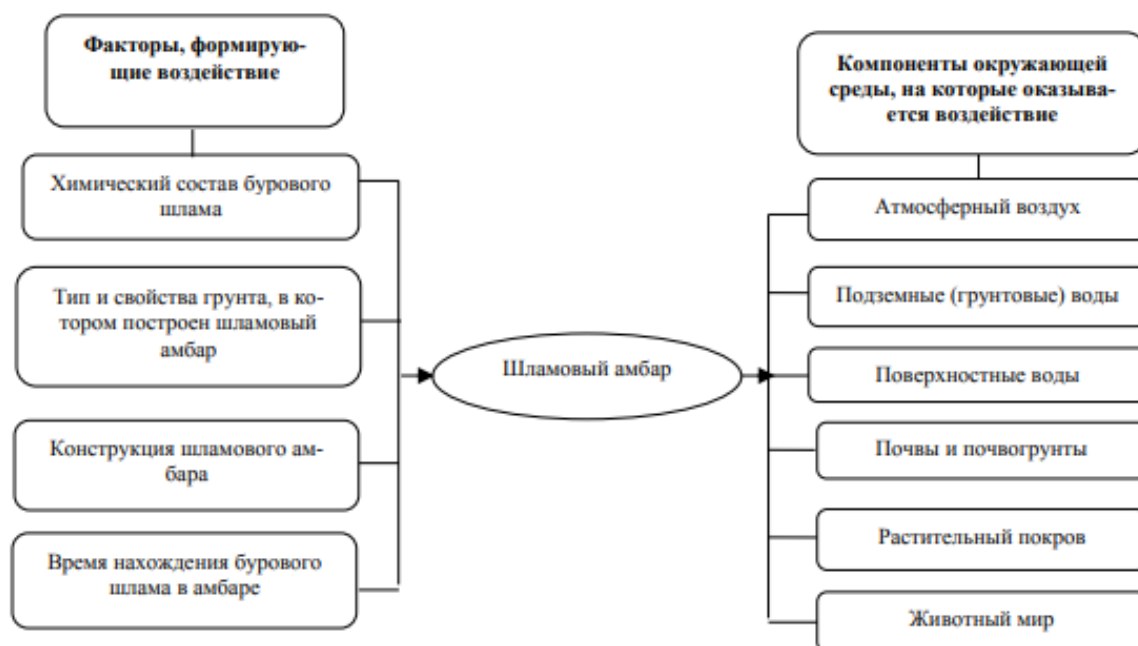


Рисунок 4 – Характеристика воздействия шламовых амбаров на компоненты окружающей среды

Таблица 13 – Воздействие шламовых амбаров на компоненты окружающей среды

Компоненты окружающей среды, на которые оказывается воздействие	Характеристика воздействия
«Атмосферный воздух»	«- испарение легких фракций нефтепродуктов с поверхности шламового амбара - таяние снега на загрязненной шламом территории. - аэроперенос вредных веществ (углеводороды (в том числе канцерогены), сажа, оксиды углерода, азота, серы и так далее)»
«Подземные (грунтовые) и поверхностные воды»	«- ненормативное обустройство шламового амбара (нарушение либо отсутствие гидроизоляции амбара, отсутствие обваловок, водоотводных канав и т. п.) - контакт шлама с атмосферными осадками, подтоплением территории буровой в период интенсивного снеготаяния - при атмосферных осадках и снеготаянии происходит переход растворимых солей из шлама в водные растворы с миграцией этих веществ в водоносные горизонты»
«Почвы и почвогрунты»	«- передвижение по пищевой цепи - снижение активности ферментов - уменьшение механической прочности - подавление способности самоочищения - нарушение биологического равновесия - изменение pH - токсическое воздействие на экосистему - сокращение количества гумуса, ухудшение плодородия»

Продолжение таблицы 13

Компоненты окружающей среды, на которые оказывается воздействие	Характеристика воздействия
	<ul style="list-style-type: none"> - изменение физико-химических свойств почвы - снижение содержания микроорганизмов - нарушение температурного режима морозно-мерзлотных почв - подвижность верхнего почвенного покрова - образование водонепроницаемой пленки»
«Растительный покров»	<ul style="list-style-type: none"> «- сокращение количества гумуса, ухудшение плодородия - ухудшение воздухо- и водообмена - угнетение корневой системы растений - снижение содержания микроорганизмов - затраты на восстановление экосистемы - сокращение почвенных бактерий в несколько десятков раз - смена растительного покрова, снижение или полная его ликвидация - накопление в растениях токсичных углеводов»
«Животный мир»	<ul style="list-style-type: none"> «- нарушение биоты - изменение условий жизни вплоть до исчезновения отдельных видов животных и растений - миграция крупных животных - угнетение и подавление нормальной органической жизни, изменение состава биоценозов, заморы рыбы и гибель нерестилищ»

Здоровье человека и качество окружающей среды постоянно ухудшаются из-за растущего количества опасных отходов, образующихся в результате работы промышленных предприятий. Рациональное управление отходами является одним из наиболее важных вопросов, которые необходимо учитывать для поддержания качества окружающей среды, с целью достижения устойчивого и экологически безопасного развития во всем мире. Эффективный контроль за производством, хранением, обработкой, переработкой и повторным использованием, транспортировкой, утилизацией и удалением опасных отходов важен для здоровья человека и защиты окружающей среды. Одним из важнейших приоритетов в обращении с опасными отходами является минимизация образования отходов в рамках более широкого подхода к изменению промышленных процессов и моделей потребления с помощью стратегий предотвращения загрязнения и чистых технологий.

Утилизация нефтешламов влияет на окружающую среду, поскольку шлам может содержать вредные компоненты, такие как патогенные организмы, органические соединения, тяжелые металлы и избыток фосфора и азота. В зависимости от метода утилизации эти эффекты могут быть немедленными или с задержкой по времени и нелинейными.

Накопленный огромный объем нефтешламов не только занимает значительную площадь, но и загрязняет почву, воду и воздух.

Сохранение невозобновляемых ресурсов и сокращение выбросов загрязняющих веществ в почву, воду и атмосферу является важной задачей защиты окружающей среды. Стратегия сокращения или устранения отходов в их источнике состоит в разработке действий, которые способствуют сокращению отходов, сохранению природных ресурсов, сокращению или устранению токсичных веществ (присутствующих в сырье или вспомогательных продуктах), уменьшению количества отходов, образующихся в результате процессов и продуктов, и, таким образом, уменьшить количество загрязняющих веществ в атмосферу, почву и воду. Повторное использование включает в себя любую технологию, которая позволяет повторное использование отходов без обработки, которая не изменяет физико-химические характеристики отходов. Переработка - это любой метод, который позволяет получать прибыль от отходов после того, как они подвергаются обработке, которая изменяет их физико-химические характеристики. Рециркуляция может быть выполнена отдельно или в процессе переработки. Рециркуляция в процессе позволяет получать прибыль из отходов, а затем использовать в том же процессе, что и отходы. Рециркуляция отдельно от процесса позволяет получать прибыль из отходов и использовать ее в процессе, отличном от процесса производства отходов.

Нефтешламы вредны для человеческого организма, растений и водных объектов. Испарение нефтяного газа в воздухе может раздражать кожу, глаза и органы дыхания. Нефть, просачивающаяся в почву, может заставить землю терять функцию роста растений, а регенерационная работа довольно сложна.

НШ считаются основными загрязнителями в нефтяной и нефтехимической промышленности.

Например, в процессе пиролиза нефтешлам нагревают в отсутствие воздуха до температуры между температурой кипения воды и температурой крекинга углеводорода. Легкие углеводороды и вода извлекаются в испарительной колонне путем испарения/конденсации; тяжелые углеводороды и неорганические соединения удаляются из колонны в виде кубовых остатков. Тяжелые углеводороды получают после разделения жидкой и твердой фаз. Процесс не вызывает загрязнения окружающей среды, так как пары углеводородов конденсируются.

«Таким образом, размещение шлама в шламовом амбаре наносит значительный ущерб окружающей среде, в связи с чем утилизация его с получением экологически безопасного для окружающей среды материала представляется важной задачей» [16].

1.2 Технологии переработки нефтешламов термическим методом

«Переработка промышленных отходов в готовую продукцию решает задачи не только сокращения потребления природных ресурсов, но и охраны окружающей среды. Утилизация нефтешламов – необходимая мера для защиты окружающей среды и повышения экономической целесообразности производства нефтепродуктов. Переработка и утилизация нефтешламов направлена на использование рентабельных и экологически безопасных технологий, применение типового оборудования и безотходной технологии очистки и утилизации» [13].

«В настоящее время разработано достаточно методов и технологий переработки нефтешламов, однако широкого практического применения они не получили. Используется ограниченное число методов утилизации, в основном микробиологический и термический. Одной из причин такого ограничения является малоизученность компонентного состава нефтешламов

применительно к обоснованию выбора метода переработки, а также практическое отсутствие раздельного сбора нефтезагрязненных грунтов в зависимости от количества нефтепродуктов, что в свою очередь дает малую эффективность проводимых мероприятий» [40].

«Существует множество подходов для классификации методов переработки нефтяных отходов. Согласно первому подходу, методы переработки шламов можно разделить на недеструктивные и деструктивные» [2].

«Недеструктивные методы: контролируемая открытая выгрузка; захоронение; применение маслянистых шламов в сельском хозяйстве; внесение шлама в качестве органического удобрения. Это применение физических (отстаивание, центрифугирование) и физико-химических (экстракция) методов, при которых производится извлечение из нефтешламов нефтепродуктов и впоследствии могут быть возвращены в производственный цикл» [2].

«Недеструктивные методы являются ресурсосберегающими, но экономическая эффективность их применения находится в зависимости от %-го содержания в нефтешламах нефти (нефтепродуктов). Кроме того, экономическая целесообразность определяется количеством в нефтешламах воды, механических примесей, необходимостью транспортировки и т.д.» [1].

«Деструктивные методы включают в себя: сжигание на месте или вместе с бытовыми отходами с предварительным обезвоживанием; включение в цемент при его производстве влажным путем; аэробная обработка. Это термические, химические и биологические методы, при реализации которых, содержащиеся в нефтешламов нефтепродукты, сжигаются, капсулируются или усваиваются углеродоводородоокисляющими микроорганизмами, т.е. практически теряются безвозвратно» [2].

«Согласно другой классификации, в настоящее время наметились в основном три пути использования тяжелых обводненных нефтяных остатков:

- предварительное обезвоживание, термическая или пресс-сушка

обводненного шлама и дальнейшая переработка полученных нефтепродуктов по известным схемам;

- переработка шлама на газ и парогаз;
- сжигание нефтяных шламов в виде водных эмульсий и использование выделяющегося тепла.

Выбор метода переработки и обезвреживания нефтяных шламов, в основном, зависит от количества содержащихся в шламе нефтепродуктов» [2].

«В настоящее время отсутствует какой-либо один универсальный, экологически допустимый, экономически оправданный и ресурсосберегающий способ утилизации нефтешламов, и в каждом конкретном случае, в зависимости от источников образования, времени складирования, целей и задач производства, выбирают методы их утилизации» [20].

Характеристика методов переработки нефтесодержащих отходов, краткое описание и преимущества и недостатки использования представлена в таблице 14 [62, 63, 13, 22, 29, 43, 56, 57].

«Одним из наиболее эффективных и широко используемых способов переработки нефтесодержащих отходов является термический. Для сжигания нефтешламов широко применяются печи различных типов и конструкций: камерные, барботажные, многоподовые, вращающиеся и печи с кипящим слоем. Термический метод позволяет совместно с нефтешламами сжигать загрязненные фильтры, промасленную ветошь, твердые бытовые отходы. Образующиеся при этом вторичные отходы относятся к 4 классу опасности и подлежат вывозу на полигоны захоронения. Объем вторичных отходов по сравнению с первоначальным уменьшается до 10 раз» [13].

Таблица 14 – Характеристика методов переработки нефтесодержащих отходов

Метод переработки нефтешламов	Краткое описание метода	Преимущества использования	Недостатки использования
Термический метод	«Основным термическим методом утилизации является сжигание. Условия процесса: $t = 800-1200^{\circ}\text{C}$, избыток кислорода. В качестве соответствующего оборудования используют камерные, барботажные, шахтные установки, с кипящим слоем и вращающиеся печи»	«- значительное уменьшение количества отходов; - возможность получения вместо золы пористого гранулированного строительного материала – керамзита при использовании в качестве наполнителя до 10% глины; - высокая эффективность обезвреживания; - возможность утилизации тепла»	«- сжигание нельзя использовать для переработки отходов, если последние содержат фосфор, галогены, серу. В этом случае могут образовываться продукты реакции, например, диоксины и фураны, по токсичности во много раз превышающие нормативы.» «-высокие энергозатраты на дополнительное топливо (газ, нефть); - требуется большие капиталовложения в сооружения по очистке и нейтрализации дымовых газов»
Химический метод разделения	«Он основан на использовании растворителей. Для диспергирования нефтешламов применяют низкокипящие парафиновые углеводороды, например, <i>n</i> -гексан, широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ), газовый конденсат и др.»	«-высокая эффективность процесса переработки нефтесодержащих отходов в порошкообразный гидрофобный материал»	«- применение специального оборудования; - расход значительного количества растворителей»
Биологический метод	«Биоразложение происходит при использовании специальных штаммов бактерий, биогенных добавок и подачи воздуха. Процесс имеет простое аппаратное оформление, отличается низкой	«- наиболее экологически чистый метод. - сравнительно небольшие затраты и возможность использования имеющейся сельскохозяйственной техники (трактора, культиваторы.	«- низкая производительность, невозможность реализации при низких температурах» «- ограничивается конкретными условиями применения: диапазоном активности биопрепаратов,

Продолжение таблицы 14

Метод переработки нефтешламов	Краткое описание метода	Преимущества использования	Недостатки использования
	вредностью»	плуги и др.). - возможность интенсификации процесса. Требует незначительных капитальных затрат»	температурой, кислотностью, толщиной нефтезагрязнения, аэробными условиями. - высокая стоимость реагентов; - отвод значительных земельных участков для обустройства полигонов для обезвреживания нефтесодержащих отходов; - ограниченность применения метода теплым временем года; - трудность использования или размещения обработанных отходов из-за наличия высокой концентрации тяжелых металлов; - опасность загрязнения почвы вредными неорганическими соединениями.
Физико-химические методы	«При переработке нефтешлам предварительно разогревают, выделяют составные части и утилизируют каждый компонент. Для более эффективного разделения на нефтяную и водную фазы нефтяной шлам обрабатывают специально подобранным деэмульгатором. Под воздействием температуры, деэмульгатора и акустических воздействий происходит разделение эмульсий, а при	- возможность интенсификации процессов.	«- высокая стоимость реагентов; - неприменим для трудно расслаиваемых высоковязких нефтешламов».

Продолжение таблицы 14

Метод переработки нефтешламов	Краткое описание метода	Преимущества использования	Недостатки использования
	<p>вводе флокулянта – процесс коагуляции механических частиц. Обработанный нефтешлам поступает затем на двухфазную центрифугу, в которой под влиянием центробежных сил очищается от взвеси механических частиц. Очищенный фугат из центрифуги в напорном режиме пропускается через самоочищающийся фильтр тонкой очистки, оборудованный акустической системой, и поступает в трехфазный саморазгружающийся центробежный сепаратор из которого выходят нефть и вода».</p>		
Физический метод	<p>«Известно, что нефтяные шламы большей частью представлены трудноразделяемыми эмульсиями, включающими нефтепродуктовую, водную и минеральные части. Их переработка весьма затруднена и требует применения комплексного подхода. Центрифугирование на деканторах обычно проходит через две стадии. На первой отделяется основная часть твердых частиц. Грубые механические примеси выводятся из аппарата в виде твёрдого остатка. Жидкая фаза, состоящая из нефти и воды (и минимального количества механических</p>	«- низкая эффективность и образование не утилизируемых остатков»	«- трудность последующей утилизации конечных продуктов; - повышенные требования к реагентам; - необходим постоянный состав сырья. - сложное аппаратное оформление процесса».

Продолжение таблицы 14

Метод переработки нефтешламов	Краткое описание метода	Преимущества использования	Недостатки использования
	<p>примесей) поступает на вторую ступень разделения. На трёхфазной тарельчатой центрифуге происходит разделение смеси на нефть, воду и механические примеси. Для повышения качества получаемых нефтепродуктов практикуется сепарирование».</p>		

Благодаря своим характеристикам, позволяющим расщеплять высокомолекулярные органические соединения на низшие и эффективно разделять стабильную эмульсию нефтешлама на нефть, воду и остаточную фракцию, пиролизная обработка широко использовалась в области утилизации нефтесодержащих отходов.

Существует три основных метода высокотемпературного обезвреживания нефтешлама: сжигание, пиролиз, газификация. Их характеристики и результаты применения приведены в таблице 15 [11, 13, 22, 29, 43].

Таблица 15 – Характеристика основных методов высокотемпературного обезвреживания нефтешлама

Название метода	Характеристика метода	Результат применения
Сжигание	«Контролируемый процесс окисления твердых, пастообразных или жидких горючих отходов, содержащих органические вещества. Метод осуществляется в специальных печах различных конструкций при температуре не менее 1200 °С. Большое распространение получили печи барабанного типа. Барабанные печи широко применяются в Германии, США, Швейцарии, Финляндии и др.»	«Образуются диоксид углерода, пары воды, оксиды азота и серы, аэрозоль, оксид углерода, бензопирен и диоксины. Зола, имеющая в своем составе неподвижную форму тяжелых металлов, накапливается в нижней части печи и периодически вывозится на полигоны для захоронения или используется в производстве цемента. Мелкодисперсные частицы оксидов и карбонатов, содержащиеся в топочных газах, улавливаются в «мокрых» скрубберах или барботажных аппаратах»
Пиролиз	«Процесс, протекающий при температуре 600-900°С с превращением углеводородов нефти газообразные (пирогаз) и жидкие (смола пиролиза) продукты. При этом протекают реакции коксования, смолообразования, разложения высокомолекулярных	«1. Низкотемпературный пиролиз. Процесс протекает при температуре 450-550°С, характеризуется минимальным выходом газа и максимальным выходом жидких углеводородов. При этом, газ обладает наивысшей теплотой сгорания, что говорит о целесообразности его использования как топлива для технологического оборудования; 2. Среднетемпературный пиролиз. Процесс протекает при температуре

Продолжение таблицы 15

Название метода	Характеристика метода	Результат применения
	соединений на жидкую и газообразную фракции, а если углеродные отходы содержат серу, то образуются также сероводород»	550-800°C, характеризуется повышенным выходом газа и пониженным выходом жидкого и твердого продукта; 3. Высокотемпературный пиролиз. Температура процесса 900°C и выше, количество образующихся газов максимально, а выход жидкого и твердого продуктов сведен к минимуму, при этом, газ имеет самую низкую теплоту сгорания»
Газификация	«Метод, осуществляющийся в вихревых реакторах или печах с кипящим слоем при температуре 600-1100 °С. Продуктом горения является синтез-газ (H ₂ , CO), туман из жидких смолистых веществ, бензопирена и диоксинов. Далее горючая смесь водорода и оксида углерода сжигается на горелках»	«После газификации в золе остаются остаточный углерод и соли тяжелых металлов, если их количество соответствует норме, то остатки горения отправляют на захоронение»

Недостаток воздуха при процессе пиролиза имеет следующие непосредственные последствия:

- отделяет разложение органического вещества от сжигания синтетического газа (образуя меньше NO_x);
- создает меньше дымовых газов и удаляет весь или часть азотного балласта из зон восстановления;
- может регулировать уровень температуры, при которой органическое вещество разрушается, независимо от условий, необходимых для сжигания;
- при таком разложении создает неполное сгорание (пиролиз), в результате чего определенные загрязнители теряют свою твердую фазу, а не газовую.
- контролирует разложение органического вещества и обработку фиксированного углерода в различных зонах.

Преимущества технологии пиролиза:

- получение ценного для химической промышленности сырья,

- возможность полного контроля и регулирования процесса,
- высокая эффективность за счет использования для поддержания работы собственных продуктов горения,
- экологически чистая технология, так как отходы имеют минимальный объем и не требуют специальной очистки,
- широкий спектр использования: как технология получения химического сырья, утилизации отходов и функционирования печей отопления,
- экономически выгодная технология переработки отходов бурения, нефтешламов, пластмасс, резины и других органических материалов.

Пиролиз позволяет в результате переработки органических веществ получать – непредельные углеводороды. Это этилен, пропилен, бензол, дивинил, бутadiен и другие из ряда олефинов. Они необходимы для получения пластмасс, синтетических материалов и каучуков. Применительно к пиролизным установкам (термическим деструкторам), продукты их работы:

- пиролизный газ, который используется, как топливо для работы установок;
- коксовый остаток 4-5 класса опасности; может использоваться на строительные и рекультивационные нужды, в том числе входит в состав угольных брикетов, строительные и бетонные смеси;
- синтетическая нефть; применима для получения компонента бензина и дизельного топлива;
- выделяемое тепло может направляться для обогрева помещений;
- дистиллированная вода; применима для получения буровых растворов; может использоваться в качестве технической или питьевой воды после дополнительной очистки.

Нефтяная фракция может быть отделена от воды и почвы процессом пиролиза нефтешлама с катализаторами и без них. В целом выход нефтепродуктов одностадийного пиролиза выше, чем в двухстадийном случае, независимо от того, является ли сырье нефтешламом или нефтебазой.

Наибольший выход нефтепродукта достигается при одностадийном пиролизе шлама нефтяного месторождения, а также шлама нефтяного резервуара с золой шлама нефтяного месторождения. Это может быть частично связано с характером присутствия элемента Fe и S в золе шлама нефтяного месторождения.

Углеводороды с более низкой молекулярной массой образуются во время пиролиза либо в конденсационных (жидких), либо в неконденсируемых газах. Конечным продуктом всегда являются уголь, жидкость и газы в зависимости от условий. Было обнаружено, что пиролиз маслянистого шлама приводит к увеличению выхода масла при повышенной температуре до оптимальной температуры 525 °С, а при дальнейшем нагревании выше 525 °С наблюдается уменьшение из-за вторичного состава. 80% общего органического углерода в нефтешламе можно превратить в полезные углеводороды с использованием пиролиза в диапазоне 327–450 °С. Эффективное отделение масла от шлама происходит при 460–650 °С, при этом от 70 до 80% масла отделяется. Тем не менее, максимальная скорость выхода углеводородов составляет 440 °С. Пиролиз маслянистого шлама начинается при низкой температуре 200 °С, в то время как при 350-500 °С добыча максимального количества углеводородов достигается при улучшенной добыче нефти. Общая схема сжигания отходов представлена на рисунке 5 [20].

Таким образом, проведенный анализ позволил дать сравнительную оценку разновидностям термического метода утилизации и переработки нефтешламов, результаты которой приведены в таблице 16 [2, 45, 46].

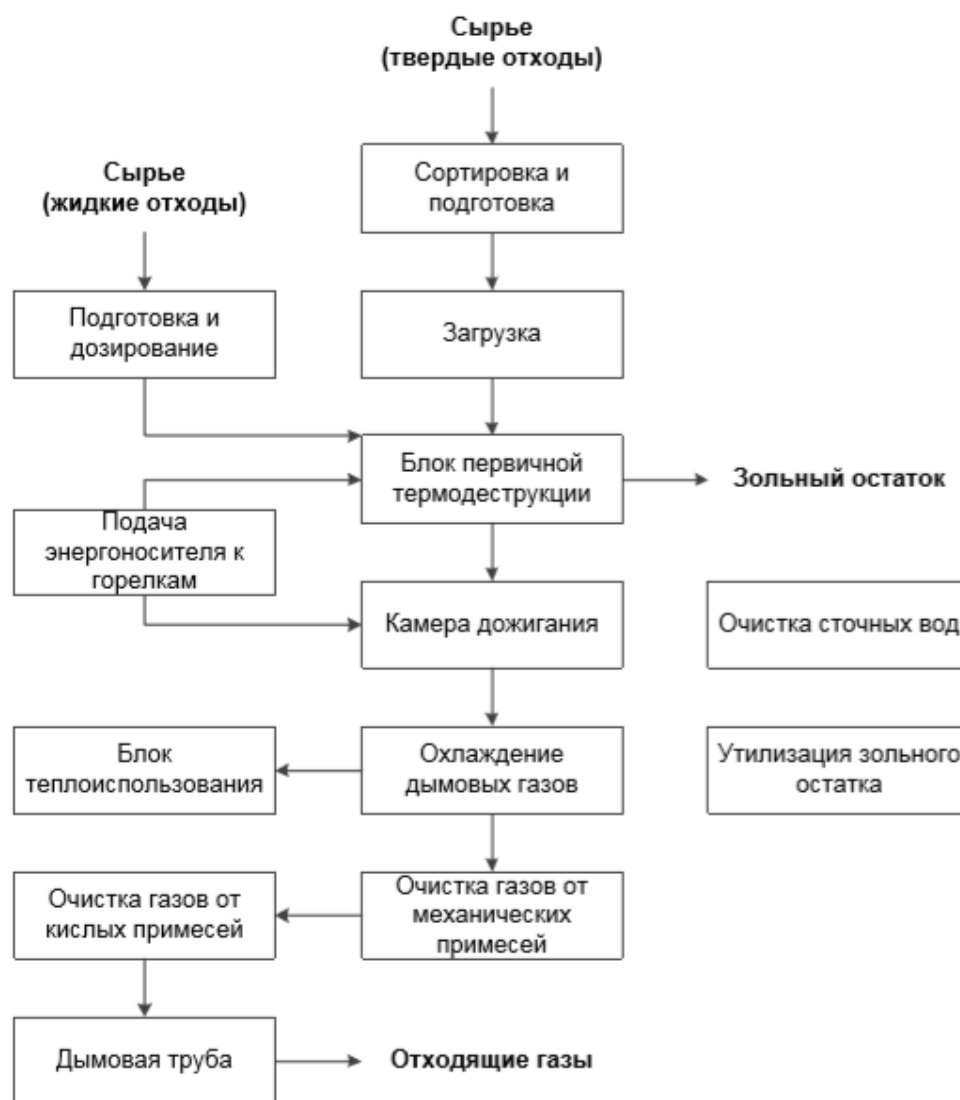


Рисунок 5 - Общая схема сжигания отходов

Таблица 16 - Характеристики разновидностей термического метода утилизации и переработки нефтесодержащих отходов

Разновидности метода	Основные преимущества	Ограничения в использовании
1.1 Сжигание в открытых топках	«Не требуется больших затрат»	«Неполное сгорание нефтепродуктов. Высокая опасность загрязнения воздушного бассейна»
1.2 Сжигание в печах различного типа и конструкции	«Применяется для многих видов отходов. Объем образующейся золы в 10 раз меньше исходного продукта. Высокая эффективность обезвреживания. Печи кипящего слоя широко используют для отходов, содержащих	«Большие затраты по очистке и нейтрализации дымовых газов. Наличие вращающихся элементов в зоне высоких температур. Высокие капитальные и эксплуатационные затраты».

Продолжение таблицы 16

Разновидности метода	Основные преимущества	Ограничения в использовании
	<p>не более 20% твердых примесей. При содержании в исходном шламе 67-83% воды, 8-12% нефтепродуктов, 6-15% минеральных веществ, образуется зола, содержащая: 23,51% SiO₂, 0,2% CuO, 0,59% ZnO, 1,22% Al₂O₃, 44,8% Fe₂O₃, 16,75% CaO, 1,73% MgO, 1,2% Na₂O, 4,66% P₂O₅, 0,25% H₂O. Золу от сжигания шлама транспортируют в отвал. При сжигании шламов, содержащих до 70% твердых примесей, распространение получили вращающиеся печи барабанного типа. Производительность установки составляет 1,3-3,0 т/ч нефтяных шламов, что в 2-4 раза превышает производительность установки с печью кипящего слоя. Простота обслуживания, устойчивость работы вне зависимости от качества и количества поступающего нефтешлама.»</p>	
1.3 Сушка в сушилках различных конструкций	<p>«Уменьшение объема в 2-3 раза. Сохранение ценных компонентов. Возможность комбинирования с другими процессами</p>	«Большие расходы тепла»
1.4 Пиролиз: низкотемпературный пиролиз (450-550 °С), среднетемпературный (до 800 °С) и высокотемпературный (900-1050 °С)	<p>Высокая степень разложения. Возможность использования продуктов разложения Целесообразно использовать при утилизации твердых нефтяных шламов с малым содержанием воды (менее 3%) Применение катализаторов в процессе пиролиза позволяет увеличивать выход и качество ценных продуктов, а также снижать реакционную температуру процесса»</p>	«Высокие материальные и энергетические затраты»

Продолжение таблицы 16

Разновидности метода	Основные преимущества	Ограничения в использовании
1.5. Газификация	«Меньшее количество вредных выбросов по сравнению с методом сжигания; Возможность использования синтез-газа и получаемой смолы в качестве топлива»	«После процесса остается зола, которая может содержать вредные вещества и требует специального захоронения. Достаточно дорогие установки, требуется высокий уровень соблюдения техники безопасности»

1.3 Анализ технологий на основе термических методов переработки нефтешламов

«Для утилизации, обезвреживания или переработки нефтешламов, применяет различные способы:

- Если нефтешлам находится в смешанном виде и есть возможность получения из него товарной продукции, то его переработка происходит с помощью мобильной модульной установки с получением товарной нефти и искусственного почвогрунта.

- Утилизация термическим способом нефтешлама производится на различных установках, предназначена для утилизации нефтезагрязненного мусора, древесных отходов и небольшого количества нефтешлама» [20].

«При выборе технологии принимается во внимание её финансовая доступность, а также целесообразность для потребителя. Для определенной отрасли промышленности необходимая технология может быть внедрена, учитывая, как экономически, так и технически доступные условия. Важным аспектом при утилизации отходов в нефтехимических предприятия является комплексная защита окружающей среды, т.е. при применении технологии обезвреживания отходов не должно происходить еще большего загрязнения» [20].

«Приоритетным направлением при обращении с отходами является их использование в качестве вторичных материальных ресурсов. Это позволяет не только снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, но и обеспечить более рациональное использование природных ресурсов» [20].

«Существующие технологии переработки нефтешламов могут подразделяться на следующие группы:

- технологии, ориентированные на извлечение углеводородов, содержащихся в нефтешламах, с целью их использования по прямому назначению (наиболее распространенные технологии - на основе центрифуг);

- технологии, ориентированные на получение энергоресурсов за счет трансформации углеводородов в виде электроэнергии, пара или тепла (плазменная газификация, низко- и высокотемпературный пиролиз);

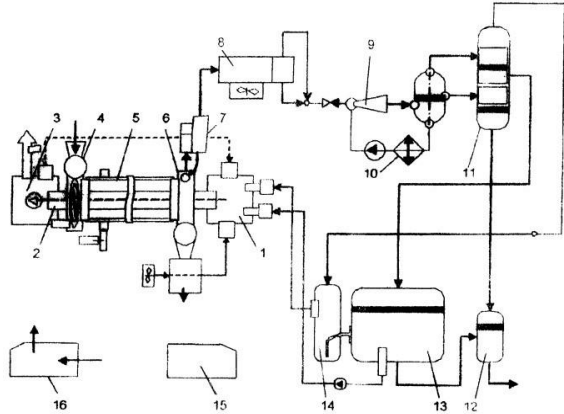
- технологии, имеющие целью очистку шламов и грунтов посредством разложения находящихся в них углеводородов на безвредные компоненты или связывания углеводородов с образованием безвредных композитов (метод биоремедиации, метод инактивации при использовании негашеной извести)» [20].

«Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что использование термических методов для обезвреживания шлама может быть осложнено высокой обводненностью нефтяного шлама; высоким содержанием в шламах механических примесей (до 65%); сложностью извлечения шламов из шламонакопителей и транспортировкой к шламосжигающей установке; сложностью осуществления качественного распыла в топке шламосжигательной установки, обусловленная непостоянством его механико-физико-химического состава, высокой вязкостью, близкими значениями плотностей фаз» [23].

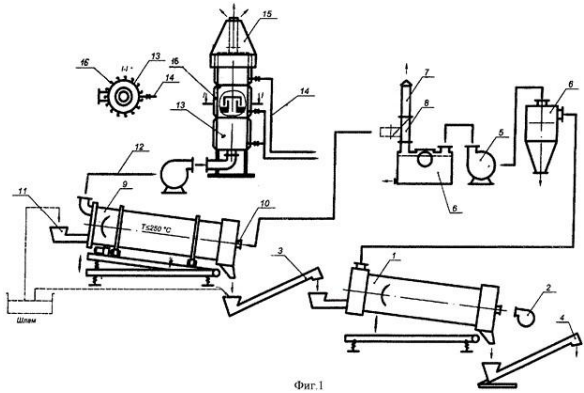
Анализ способов утилизации нефтешламов с указанием преимуществ их использования представлен в таблице 18. Патентный поиск осуществлялся по открытой базе данных Федерального института промышленной собственности, которая является основной базой в Российской Федерации.

Анализ технологий на основе термических методов переработки нефтешламов и их преимущества использования представлен в таблице 17 [55, 58, 59].

Таблица 17 – Способы утилизации нефтешламов на основе термических методов

Название патента	Описание патента	Преимущества применения
<p data-bbox="163 373 696 440">Способ переработки нефтяного шлама [2]</p> 	<p data-bbox="1025 331 1214 363" style="text-align: center;">СЖИГАНИЕ</p> <p data-bbox="759 373 1628 1144">Способ переработки нефтяного шлама включает предварительное отделение из шлама свободной воды и последующую термообработку полученного шлама во вращающейся печи. Шлам с содержанием 81 мас.% минеральных веществ, 18 мас.% углеводородов и 1 мас.% воды, с расходом 1,3-1,7 м³/ч подают в печь и прогревают до температуры на выходе печи 380-400°С при давлении парогазовой смеси 70-80 кПа, при этом регулируют скорость перемещения обрабатываемого шлама во вращающемся барабане печи вдоль трубной решетки основного нагревательного герметичного теплопровода. Выделяющиеся из шлама в результате анаэробной термической десорбции органические продукты разделяют на дисперсную фазу кека и парогазовую смесь, которую направляют в блок кондиционирования, а шлам из печи подают в гравитационную осадительную камеру, на компримацию и сепарацию, при этом в качестве продуктов переработки нефтяного шлама получают сухой кек, углеводородную жидкость, углеводородный газ и подтоварную воду. Технический эффект - переработка нефтяных отходов с получением товарной продукции.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="1650 373 2051 517">- Практическое снижение гибели плодородных земель, наряду с разработкой новых приемов переработки шлама. <li data-bbox="1650 523 2074 735">- Экономическая целесообразность соотносится к добыче из шлама 81% минералов, 18% углеводородов и 1% массовой доли воды.

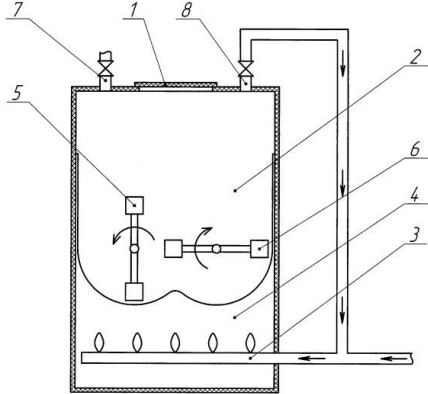
Продолжение таблицы 17

Название патента	Описание патента	Преимущества применения
<p data-bbox="163 376 703 443">Установка по переработке нефтешлама [3]</p>  <p data-bbox="454 821 488 837">Фиг. 1</p>	<p data-bbox="757 376 1590 555">Предложено пропускать горячие газы горелки через нефтешлам во вращающемся барабане для выпаривания нефтепродуктов. Пары последних горят, поднимая температуру в барабане, а негорючие минеральные компоненты высыпаются через узел загрузки.</p> <p data-bbox="757 560 1590 1070">Установка состоит из технологически связанных двух вращающихся с регулируемым углом наклона барабанов: испарителя и термодесорбера, в один из которых - испаритель - подается нефтешлам, а в другой - термодесорбер с горелкой и блоком очистки газа, подается продукт переработки нефтешлама - обедненный нефтешлам из испарителя. Горячие газы термодесорбера продуктов горения горелки и продуктов дожига-горения остатков нефтепродукта обедненного нефтешлама поступают в испаритель, там происходит разогрев, испарение и отсос нефтепродуктов во фракционный блок с секционными конденсатосборниками и фракционными тарелками. На корпусе блока имеются ребра воздушного охлаждения и эжекторная насадка.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="1612 376 2089 959">- Позволяет повысить эффективность работы установки за счет более эффективного выпаривания нефтепродуктов пронизывающими горячими газами горелки многократно просыпаемого в наклонном вращающемся барабане термодесорбера обедненного нефтешлама и дальнейшего сгорания этих нефтепродуктов, за счет оптимальной нагрузки испарителя и термодесорбера путем синхронного регулирования углов наклона вращающихся барабанов <li data-bbox="1612 963 2089 1329">- Позволяет снизить объемы вредных выбросов паров нефтепродуктов и газа в атмосферу за счет более интенсивного охлаждения и полной конденсации нефтепродуктов во фракционном блоке оснащенном ребрами воздушного охлаждения и эжекторной насадкой на корпусе.

Продолжение таблицы 17

Название патента	Описание патента	Преимущества применения
ПИРОЛИЗ		
<p>Способ комплексной утилизации нефтесодержащих отходов случайного состава и установка для его осуществления [51]</p>	<p>Способ комплексной утилизации нефтесодержащих отходов случайного состава с получением энергоносителей широкого ассортимента. Включает низкотемпературный пиролиз с источником обогрева, перед пиролизом нефтесодержащие отходы случайного состава сортируют при накоплении, механически смешивают в установленном соотношении и термически гомогенизируют с выпариванием влаги топочными газами при температуре 100-130°С. В процессе пиролиза пиролизный газ направляют в блок конденсации для отделения легких фракций углеводородов от тяжелых, при этом легкие фракции направляются на ректификационную колонну с получением бензина, керосина и дизельного топлива, тяжелые фракции с кубовым остатком из блока конденсации подаются в блок для предварительного активирования методом окислительного крекинга в диапазоне температур 250-350°С продувкой воздухом в соотношении 1:(300-500). После пиролиза твердый продукт пиролиза перемещают в генератор водяного газа, отходящие горючие газы из конденсационной колонны направляют в генератор водяного газа, при этом отходящие горючие газы обогащают перегретым паром и в среде твердого продукта пиролиза переводят в газообразный энергоноситель - водяной газ. Технический результат - повышение энерго-эффективности комплексной утилизации нефтесодержащих отходов (НСО) случайного состава с дополнительным получением энергоносителей широкого ассортимента, строительных материалов.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Применение позволяет комплексно утилизировать нефтесодержащие отходы случайного состава, превратив их в дополнительные энергоносители и строительные материалы, не причиняя вреда окружающей среде и высвобождая используемые для хранения нефтепроводов производственные площади. - Остаточные механические примеси с минимальным содержанием углеводородов (5-7%) используют для дорожного покрытия. - Способ является безотходным.

Продолжение таблицы 17

Название патента	Описание патента	Преимущества применения
<p data-bbox="163 347 705 416">Способ переработки нефтесодержащих отходов (шламов) [42]</p> <div data-bbox="230 469 656 935" style="text-align: center;"> <p data-bbox="443 475 656 512">Способ переработки нефтесодержащих отходов (шламов)</p>  </div>	<p data-bbox="757 347 1590 1267">Способ переработки нефтесодержащих отходов (шламов), состоящий из вспомогательного процесса в виде измельчения шлама с удалением крупных неорганических включений и несвязанной воды и основного технологического процесса, заключающегося в термической обработке шлама, отличающийся тем, что основной технологический процесс проводят в три последовательных этапа, а именно, предварительного подогрева наполнителя (щебня и гравия), смешения его со шламом, нагрева смеси шлама с наполнителем до необходимой для низкотемпературного пиролиза температуры в одном и том же подогреваемом в течение всего основного процесса реакторе с разделением перемешиваемых сред на каждом этапе на два частично перекрывающихся друг друга встречных потока с реверсивным режимом движения, причем первые два этапа основного технологического процесса и начало третьего, во время которого завершается полное обезвоживание смеси, реализуют в реакторе при атмосферном давлении, а с момента начала самого пиролиза в реакторе поддерживают расчетное избыточное давление с подачей газообразных продуктов пиролиза, как дополнительного топлива, в топку для нагрева смеси шлама с наполнителем через теплопередающую герметичную перегородку между топкой и реактором.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="1612 347 2060 676">- Положительный эффект в виде уменьшения энергозатрат достигается за счет осуществления всех этапов в одном устройстве - реакторе - то есть без теплопотерь, а также проведение собственно пиролиза при избыточном самосоздающемся давлении; <li data-bbox="1612 683 2060 970">- Повышение производительности достигается за счет интенсификации перемешивания на всех этапах созданием двух встречных частично перекрывающихся друг друга потоков; <li data-bbox="1612 976 2060 1414">- Увеличение глубины переработки достигается за счет качественного смешения шлама с наполнителем и минимизации образования кокса, так как любой элементарный объем смеси лишь кратковременно контактирует с теплопередающей перегородкой благодаря соответствующей траектории его движения, а температура

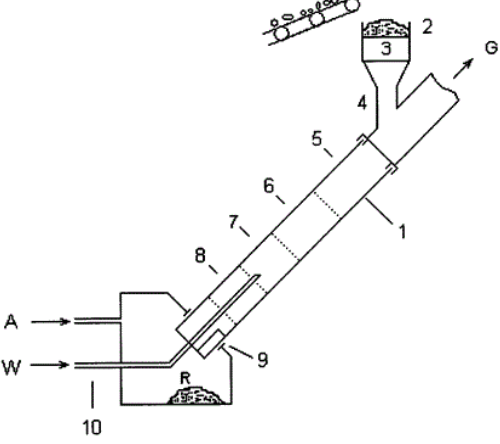
Продолжение таблицы 177

Название патента	Описание патента	Преимущества применения
		<p>всего объема при этом обеспечивается в оптимальном для данного фракционного состава шлама интервале значений за счет подогрева его топкой через перегородку.</p> <p>- Предлагаемый способ может быть реализован для переработки нефтяного шлама любого происхождения и объема, любого массового содержания механических примесей и воды, в установках стационарного и мобильного исполнения.</p>
СУШКА		
<p>Способ утилизации отходов бурения [27]</p>	<p>Способ обработки нефтешламов заключается в том, что отходы бурения смешиваются с нефтешламом, смесь гранулируется прессом, и гранулы обжигаются во вращающейся печи при температуре 1150°С с получением строительных керамических гранул.</p> <p>Технический результат - удешевление способа утилизации отходов бурения и получение строительного материала.</p> <p>Количество нефтешлама, подаваемого в буровые отходы, составляет 2-8% от их массы, при этом утилизируют нефтяной шлам, представляющий собой продукт процесса зачистки танков и прочих емкостей хранения от нефтепродуктов. Он добавляется к отходам бурения с целью повысить вспучиваемость гранул при термической обработке. Этот</p>	<p>- способ позволяет одновременно утилизировать два отхода: собственно, отходы бурения и отходы зачистки резервуаров и танков нефтеналивных судов;</p> <p>- отпадает необходимость обессоливания буровых отходов (из-за сплавления содержащихся в отходах бурения солей и их необратимых изменений в кристаллической структуре</p>

Продолжение таблицы 17

Название патента	Описание патента	Преимущества применения
	<p>эффект достигается за счет органических веществ, входящих в нефтяной шлам.</p>	<p>при термической обработке); - отпадает необходимость проведения предварительного разделения отходов бурения на жидкую и твердую фракции; - отпадает необходимость использования какого-либо дополнительного сырья (например, суглинок).</p>
ГАЗИФИКАЦИЯ		
<p>Способ переработки конденсированного топлива и устройство для его осуществления [18]</p>	<p>Способ переработки конденсированного органического топлива путем газификации в плотном слое, включает загрузку топлива в реактор, подачу в реактор газифицирующего агента, содержащего кислород, со стороны реактора, где происходит накопление твердых продуктов переработки, вывод твердых продуктов переработки из реактора, вывод из реактора продуктов сушки, пиролиза и горения в виде продукт-газа. Температура твердых продуктов переработки превышает 400°С. Процесс проводят во вращающемся вокруг</p>	<p>Значительные преимущества обеспечивает газификация конденсированных горючих в плотном слое, которая дает возможность использовать низкокалорийные топлива с высоким КПД теплового процесса (до 95%), обеспечивая экологическую чистоту газовых выбросов.</p>

Продолжение таблицы 17

Название патента	Описание патента	Преимущества применения
	<p>своей оси реакторе, расположенном под углом к горизонту в пределах от 22 до 65 градусов. Охарактеризовано устройство для реализации данного способа. Технический результат: повышение эффективности переработки горючих, в том числе мелкодисперсных и склонных к спеканию, с получением горючих газов, которые могут быть использованы как топливо.</p> <p>Изобретение относится к методам переработки конденсированных топлив, в том числе твердых горючих отходов, путем пиролиза и газификации горючих составляющих топлива в плотном слое и получения продуктов пиролиза и горючего газа с последующим получением тепловой энергии.</p>	
<p>Реактор для переработки органических отходов и нефтешламов [26]</p>	<p>Реактор для переработки органических отходов и нефтешламов содержит узел загрузки отходов, камеру газификации, узел фильтрации со слоем абсорбента, теплообменник. В него введены лазер импульсного типа, ресивер и мембранный кислородный генератор, в узле загрузки отходов выполнен экструдер с камерой прессования, между узлом фильтрации и ресивером установлен шнековый конвейер, ресивер соединен с помощью отверстий с узлом фильтрации и теплообменником, в еще одном его отверстии установлена оптическая линза. Дно ресивера соединено посредством щелевого паз с камерой газификации, заполненной щелочным электролитом. Лазер, оптическая линза и соединяющий ресивер с камерой газификации щелевой паз расположены так, что лазерный луч распространяется до уровня щелочного электролита в камере газификации.</p>	<p>- Основным продуктом в результате переработки или органических отходов, или нефтешламов, или органических отходов и нефтешламов является метан, пригодный для использования в качестве топлива.</p>

Продолжение таблицы 17

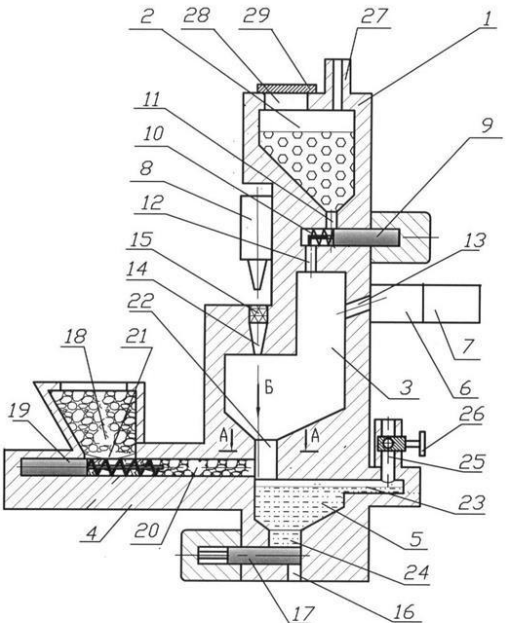
Название патента	Описание патента	Преимущества применения
 <p>Фиг.1</p>	<p>Выход теплообменника соединен с входом мембранного кислородного генератора. В узле фильтрации слой абсорбента выполнен в виде молотой смеси солей с негашеной известью. Технический результат - понижение требований к влажности органических отходов и нефтешламов, повышение эффективности и экологичности процесса переработки отходов и нефтешламов.</p> <p>Техническим результатом изобретения является понижение требований к влажности органических отходов и нефтешламов, повышение эффективности и экологичности процесса переработки отходов и нефтешламов.</p>	

Таблица 18 - Характеристики технологий на основе термических методов переработки нефтешламов

Наименование установки, технологии обезвреживания отходов	Процесс утилизации	Производительность	На входе	На выходе	Преимущества применения
Мини-завод Шаха «Потрам-Нефтешламы-Легкая нефть»	Низкотемпературный пиролиз	50-100 т/сут	Тяжелые нефтешламы и природные битумные месторождения	Легкая нефть содержит в своем составе до 80% дизельных фракций	-
Установка термической деструкции УТД-2	Низкотемпературный пиролиз, без доступа кислорода в реакторе	800– 1500 кг/час	Нефтешламы – около 20%, вода – около 30% и грунт – около 50%	<ul style="list-style-type: none"> - Пиролизное топливо, - пиролизный газ, песок - чистый грунт с содержанием остаточных нефтепродуктов в отходах бурения – менее 1%; - крекинг газ, использованный в виде топлива для работы установки; - жидкое котельное топливо 	<ul style="list-style-type: none"> - одновременная подача жидкого и сухого сырья; - высокая производительность установки непрерывного цикла (до 1500 кг в час по сырью); - герметичность установки, включая систему выгрузки твёрдого остатка, как следствие, её воздействие на окружающую среду минимально; - возможность транспортировки на дальние расстояния.

Продолжение таблицы 18

№ п/п	Наименование установки, технологии обезвреживания отходов	Процесс утилизации	Производительность	На входе	На выходе	Преимущества применения
1.	Установка пиролиза FORTAN-2	Пиролиз	м3/сутки 5,2...10,4	-	Нефтешламы (массовый выход от содержания нефти): - Жидкое печное топливо – 75-80% - Полукокс – 10-15% - Газ – 10-15% - Остаток – грунт без содержания нефтепродуктов, вода (зависит от исходного состава нефтешламов)	- Оборудование может работать круглосуточно
2.	Установка переработки отходов ЭКОМАШ-01/ Комплекс EcoMachineA MR-100	Пиролиз	12-36 куб м./сутки	Влажность загружаемого сырья, %, не более 30	- до 400 кг жидкой фракции - Зольный остаток при переработке отходов, 5-10 %	- Выход с получением твердого углеподобного остатка и пиролизного газа, содержащего высококипящие смолообразные вещества

Продолжение таблицы 18

№ п/п	Наименование установки, технологии обезвреживания отходов	Процесс утилизации	Производительность	На входе	На выходе	Преимущества применения
3.	Установка «Форсаж-2М»	Сжигание в камере сгорания (бочке)	180 кг/час	Содержание нефтепродуктов обязательно не должно превышать 30% (по массе).	Зола сжигания от	- В установке практически полностью сгорают отходы – остаток составляет 3–5% от исходной массы отходов (в зависимости от состава).
4.	Инсинераторная установка ИУ-80	Сжигание в печи	0,18 т/час	-	Зола сжигания от	- Результатом сжигания отходов весом 200 кг, является остаток весом около 10 кг. (5% от загрузки).
5.	Установка сжигания нефтешламов УУН 0,8	Сжигание в печи барабанного типа	0,5–2 т/час	Содержание нефти и нефтепродуктов в шламе не более 30%	- Зола от сжигания - Грунт технологически	-
6.	Инсинератор ИН 50	Сжигание в подовой печи	50– 5000 кг/час	Исключается поступление на утилизацию отходов, влажность которых превышает 35...40%.	Зола сжигания от	- Повышенная производительность, экологичность, компактность, лёгкость в управлении, а также меньшие эксплуатационные затраты
7.	Установка УЗГ-1м	Сжигание во вращающейся печи	6 т/час	Сильнозагрязненные грунты со степенью загрязнения более 3%.	Зола сжигания от	- Устройства обработки отходящих газов с блоком орошения позволяет максимально снизить выбросы вредных веществ по сравнению с утилизацией открытым сжиганием.

Продолжение таблицы 18

№ п/п	Наименование установки, технологии обезвреживания отходов	Процесс утилизации	Производительность	На входе	На выходе	Преимущества применения
8.	Печь сжигания «Вихрь» (Россия)	Сжигание жидких отходов при 800-1100 °С	1,0 т/час	влага – 60 %, твердые минеральные примеси – 15 %. Размер частиц твердых примесей, мкм - 0-2000	- Очистка от углеводородов более ПДК; - От солей тяжелых металлов не обезвреживает	- Утилизация тепла и с мокрой (реагентной и безреагентной) очисткой дымовых газов. - Сжигание горючих отходов непосредственно на месте их образования.
9.	Термодеструкционная установка Фактор-2М	Сжигание при 1100°С	200 кг/ч	- Отходы, которые имеют калорийностью до 5500 ккал/кг. - Максимальное содержание нефтепродуктов в исходной массе отходов не должно превышать 30% (по массе)	Зола от сжигания	- Утилизация непосредственно на месте проведения аварийных работ, - Полностью разлагаются сложные органические соединения, превращаясь в простейшие. - Минимум вредных загрязняющих веществ в отходящих газах. - Зола составляет, в зависимости от вида отходов, 3–5% исходной массы. - Запрещено сжигать отходы, которые содержат какие-либо легковоспламеняющиеся вещества, некоторые галогеносодержащие (фтор-, хлорсодержащие) отходы, в состав которых входят ионы различных тяжелых металлов.

Продолжение таблицы 18

№ п/п	Наименование установки, технологии обезвреживания отходов	Процесс утилизации	Производительность	На входе	На выходе	Преимущества применения
10.	Установка «Факел-1М»	Сжигание при температуре 110 °С	до 70 кг/ч	различные масло- и нефтесодержащие продукты (нефтепитывающие маты и боны, обтирочные материалы, отработанные сорбенты)	остаток в виде золы составляет, в зависимости от состава отходов, 3–5% исходной массы отходов	<ul style="list-style-type: none"> - Позволяет существенно снизить выбросы вредных веществ по сравнению с обычным открытым сжиганием. - Возможно применение непосредственно на месте проведения аварийных работ. - Высокий уровень взрывобезопасности за счет интенсивной продувки камеры сгорания.
11.	Установка газификации углеводородсодержащих отходов	Газофикация	2 т/час	<ul style="list-style-type: none"> - Нефтешламы жидкие (в том числе гудроны) - Нефтешламы пастообразные 	<ul style="list-style-type: none"> - Печное топливо - Пар - «Продукт Газ» 	<ul style="list-style-type: none"> - Зола соответствует отходу 4 классу опасности. - Контроль температуры в зоне горения за счет подачи водяного пара не позволяет образовываться оксидам азота, что подтверждается их отсутствием в отходящих газах при замерах СЭС. - Технологическая схема работы комплекса исключает возможность образования диоксинов в процессе газификации углеводородсодержащих отходов.

Согласно источникам [20] установку Инсинератор ИН 50 (сжигание в подовой печи) применяют на 175 предприятий на территории Российской Федерации, Печь УУН 0,8 (сжигание в печи барабанного типа) - ООО «Агентство Ртутная Безопасность», Краснодарский край, установку «Форсаж-2М» (сжигание в камере сгорания (бочке) - ООО «УНР-17» Владимирская обл., Инсинераторная установка ИУ-80 (Сжигание в печи) - МУП МО «НР» «Переработчик» г. Нерюнгри, Установка «Форсаж-1» Сжигание в камере сгорания (бочке) - более 10 предприятий на территории Российской Федерации, УТД-2 (Низкотемпературный пиролиз, без доступа кислорода в реакторе) - ООО НПП «Союзгазтехнология» г. Тюмень, Установка пиролиза FORTAN-2 (Низкотемпературный пиролиз в ретортной печи) - ООО «ТТ ГРУПП», Краснодарский край, Установка переработки отходов ЭКОМАШ-01/ Комплекс EcoMachine AMR-100 (Низкотемпературный пиролиз в шахтном реакторе вертикальном) – предприятия Оренбурга, Перми, Ярославля, Твери.

«Основные принципы выбора технологии обезвреживания и утилизации отходов нефтехимических предприятий заключаются в следующем:

- определение состава, количества и свойств утилизируемых отходов, факторов, влияющих на их изменения;
- выбор технологии, наносящей минимальный экологический ущерб окружающей среде, имеющей низкие капитальные затраты, позволяющей получать прибыль;
- выбор области применения отходов в качестве вторичных материальных ресурсов зависит от состава отходов, эксплуатационных технологических и санитарно-гигиенических требований к сырью и изготавливаемой продукции» [20].

1.4 Вывод по главе 1

1. Проведен анализ проблемы образования нефтешламов, размещения в шламовых амбарах и их воздействие на окружающую среду. Анализ литературных источников показал, что нефтесодержащие отходы являются одним из основных факторов загрязнения окружающей среды, что обосновывает необходимость их переработки. На 1 тонну перерабатываемой нефти приходится 7 кг нефтешламов, что приводит к большому скоплению последних в земляных амбарах нефтеперерабатывающих предприятий.

В работе проведена систематизация объектов размещения нефтешламов, в которой отражены категории специально отведенных объектов размещения нефтешламов, характеристики наиболее часто встречающихся нефтешламовых амбаров и образующихся в них поуровневых слоев.

Представлена характеристика воздействия шламовых амбаров на компоненты окружающей среды: атмосферный воздух, подземные и поверхностные воды, почвы и почвогрунты, растительный покров, животный мир, что в целом обосновывает необходимость уменьшения объемов накопления нефтешламов в шламовых амбарах.

2. Проведен анализ применения термического метода при утилизации нефтешламов. Выявлены разновидности метода, представлены их основные характеристики, преимущества и ограничения в использовании.

В результате анализа выявлено, что по сравнению в другими методами утилизации нефтесодержащих отходов термические методы имеют следующие преимущества: отсутствие дорогостоящих стадий разделения; возможность переработки сырья с высокой зольностью; отказ от использования растворителей и микроорганизмов; отсутствие отходов и продуктов, требующих утилизации.

3. На основе существующих термических методов утилизации нефтешламов проведен патентный поиск и анализ применения современных

технологий и установок, обеспечивающих необходимые условия для эффективной утилизации нефтешламов. Составлена характеристика технологий и установок, а также выявлены преимущества в их использовании.

Глава 2 Оценка эффективности использования термических методов при переработке нефтесодержащих отходов

2.1 Определение состава нефтешлама из шламового амбара

Объектами исследования являлись нефтешламы шламонакопителей АО«Самаранефтегаз». Характеристика объекта размещения нефтешламов с указанием объема нефтесодержащих отходов представлена в таблице 19.

Таблица 19 - Характеристика объекта размещения нефтешламов

Наименование объекта	Площадь амбара, м ²	Глубина, м	Объем нефтесодержащих отходов (м ³)	Возраст (ориентировочно)
Нефтешламовый амбар № 7	4520	3	13 500	1970
Нефтешламовый амбар № 10	5900	4	23 600	1968

Применяя методы хромато-масс-спектрометрии, хроматографии и спектрометрии были проведены лабораторные исследования определения состава и структуры загрязнений в нефтешламах.

Атомно-абсорбционный метод в соответствии с ПНДФ 16.3.24 [42] применили для определения количества металлов, содержащихся в шламах.

Для записи ИК спектров проб применяли прибор «ФСМ-1601» [6].

Хроматограммы и масс-спектры получены на газовом хроматографе «Shimadzu» с хроматомасс-спектрометрическим детектором.

Определение влажности производили в соответствии с ГОСТ-2477-2014 [12] как отношение массы воды, удаленной из шлама высушиванием до постоянной массы, к массе влажного шлама.

Методика приготовления проб. Пробу шлама массой 100,41г. предварительно выпарили на водяной бане, поместили в бюкс. Бюкс поместили в нагретый сушильный шкаф и высушивали при температуре 105°С в течение 5 часов. Охладили до комнатной температуры в эксикаторе в

течение 30 минут, взвесили с точностью до второго десятичного знака (масса 91,85 г).

Снова поместили бюкс в сушильный шкаф с температурой 105°C на 30 минут, после охладили в эксикаторе 30 минут и взвесили (масса 91,78 г.). Из-за большой разницы в массе (более 0,02 г) повторили этот пункт. Поместили бюкс в сушильный шкаф с температурой 105°C на 30 минут, после охладили в эксикаторе 30 минут и взвесили (масса 91,76 г.).

За результат приняли наименьшую массу. Вычислили влажность по формуле (1, 1.1):

$$W=(m_1-m_2)/m_1 \cdot 100\% \quad (1)$$

$$W=(100.41-91.76)/100.41 \cdot 100\%=8.61\% \quad (1.1)$$

где m_1 - масса влажной пробы, (разность масс бюкса с влажным осадком и пустого бюкса), г;

m_2 - масса пробы, высушенной при 105°C, (разность масс бюкса с высушенной пробой и бюкса стаканчика), г.

Определение массовой концентрации хлорид-ионов проводили в соответствии с ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02 [35]. Методика предназначена для измерения массовой концентрации хлоридов в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле очистных сооружений, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов меркурометрическим методом.

Массовую концентрацию хлорид-ионов вычислили по формуле (2, 2.1):

$$K = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 \cdot c_1 \cdot V} \quad (2)$$

$$K = 100410 / (35,5 \cdot 0,1 \cdot 100,41) = 2,82 \text{ г.} \quad (2.1)$$

где m_1 -масса навески, г;

M_1 -молярная масса хлора (35,5 г/моль);

c_1 -заданная молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм³;

V - объем исходной пробы, см³.

Для определения механических примесей в нефтешламах использовали ГОСТ 6370-83 [10]. Стандарт распространяется на нефть, жидкие нефтепродукты и присадки и устанавливает метод определения механических примесей.

Сущность метода заключается в фильтровании испытуемых продуктов с предварительным растворением медленно фильтрующихся продуктов в бензине или толуоле, промывании осадка на фильтре растворителем с последующим высушиванием и взвешиванием.

Методика приготовления проб. Для проведения исследования в стакан поместили подготовленную пробу шлама, массой 50,4 г. и разбавили подогретым растворителем (толуолом), объемом 250 мл. Содержимое стакана фильтровали через бумажный фильтр. Фильтр высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C 45 минут. Затем закрыли крышкой и охлаждали в течение 30 минут. После взвесили на аналитических весах.

Повторные высушивания фильтра так же, как и последующие охлаждения, проводили в течение 30 минут.

Для расчета массовой доли механических примесей использовали формулу (3, 3.1):

$$X = \frac{m^1 - m^2}{m^3} \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$X = 73,2940 - 52,75 / 50,42 \cdot 100\% = 40,75\% \quad (3.1)$$

где m_1 -масса стаканчика для взвешивания с бумажным фильтром и механическими примесями, г;

m_2 -масса стаканчика для взвешивания с чистым подготовленным бумажным фильтром, г;

m_3 - масса пробы, г.

Определение массовой доли нефтепродуктов по методике ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10 [34] основано на их экстракции из образца воздушно-сухой пробы хлороформом, отделении от полярных соединений методом

колоночной хроматографии после замены растворителя на гексан и количественном определении гравиметрическим методом [34].

Методика приготовления проб. Взяли 2 навески массой $m_1=5,05\text{г}$ и $m_2=5,05\text{г}$. Навески поместили в колбы вместимостью 150 см^3 , смочили хлороформом. Затем 3 раза провели экстракцию путем добавления 10 см^3 хлороформа до получения экстракта без цвета. Время проведения каждой экстракции 5-10 минут. Экстракты отфильтровали через фильтр «красная лента». Остаток в колбе промыли 5 см^3 хлороформа. Хлороформный экстракт выпаривали. Оставшийся в стаканчике после испарения хлороформа осадок растворили $5-10\text{ см}^3$ гексана. Полученный раствор пропустили через хроматографическую колонку для избавления от полярных соединений. Прошедший раствор собрали в стаканчик. Гексан испарили при комнатной температуре. После испарения стаканчик взвесили.

Содержание нефтепродуктов определили по формуле (4, 4.1).

$$X_1=1,8989/5,05\cdot 100\%=37,6\%, \quad (4)$$

$$X_2=1,8884/5,00\cdot 100\%=37,8\% \quad (4.1)$$

Для проведения биотестирования использовали 2 тест-объекта. В первом случае Дафнии ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 ; Т 16.1:2:2.3:3.9-06 [38].

Взяли навеску пробы шлама массой $100,14\text{ г}$. Добавили 400 см^3 горячей дистиллированной воды. Перемешали до однородности состава. Раствор профильтровали через фильтр «белая лента». рН получившейся водной вытяжки =7,9.

Подготовленную к биотестированию вытяжку в объеме 100 см^3 перенесли в стеклянный стакан емкостью $100-200\text{ см}^3$. В четыре аналогичных стакана добавили по 180 см^3 культивационной воды. После этого из них перенесли 20 см^3 водного экстракта. Наряду с разбавленной тестируемой водой в отдельные стаканы внесли 180 см^3 исходной вытяжки для тестирования и 180 см^3 контрольной (культивационной) воды. Получили 6 следующих вариантов тестируемых проб объемом 180 см^3 каждая, включая контрольную пробу:

1. Исходная (не разбавленная) водная вытяжка, 100%;
2. Вытяжка, разбавленная в 10 раз, 10%;
3. Вытяжка, разбавленная в 100 раз, 1%;
4. Вытяжка, разбавленная в 1000 раз, 0,1%;
5. Вытяжка, разбавленная в 10000 раз, 0,01%;
6. Контрольная вода.

Во флаконы поместили по 50 см³ исследуемой воды. В них же поместили по десять дафний в возрасте 6 - 24 ч. Учет смертности дафний в опыте и контроле проводили спустя 24 часа и 48 часов и результат приведен в таблице 20.

При определении острой токсичности нефтешлама устанавливали:

- среднюю летальную кратность разбавления вод, водных вытяжек, вызывающую гибель 50% тест-объектов за 48-часовую экспозицию (ЛКР₅₀₋₄₈);

- безвредную кратность разбавления вод, водных вытяжек, вызывающую гибель не более 10% тест-объектов за 48-часовую экспозицию (БКР₁₀₋₄₈).

Гибель тест-объектов в зависимости от кратности разбавления вод представлена в таблице 20.

Таблица 20 – Учет смертности дафний

Концентрация	Кол-во дафний изначально	24 часа эксперимента	48 часов эксперимента
0%	10	10	8
	10	10	10
	10	10	8
0,01%	10	10	7
	10	10	8
	10	9	7
0,1%	10	9	7
	10	9	8
	10	9	6
1%	10	7	6
	10	7	6
	10	6	4

Продолжение таблицы 20

Концентрация	Кол-во дафний изначально	24 часа эксперимента	48 часов эксперимента
10%	10	8	6
	10	7	6
	10	8	7
100%	10	4	0
	10	5	0
	10	5	0

Для определения острой токсичности рассчитали процент погибших в тестируемой воде дафний (A,%) по сравнению с контролем по формуле (5, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6):

$$A = x_k \cdot X_T / x_k \cdot 100\%, \quad (5)$$

где x_k - количество выживших дафний в контроле (среднее значение из трех параллельных определений);

X_T - количество выживших дафний в тестируемой воде (среднее значение из трех параллельных определений).

$$A_1 = \frac{10-8}{10} \cdot 100\% = 20\%, \quad (5.1)$$

$$A_2 = \frac{10-7}{10} \cdot 100\% = 30\%, \quad (5.2)$$

$$A_3 = \frac{10-6}{10} \cdot 100\% = 40\%, \quad (5.3)$$

$$A_4 = 10-5/10 \cdot 100\% = 50\% - \text{ЛКР-летальная кратность разбавления}, \quad (5.4)$$

$$A_5 = \frac{10-0}{10} \cdot 100\% = 100\%. \quad (5.5)$$

Величину БКР₁₀₋₄₈ рассчитали по формуле (6, 6.1):

$$\text{БКР}_{10-48} = 10^{\frac{(\lg P_6 - \lg P_m) \cdot (A_m - 0,1)}{A_m - A_6}} + \lg m \quad (6)$$

где P_6 - величина разбавления (наибольшая), при которой процент погибших дафний в тестируемой воде был ниже 50%;

P_m - величина разбавления (наименьшая), при которой процент погибших дафний в тестируемой воде был выше 50%;

A_m и A_6 - величины A , соответствующие этим разбавлениям, выраженных в долях единицы.

$$BKP_{10-48} = \frac{(\lg 10\ 000 - \lg 1000) \cdot (0,3 - 0,1)}{0,3 - 0,2} + \lg 1000 = 10^5 = 100\ 000 \text{ раз} \quad (6.1)$$

Отсюда следует, что концентрация пробы является безвредной для дафний.

Во втором случае использовали тест-объект Хлорелла ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 ; Т 16.1:2:2.3:3.7-04 [37].

Разбавления приготовили аналогично предыдущего опыта.

Перед биотестированием культуру водоросли выращенную на 50%-ной среде Тамия фильтровали и разбавили до оптической плотности 0,125 +/- 0,005 50%-ной средой Тамия. Тест-культуру водоросли внесли по 2 мл в 6 стаканов с 48 мл контрольной и тестируемых проб воды.

Содержание тест-культуры водоросли в зависимости от кратности разбавления вод представлено в таблице 21.

Таблица 21 – Содержание тест-культуры водоросли

Концентрация	Плотность
0%	0,136
	0,141
	0,156
	0,162
0,01%	0,159
	0,151
	0,146
	0,142
0,1 %	0,130
	0,168
	0,137
	0,151
1 %	0,120
	0,115
	0,125
	0,108
10 %	0,096
	0,146
	0,124

Продолжение таблицы 21

Концентрация	Плотность
	0,094
	0,056
100 %	0,035
	0,055
	0,055

Рассчитали относительную разницу средней величины оптической плотности для каждого разведения по сравнению с контролем по формуле (7, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5):

$$I = \frac{D_k - D_0}{D_k} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где D_k , D_0 - среднее значение оптической плотности в контроле плотности в контроле и в опыте, соответственно.

$$I_1 = \frac{0,1488 - 0,148}{0,1488} \cdot 100\% = 0,54\%, \quad (7.1)$$

$$I_2 = \frac{0,1488 - 0,1465}{0,1488} \cdot 100\% = 1,55\%, \quad (7.2)$$

$$I_3 = \frac{0,1488 - 0,1170}{0,1488} \cdot 100\% = 21,37\%, \quad (7.3)$$

$$I_4 = \frac{0,1488 - 0,1150}{0,1488} \cdot 100\% = 22,72\%, \quad (7.4)$$

$$I_5 = \frac{0,1488 - 0,0503}{0,1488} \cdot 100\% = 66,2\%. \quad (7.5)$$

Величину токсичной кратности разбавления рассчитали по формуле (8, 8.1):

$$TKP = 10 \cdot (\lg P_0 - \lg P_M) \cdot (I_M - 0,2) / (I_M - I_0) + \lg P_M, \quad (8)$$

$$TKP = 10^{\frac{(\lg 1000 - \lg 100) \cdot (0,21 - 0,2)}{0,21 - 0,155} + \lg 100} = 10^{2,18} = 151,36 \text{ раз} \quad (8.1)$$

Выделение и определение ароматических углеводов осуществлялось с применением серной кислоты.

При переботке углеводородной смеси серной кислотой в отсутствии непредельных углеводов реагируют только углеводороды

ароматического ряда с образованием только моносulьоновых кислот ароматического ряда. Полисульфоновые кислоты при этом не образуются.

Определение содержания ароматических углеводородов весовым методом проводили в соответствии с ГОС 6994-74 [11].

Методика приготовления проб. В делительную воронку наливают 5,86 г испытуемого нефтешлама. После чего воронку взвесили и вычислили навеску нефтепродукта. Налили 15 мл серной кислоты (98%-я) и содержимое воронки взбалтывали в течении 30 мин..

Делительную воронку оставляли в покое на 1 ч, после чего тщательно отделили нижний слой. Верхний слой от испытуемого нефтепродукта удаляли при помощи фильтровальной бумаги. Делительную воронку с оставшимся нефтепродуктом взвесили и вычислили вес нефтепродукта после обработки серной кислотой. Пробку делительной воронки и внутреннюю поверхность воронки промыли, собирая промывание воды в коническую колбу.

Содержание колбы титровали в присутствии нескольких капель раствора фенолфталеина 0,5Н раствором едкого натра до появления слаборозового окрашивания. Количество серной кислоты, оставшееся на стенках делительной воронки в граммах вычислили по формуле (9, 9.1):

$$C_n = \frac{V \cdot 0,0245 \cdot 100}{98,5} = 0,0249V, \quad (9)$$

где V – объем раствора едкого натра (в перерасчете на точно 0,5 Н раствора), израсходованное на титрование, в мл;

0,02452 – количество серной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,5 Н раствора едкого натра, в г.

$$C_n = 0,0249 \cdot 261 = 6,5 \text{ г} \quad (9.1)$$

Содержание в испытуемом нефтепродукте ароматических углеводородов в весовых процентах (А) вычислили по формуле (10, 10.1):

$$A = C_1 - (C_2 - C_n), \quad (10)$$

где C₁ – вес испытуемого нефтепродукта до обработки серной кислотой, в

г.

C_2 – вес испытуемого нефтепродукта после обработки серной кислотой,

в г.

$$A=5,86-(15,55-20,86)=11,17\text{г.} \quad (10.1)$$

Для проведения исследования по определению содержания нефтепродуктов в пробе использовали метод инфракрасной спектроскопии [62]. Методика выполнения измерений позволяет определить валовое содержание нефтепродуктов в пробах в диапазоне от 25 до 950 мин^{-1} .

Для проведения исследования провели экстракцию нефтешлама органическим растворителем (CCl_4) при комнатной температуре. На ИК-спектрометре определяем по оптической плотности концентрацию углеводородов в пробе [63].

Методика приготовления проб. Навеску массой 10 г помещаем в ступку, тщательно перемешали и поместили в колбу с притертой пробкой.

Пробу залили 25 мл CCl_4 и поместили в лабораторный встряхиватель с частотой вращения 700 в мин в течение 6 ч. После встряхивания в пробу добавили 1 г оксида алюминия и фильтровали через фильтр «белая лента».

«О наличии различных изомеров углеводородов в нефтешламах шламонакопителей свидетельствует ИК спектр в четыреххлористом углероде, представленный на рисунке 6. Полосы в области при 3024 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям метильной группы CH_3 , при 2924 см^{-1} - симметричным валентным колебаниям CH_2 группы, 2860 см^{-1} ассиметричным валентным колебаниям CH_2 группы» [53].

Для определения состава органической части нефтешлама проводилось хромата-масс-спектрометрическое исследование экстракта нефтешламов. «При хроматографировании на колонке при ступенчатом температурном режиме и нагреве экстракта в гексане установлено наличие в нефтешламах высокомолекулярных углеводородов. Рассмотрены пики веществ со временем выхода от 10 до 32,5 минут, представляющих собой углеводороды с разветвлённой цепью от C_7 до C_{30} , циклоалканы и полициклические

ароматические углеводороды. Суммарное количество фракций с $T_{\text{кип}} > 350^\circ\text{C}$ = 96,1-99,9 %» [53].

Определены: масс-спектр гептадекана (1), масс-спектр октадекана (2, 3), масс-спектр нонадекана (4, 5), масс-спектр тетракосан (6), масс-спектр 4-оцетилдодецилциклопентана (7), масс спектры 8-12 относятся к алканам C_{28} - C_{31} , масс-спектр этилбензола (13), масс-спектр нафталина (14), масс-спектр диизобутилфталата (15).

«Масс-спектры циклоалканов сходны со спектрами изомеров, но молекулярные ионы их более интенсивны. Главные осколочные ионы в спектрах проявляются при m/z 82, 55, 41» [53].

Масс-спектры парафиновых углеводородов характеризуются слабыми сигналами молекулярных ионов. Дефрагментация их проходит с отрывом радикалов C_5H_{11} , C_4H_9 , C_3H_7 , с образованием более устойчивых вторичных и третичных карбкатионов.

«Масс-спектры ароматических соединений характеризуются меньшим количеством пиков осколочных ионов и интенсивными пиками молекулярных ионов» [53].

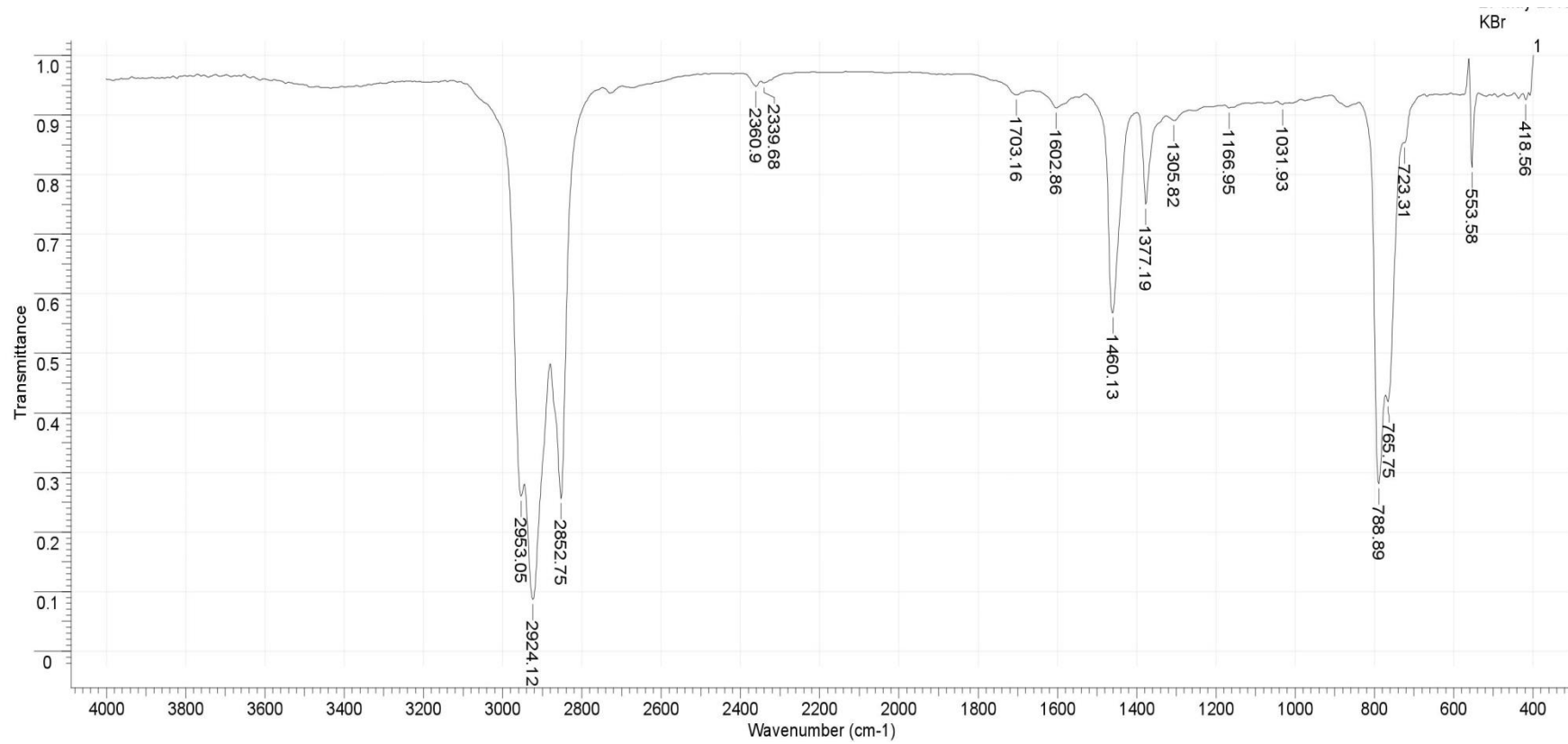


Рисунок 6 - ИК-спектр нефтешламов шламовых амбаров в четыреххлористом углероде

Полученные данные представлены на рисунке 7.

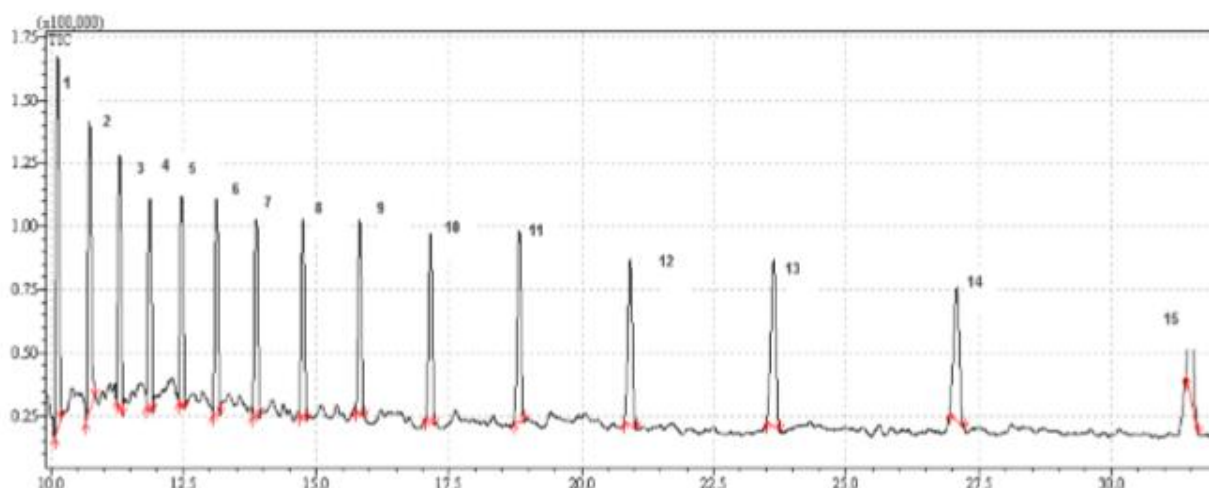


Рисунок 7 - Хроматограмма экстракта нефтешламов шламонакопителей

Результаты анализа нефтешлама шламонакопителя представлены в таблице 22.

Таблица 22 - Результаты анализа нефтешлама шламонакопителя

Наименование	Методика	Количество
Содержание воды в нефтешламе, %	ГОСТ-2477-2014	8,61
Содержание мех. примесей, %	ГОСТ 6370-83	40,75
Органическая часть, в том числе:		
Асфальтены, %		7,7-8,9
Смолы, %		27,3-29,7
Парафиновые углеводороды, %		10,4-23,5
Нафтеновые углеводороды, %		9,7-18,9
Ароматические углеводороды, г, %		11,17г, 23,1-33,9%
Pb, мг/кг	ПНДФ 16.3.24.	164
Mn, мг/кг		495
Cr, мг/кг		211
Fe, мг/кг		5614
Al, мг/кг		4119
Cu, мг/кг		561
Содержание нефтепродуктов, %	ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10	38
Плотность нефтешлама при 20 ⁰ С, кг/м ³	ГОСТ 3900	891

Продолжение таблицы 22

Наименование	Методика	Количество
Плотность обезвоженного нефтешлама, кг/м ³	ГОСТ 3900	1220
Содержание хлористых солей, г	ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02	2,82

Для определения влияния опасности нефтешлама шламонакопителя на окружающую среду провели расчет класс опасности нефтешлама в соответствии с методическими рекомендациями [53, 64, 65].

Расчеты произведены в программе «Расчет класса опасности» фирмы «Интеграл», которая предназначена для расчета класса опасности отходов для окружающей природной среды.

Экспериментальную оценку класса опасности проб отходов проводили методом биотестирования водных вытяжек с использованием стандартного тест-объекта *Daphnia magna Straus* (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06; Т 16.1:2:2.3:3.9-06) и водоросли *Chlorella vulgaris Beijer* (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04; Т 16.1:2:2.3:3.7-04).

Результаты расчёта опасности отхода для окружающей среды представлены в таблице 23.

Таблица 23 - Результаты расчёта показателя степени опасности нефтешлама шламонакопителя (К) для окружающей среды

Компоненты отхода	W _i , мг/кг	C _i , мг/кг	K _i
Оксиды железа	7413,1	112140	15,127
Марганец	18197	49500	2,720
Свинец	2138	16400	7,671
Медь	10000	86100	8,610
Хром	5754	29654	5,153
Парафины	100000	185000	1,850
Нафтены	1000	92000	92,000
Ароматические	500	108000	216,001
Смолы	215,4	11200	51,996

Продолжение таблицы 23

Компоненты отхода	Wi, мг/кг	Сi, мг/кг	Ki
Асфальтены	215,4	36000	167,131
Вода	1000	274000	0,027
Итого			568,286

На основании [64] рассчитали степень опасности нефтешлама шламонакопителя. Получено значение $K = 568,3$, соответственно, определён его класс опасности $103 \geq 568,3 > 102$. Получаем, что нефтешлам шламонакопителей относится к третьему классу опасности, который необходимо обезвреживать для дальнейшего использования в качестве вторичного сырья или захоронении на полигонах.

2.2 Обоснование выбора технологии переработки нефтешламов

Выбор той или иной технологии переработки нефтешламов и очистки грунтов определяется по результатам анализа отобранных проб, возможностей по энергообеспечению, планов размещения шламохранилищ и загрязнённых грунтов.

Из проведенного анализа технологий на основе термических методов переработки нефтешламов в разделе 1.3 настоящей работы для сравнительной оценки будут рассмотрены следующие установки:

1. Инсинератор ИН – 50
2. Установка термической деструкции-2
3. Установка газификации углеводородсодержащих отходов

Показатели сравнительной оценки термических методов переработки нефтешламов представлены в таблице 25. Необходимые для расчета стоимости ресурсов, услуг и платежей приведены в таблице 24 [21].

Таблица 24 - Стоимость ресурсов, услуг и платежей (без НДС)

Наименование	Ед. измерения	Величина
Электроэнергия	руб./кВт*ч	5,46
Топливо	руб./л	43,65
Газ	руб./ м ³	4,4
Кальцинированная сода	руб./кг	25
Вода техническая	руб./ м ³	750
Катализатор-теплоносителя	руб./кг	1,22

Для переработки одной тонны отходов в инсинераторной установке ИН-50.1 М, необходимо 25 ч (1000 кг : 40кг/ч = 25 ч).

В связи с этим, расходы на 1т отходов составят:

1. Газ – $0,2 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 4,4 \text{ руб./м}^3 = 0,88 \text{ руб./м}^3 = 880 \text{ руб./т}$;
2. Кальцинированная сода – $25 \text{ 000 руб./т} \cdot 3000 \text{ т/ч} = 75 \text{ руб./ч} \cdot 25\text{ч} = 1 \text{ 875 руб.}$;
3. Вода техническая – $0,2 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 750 \text{ руб./м}^3 \cdot 25\text{ч} = 3 \text{ 750 руб.}$;
4. Электроэнергия – $9 \text{ кВт} \cdot 5,46 \text{ руб./кВт}\cdot\text{ч} = 23,76\text{руб ч} \cdot 25\text{ч} = 1 \text{ 228,5 руб.}$

Общая сумма капитальных затрат на 1 т отхода составит 1 228,5 руб., с учетом стоимости установки 15 001 228,5 руб.

Экономическая оценка очистки нефтесодержащих отходов термическим методом производилась по приведенным затратам по формуле (11):

$$\Pi = Z + E_n \cdot K \quad (11)$$

где Π - приведенные затраты,

Z – эксплуатационные затраты;

E_n - нормативный коэффициент экономической эффективности ($E_n=0,12$);

Таблица 25 – Показатели сравнительной оценки термических методов переработки нефтешламов

Показатели	Описание	Термические технологии		
		Сжигание	Пиролиз	Газификация
		ИН-50	УТД-2	Установка газификации углеводородсодержащих отходов
Приведенные затраты, руб.	Затрата, учитываемые в себестоимости продукции и единовременных капитальных вложений	1 804 228,5 руб.	1 143 115,4 руб.	1 203 611,7 руб.
Расходы на переработку 1 т нефтешламов, руб./т	Расходы на переработку 1 т нефтешламов	1 228,5 руб.	115,4 руб.	611,7 руб.
Площадь, занимаемая установкой переработки НШ	Площадь, занимаемая установкой переработки НШ	Морской контейнер	Два 40 ft контейнера	18x5x15 м
Производительность	Количество перерабатываемых отходов в ед. времени	40 кг/час	до 1500 кг/час	2000 т/час
Подготовка отходов	Предварительная обработка НСО	Не требуется	Не требуется	Катализатор
Образование отходов	Отходы в процессе эксплуатации оборудования.	зола (5-10% от общей массы), отходящие газы	пиролизное топливо, пиролизный газ, сухой остаток 4 класса опасности	газ, топливо
Капитальные затраты	Затраты на оборудование	≈15 000 000 руб.	≈9 500 000 руб.	≈10 000 000 руб.
Эксплуатационные затраты	Потребление топлива	-	0,74 руб./т	-
	Электроэнергия	9 кВт	35 кВт	80 кВт
	Газ	0,20–0,25 м ³ /кг	-	-
	Кальцинированная сода	3 кг/час	-	-
	Вода техническая	0,2 м ³ /ч	-	1 м ³ /ч
	Катализатор	-	-	30 кг/час

Продолжение таблицы 25

Показатели	Описание	Термические технологии		
		Сжигание	Пиролиз	Газификация
		ИН-50	УТД-2	Установка газификации углеводородсодержащих отходов
Себестоимость очистки	Стоимость обезвреживания 1 тонны нефтесодержащих отходов	≈3 000 руб./т	≈3 000 руб./т	≈3 000 руб./т
Процент получения вторичного сырья	Процент получения вторичного сырья от количества нефтешлама	-	90 %	40 %

К - капитальные вложения.

$$\Pi = 4\,228,5 + 0,12 \cdot 15\,000\,000 = 1\,804\,228,5 \text{ руб.} \quad (11.1)$$

Для переработки одной тонны отходов в УТД-2, необходимо 0,6 ч (1000 кг : 1500 кг/ч = 0,6 ч).

В связи с этим, расходы на 1 т отходов составят:

1. Топливо – $17 \text{ л} \cdot 43,65 \text{ руб./л} = 742,05 \text{ руб./л} = 0,74 \text{ руб./т}$;
2. Электроэнергия – $35 \text{ кВт} \cdot 5,46 \text{ руб./кВт}\cdot\text{ч} = 191,1 \text{ руб./ч} \cdot 0,6 \text{ ч} = 114,66 \text{ руб.}$

Общая сумма капитальных затрат на 1 т отхода составит 115,4 руб., с учетом стоимости установки 9 500 115,4 руб.

Экономическая оценка очистки нефтесодержащих отходов термическим методом производилась по приведенным затратам по формуле (11).

$$\Pi = 3\,115,4 + 0,12 \cdot 9\,500\,000 = 1\,143\,115,4 \text{ руб.} \quad (11.2)$$

Для переработки одной тонны отходов в Установке газификации углеводородсодержащих отходов, необходимо 0,5 ч (1000 кг : 2000 кг/ч = 0,5 ч).

В связи с этим, расходы на 1 т отходов составят:

1. Электроэнергия – $80 \text{ кВт} \cdot 5,46 \text{ руб./кВт}\cdot\text{ч} = 436,8 \text{ руб./ч} \cdot 0,5 \text{ ч} = 218,4 \text{ руб.}$
2. Вода техническая – $1 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 750 \text{ руб./м}^3 \cdot 0,5 \text{ ч} = 375 \text{ руб.}$;
3. Катализатор-теплоносителя – $30 \text{ кг/ч} \cdot 1,22 \text{ руб./кг} \cdot 0,5 \text{ ч} = 18,3 \text{ руб.}$

Общая сумма капитальных затрат на 1 т отхода составит 611,7 руб., с учетом стоимости установки 10 000 611,7 руб.

Экономическая оценка очистки нефтесодержащих отходов термическим методом производилась по приведенным затратам по формуле (11).

$$\Pi = 3\,611,7 + 0,12 \cdot 10\,000\,000 = 1\,203\,611,7 \text{ руб.} \quad (11.3)$$

В результате анализа современных методов и технологий переработки и утилизации нефтяных шламов наиболее перспективным методом

утилизации нефтесодержащих отходов является пиролиз с использованием Установки Термической Деструкции-2 (УТД-2), т.к. с её помощью отходы не уничтожаются, а перерабатываются в синтетическую нефть и пиролизный газ, который, в свою очередь, служит топливом для работы самой установки, что играет важнейшую роль в низком потреблении энергоносителей для её функционирования.

Установка способна перерабатывать любые буровые и нефтешламы, независимо от их состава, методом уникальной технологии низкотемпературного пиролиза. Также на установке, возможно, перерабатывать нефтезагрязненные почвы и грунты, некондиционные нефтепродукты (утратившие свои свойства вследствие неправильной транспортировки или хранения) отработанные масла, растворители (например, отходы типографий), уголь - спектр возможных применений установки очень широк.

Такая установка непрерывного пиролиза углеводородсодержащих отходов способна в автоматическом режиме перерабатывать большие объёмы нефтешламов независимо от их состава, переработке поддаются также иловые осадки очистных сооружений, нефтезагрязнённые почвы и грунты и т.п.

Рассматривая использование УТД-2, как перспективной технологии утилизации и переработки нефтесодержащих отходов, можно выявить следующие преимущества её работы:

- одновременная подача жидкого и сухого сырья;
- высокая производительность установки непрерывного цикла (до 1500 кг/час по сырью);
- герметичность установки, включая систему выгрузки твёрдого остатка, как следствие, её воздействие на окружающую среду минимально;
- возможность транспортировки на дальние расстояния.

Характеристика переработки нефтешламов УТД-2 приведена в таблице

Таблица 26 – Характеристика переработки нефтешламов УТД-2

На входе:	На выходе:
- буровые шламы	пиролизное (котельное, печное) топливо
- нефтешламы	пиролизный газ
- отработанные буровые растворы	сухой остаток 4 класса опасности (согласно ТУ5712-001-17603576-2014)
- отработанные масла	
- нефтезагрязненные почвы и грунты	
- кислые гудроны	

Установка оборудована мощной компьютерной системой контроля и функционирует в автоматическом режиме. Основные технологические параметры выводятся на сенсорную панель оператора, который может прекратить работу установки в случае возникновения нештатной ситуации. На экране видны все узлы установки в последовательности технологического процесса.

Всего двоих человек, не имеющих специальной подготовки, достаточно для управления установкой, большинство процессов в которой регулируется автоматически с помощью промышленного компьютера.

Установка УТД-2 собирается в двух стандартных 40-футовых контейнерах на собственном шасси, что значительно облегчает ее транспортировку. Поскольку одно из предназначений установки – переработка шламовых амбаров удаленных месторождений, этот факт приобретает особое значение.

Большим плюсом также является замкнутый цикл охлаждения продукта, не требующий постоянной подпитки воды.

Безопасность процессу обеспечивает автоматическая контрольная система, включающая в себя аварийные датчики и блокировки.

Целесообразность применения данной установки иллюстрируется успешным опытом многих предприятий нефтедобывающей отрасли России. В результате успешных испытаний данная установка была введена в эксплуатацию на нефтегазовых месторождениях по всей стране.

Технические характеристики УТД-2 представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Технические характеристики УДТ-2

Параметр	Значение
Производительность	до 1500 кг/час (по перерабатываемому сырью), до 35 тонн в сутки
Загрузка	непрерывная
Количество циклов в сутки	2
Потребление топлива*	До 17 л на тонну
Потребляемая мощность	35кВт
Обслуживающий персонал	2 человека в смену
Габариты	Два 40 ft контейнера

* В случае переработки углеводородного сырья, установка работает на вырабатываемом топливном газе или печном топливе (дополнительное топливо в данном случае не требуется)

Таким образом, использование Установки Термической Деструкции-2 позволяет модернизировать технологию утилизации и переработки нефтесодержащих отходов без значительных экономических затрат и с высокой экологической эффективностью. Они экономят электроэнергию и снижают расход топлива, что позволяет предприятиям сокращать плату за загрязнение окружающей среды, и как следствие, положительно влияет на их репутацию [32].

Обеспечение безопасности на взрывопожароопасных промышленных объектах – необходимый и неотъемлемый элемент управления производством. Промышленная безопасность, охрана труда, а также экологический аспект применения технологии пиролиза к углеводородным отходам принимают все большее значение в связи с участившимися авариями, взрывами пиролизных установок их жертвами.

Пиролиз, как процесс глубокого расщепления углеводородного сырья, происходит под воздействием высоких температур и отсутствия доступа кислорода. Основная опасность данного процесса обусловлена образованием больших объемов легковоспламеняющихся материалов в технологическом оборудовании. Воспламенение таких материалов может привести к крупным авариям, взрывам, сопровождающимся значительными разрушениями и выбросом токсичных газов.

На предприятии в Иркутской области одного крупного российского производителя поливинилхлорида в 2007 году произошел взрыв дихлорэтана в печи пиролиза. Четверо человек погибли, и еще четверо попали в больницу в состоянии ожогового стресса. Продукты горения и ядовитый газ дихлорэтан порывами ветра отнесло в сторону населенного пункта, где многие жители жаловались на тошноту и рвоту, но опасности химического заражения удалось избежать. Авария произошла в результате неисправности оборудования, а также нарушения правил безопасности на взрывоопасном объекте.

Еще одна авария произошла в центре переработки шин в индийском штате Харьяна в 2011 году, где во время взрыва пострадали два работника. Высокое давление в технологическом оборудовании привело к взрыву в результате поломки регулятора давления топливного газа в печи пиролиза. Один из операторов в этот момент находился рядом с установкой и получил серьезные травмы, другой – ожоги во время пожара.

Взрыв пиролизного газа и смертоносный пожар на заводе по переработке нефтешлама в Ханты-Мансийском автономном округе в 2012 году унес жизни 11 человек, еще 6 человек получили отравление угарным газом, ожоги и были госпитализированы в больницу. Нарушение правил безопасности на объекте и неготовность предприятия перерабатывать нефтесодержащие, буровые и бытовые отходы в большом объеме повлекло за собой утечку газа и последующий его взрыв.

В 2014 году на химическом производстве городе Ченнаи в Индии произошел взрыв установки пиролиза изношенных покрышек, в результате которого котел был отброшен на 30 метров от места расположения. Один из операторов установки погиб на месте, двое других получили ожоги различной степени тяжести. При запуске установки в инертный газ, который использовался для прогрева реактора, попал воздух, что привело к образованию легковоспламеняющейся смеси. При соприкосновении с

трубами печи нагрева слой дыма загорелся и в скором времени охватил всю установку.

Три человека пострадали весной 2014 г. в финском городе Йоэнсуу. Несчастный случай произошел на заводе по производству промышленного биотоплива, где применялась техника быстрого пиролиза отходов лесной промышленности. Процесс пиролиза был приостановлен в виду сильного колебания жидкости. Доступ азота оказался заблокирован, открытие люка привело к взрыву пиролизного газа.

В 1998 году в результате утечки газа из пиролизной камеры произошел сбой в работе завода по переработке твердых бытовых отходов в городе Фюрт, в Германии. Все жители близлежащего района были эвакуированы, некоторые из них были доставлены в больницу.

Одна из аварий зафиксирована на заводе по производству полиэтилена низкого давления известной российской нефтяной компании в конце февраля 2014 в городе Буденновске. Возгорание произошло в цехе газоразделения установки пиролиза из-за разгерметизации алюминиевого теплообменника и утечки горючей смеси, что объясняется изношенностью технологического оборудования. В результате аварии пострадали 17 человек, 8 из которых были госпитализированы. Помимо ожогов рабочие получили ранения битым стеклом и металлическими конструкциями.

Тем не менее, аварий пиролизных установок можно избежать. Главные меры – качественное оборудование, замкнутый цикл производственного процесса, тщательный контроль за подъемом температуры и давления и строгое соблюдение требований противопожарной безопасности.

Установки Термической Деструкции оснащены:

- автоматизированной системой управления, обеспечивающей контроль за всеми технологическими параметрами;
- азотной рампой для аварийной остановки процесса;
- многоступенчатой системой очистки дымовых газов.

Воздействие УТД-2 на окружающую среду минимально, вредные выбросы отсутствуют из-за герметичности оборудования, необходимой для технологического процесса.

Пусковые испытания показали: при производительности 1000 кг сырья в час потребление дизельного топлива составляет 17 литров на тонну, потребление электроэнергии – 25–30 кВт/ч. Анализ сухого остатка показал его низкий (IV) класс опасности и пригодность к использованию в качестве компонента строительных материалов.

Отходящий пиролизный газ проходит фильтры и конденсаторы, в которых происходит очистка и сепарация паров жидкой фракции, воды и газа. Пройдя очистку, продукт конденсируется и собирается в ёмкостях хранения. Вся установка герметична, включая и систему выгрузки твёрдого остатка, поэтому её воздействие на окружающую среду минимально.

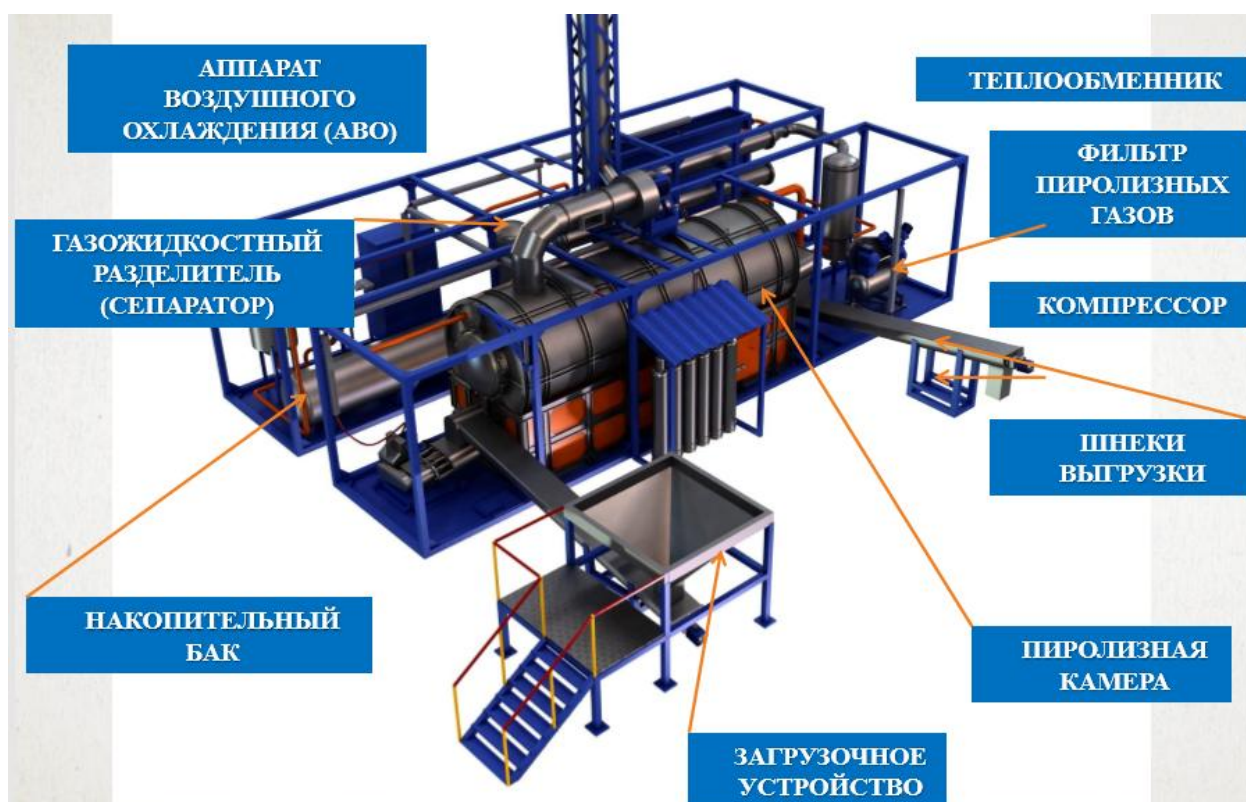


Рисунок 8 - Установка термической деструкции - 2

Во время испытаний на полигоне по утилизации нефтешламов Вынгапуровского месторождения на установку подавалась смесь

нефтешламов, буровых шламов и замазученного грунта, всего 4,5 т отходов (нефтешламы – около 20%, вода – около 30% и грунт – около 50%). На выходе получали: чистый грунт с содержанием остаточных нефтепродуктов в отходах бурения – менее 1%; крекинг газ, использованный в виде топлива для работы установки; жидкое котельное топливо. Потребление электроэнергии составило 25 кВт·ч, что существенно ниже расчётного. Расход дизельного топлива на 1 т отходов составил 17 л. Этот показатель – абсолютный минимум для всех видов установок термической утилизации отходов подобной производительности.

При помощи поддона в пиролизную камеру подается сырьё для переработки. Термическое разложение происходит при нагреве без доступа кислорода. Газожидкостная горелка в топочной камере осуществляет нагрев до максимальной рабочей температуры. Давление в пиролизной камере регулируется скоростью подъёма температуры. Важно, что при первичном разогреве пиролизной камеры в качестве топлива используется котельное (печное) или дизельное топливо, которое поступает на горелку самотёком из топливного бака. При этом на горелочное устройство компрессором подаётся воздух. Подъём температуры в пиролизной камере происходит плавно, со скоростью не более 2–3°С в минуту. Подъём давления в пиролизной камере и подъём температуры в теплообменном аппарате до установленного значения обозначает начало процесса деструкции. После стабилизации процесса горелка переводится на пиролизный газ, компрессор выключается.

Парогазовая смесь из пиролизной камеры проходит через фильтр пиролизных газов в каталитический блок и далее поступает в систему конденсаторов. Для охлаждения в рубашку фильтра вентилятором подаётся воздух. Сконденсировавшиеся продукты сливаются в переносную ёмкость из нижней части фильтра. Парогазовая смесь охлаждается в теплообменном аппарате за счёт циркуляции. Вода циркулирует с помощью насоса через аппарат воздушного охлаждения. Для компенсации изменения объёма воды при нагреве и охлаждении на линии насоса установлен расширительный бак.

Продукты из теплообменника поступают в газожидкостный разделитель, где происходит разделение жидкой и газообразной фракций. Жидкое пиролизное топливо (котельное), дистиллированная вода через нижний патрубок сливаются в накопительный бак, откуда откачиваются в топливный бак или на склад готовой продукции. В нижней точке разделителя установлен сливной кран, через который в переносную ёмкость сливается отстоявшаяся вода.

Полученный в результате работы установки пиролизный газ используется в качестве топлива для горелки. Работа системы охлаждения пиролизной камеры до 30-40°C начинается по окончании процесса термодеструкции. В реакторе остаётся сухой остаток, который можно использовать по назначению. Очистка от содержащихся в полученных нефтепродуктах соединений серы достигается за счёт пропускания пиролизного потока газа через воднощелочной раствор соды в гидрозатворе, входящем в состав системы газоочистки, а также дополнительным адсорбированием на поверхностном слое катализатора.

Отдельным аспектом применения термической деструкции является утилизация буровых растворов и шламов с получением инертного сухого остатка, жидкого и газообразного топлива и воды для вторичного использования. Лабораторных исследований подтверждена пригодность воды, полученной в результате термической деструкции, для приготовления буровых растворов и использования на технологические нужды.

Схема работы УТД-2 представлена на рисунке 9.

Применение УТД актуально в различных областях промышленности. Так, оборудование по переработке нефтешламов и отработанных буровых растворов является необходимым на месторождениях нефти ввиду сложностей с утилизацией данных отходов на местах и высокими штрафами

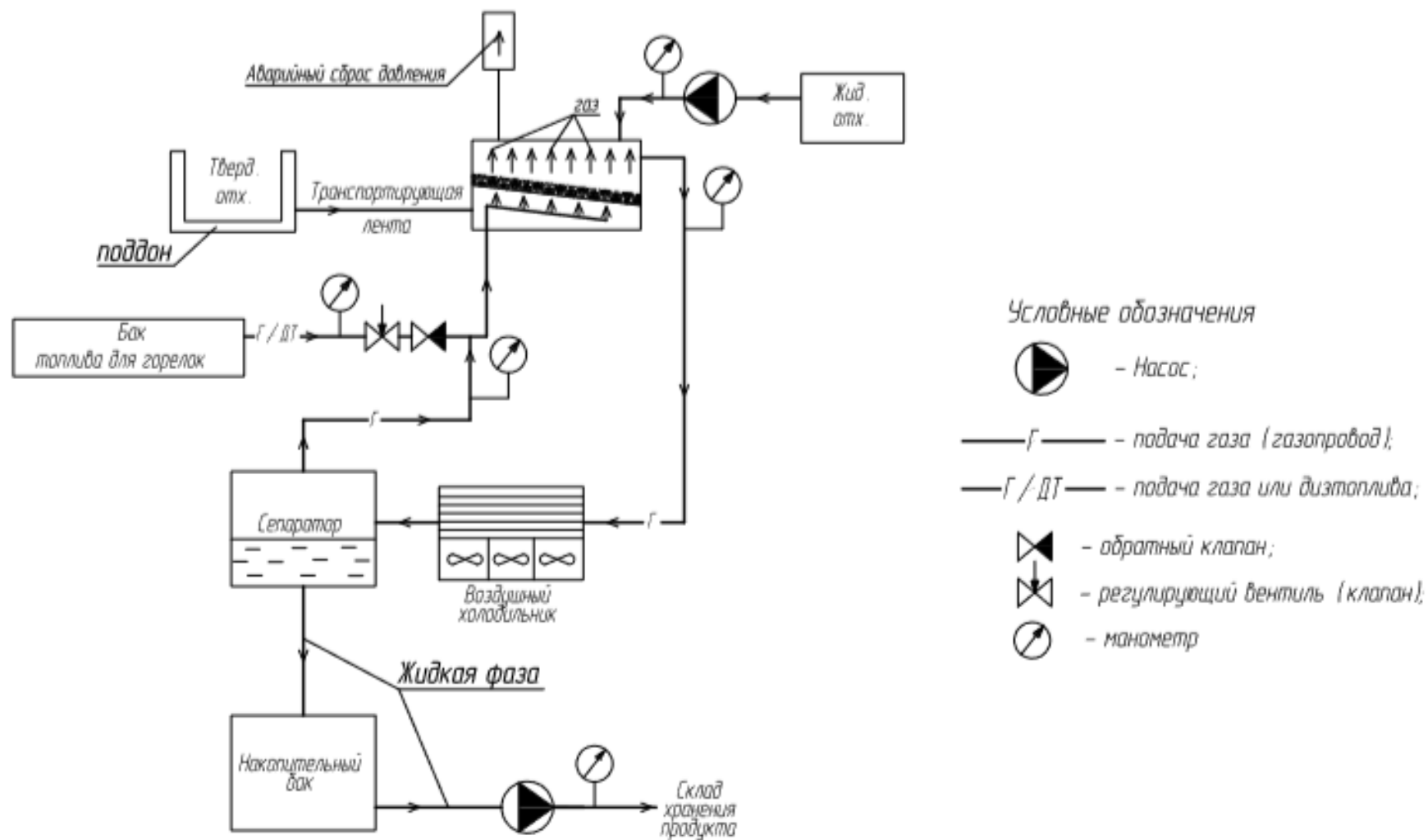


Рисунок 9 – Схема работы УТД-2

со стороны надзорных природоохранных органов. Предприятия, на которых регулярно образуются отработанные масла, изношенные автомобильные покрышки и РТИ, могут существенно сократить расходы на их утилизацию и получить прибыль за счёт продажи или использования полезных компонентов, образующихся в результате термодеструкции.

В работе проведен расчет материального баланса пиролиза нефтешламов из шламовых амбаров в УТД-2. Результаты расчетов представлены в таблице 28 и на рисунке 10.

Таблица 28 – Материальный баланс пиролиза нефтешламов из шламовых амбаров в УТД-2

Приход	% масс. на сырье	Расход	% масс. на сырье
Нефтешлам, в том числе:	100	Полукокс	25,2
Нефтепродукт	38	Пиролизный газ	10,8
Механические примеси	40,75	Жидкое топливо	52,4
Вода	8,61	Дистиллированная вода	11,6
Итого	100	Итого	100

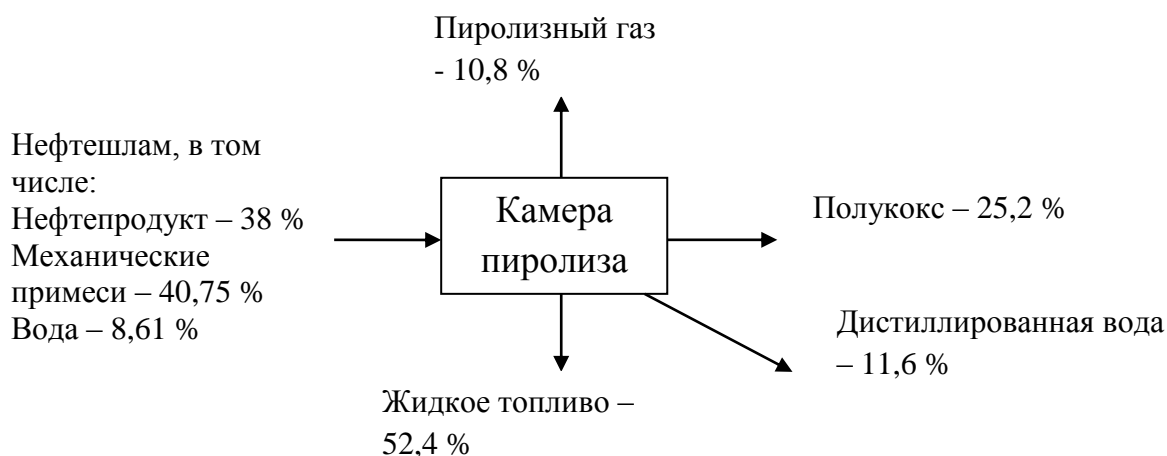


Рисунок 10 - Схема прохождения нефтешлама через камеру пиролиза

На основе изученных литературных данных, проведенных исследований компонентного состава нефтешлама и расчетов экономической эффективности можно предположить, что наиболее эффективной областью применения вторичного сырья переработки исследуемого нефтешлама в виде сухого остатка в качестве компонента строительных материалов, а жидкое топливо может использоваться напрямую в котельных и др.

2.3 Вывод по главе 2

1. Проведено исследование компонентного состава нефтешламов в лабораторных условиях применяя методы хромато-масс-спектрометрии, хроматографии и спектрометрии, а также изучены физико-химические и эколого-токсикологические свойства нефтешлама для выбора наиболее эффективного способа переработки с целью получения вторичных продуктов.

В результате проведенного исследования компонентного состава получены значения содержания в изучаемом нефтешламе воды, механических примесей, нефтепродуктов, органических соединений, металлов, хлористых солей.

На основании полученных данных компонентного состава нефтешлама был рассчитан класс опасности нефтешлама для окружающей природной среды с использованием программы «Расчет класса опасности» фирмы «Интеграл».

Исследование компонентного состава нефтешлама имеет ключевое значение при обосновании выбора метода утилизации. Подход к качественному анализу компонентного состава нефтешлама повышает эффективность применения методов утилизации и, соответственно, улучшает экологическую ситуацию в районе размещения шламового амбара.

2. Проведен расчет экономической эффективности применения установок, в основе которых используются технологии термической утилизации нефтешламов.

На основе патентного анализа и по расчету эффективности для переработки нефтешламов термическим методом выбрана установка термической деструкции-2, представлены характеристики установки, схема работы и выявлены преимущества ее применения.

3. Таким образом, была проведена оценка эффективности использования термических методов при переработке нефтесодержащих отходов по следующим параметрам:

- по технологическим параметрам. На основе компонентного состава нефтешламов определяются возможные технологические режимы утилизации (количество и качество перерабатываемого нефтешлама, количество и качество получаемого полезного продукта, объём образования и использования газообразных продуктов и т.д.), также принимается во внимание простота исполнения, мобильность и производительность (до 1500 кг/ч) установки и др.

- по экологическим параметрам. Для соблюдения экологических норм при работе установок должны быть обеспечены минимальные показатели образования количества дымовых газов, количества образовавшегося отхода в процессе утилизации нефтешламов, снижения класса опасности нефтешламов для окружающей среды и др.

- по экономическим параметрам. Для повышения экономической целесообразности утилизации нефтешламов при выборе технологии рассчитываются расходы на переработку 1 т нефтешламов, эксплуатационные затраты, себестоимость очистки, процент получения вторичного сырья и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ проблемы образования нефтешламов, размещения в шламовых амбарах и их воздействие на окружающую среду. Анализ литературных источников показал, что нефтесодержащие отходы являются одним из основных факторов загрязнения окружающей среды, что обосновывает необходимость их переработки. На 1 тонну перерабатываемой нефти приходится 7 кг нефтешламов, что приводит к большому скоплению последних в земляных амбарах нефтеперерабатывающих предприятий.

В работе проведена систематизация объектов размещения нефтешламов, в которой отражены категории специально отведенных объектов размещения нефтешламов, характеристики наиболее часто встречающихся нефтешламовых амбаров и образующихся в них поуровневых слоев.

Представлена характеристика воздействия шламовых амбаров на компоненты окружающей среды: атмосферный воздух, подземные и поверхностные воды, почвы и почвогрунты, растительный покров, животный мир, что в целом обосновывает необходимость уменьшения объемов накопления нефтешламов в шламовых амбарах.

2. Проведен анализ применения термического метода при утилизации нефтешламов. Выявлены разновидности метода, представлены их основные характеристики, преимущества и ограничения в использовании.

В результате анализа выявлено, что по сравнению в другими методами утилизации нефтесодержащих отходов термические методы имеют следующие преимущества: отсутствие дорогостоящих стадий разделения; возможность переработки сырья с высокой зольностью; отказ от использования растворителей и микроорганизмов; отсутствие отходов и продуктов, требующих утилизации.

3. На основе существующих термических методов утилизации нефтешламов проведен патентный поиск и анализ применения современных

технологий и установок, обеспечивающих необходимые условия для эффективной утилизации нефтешламов. Составлена характеристика технологий и установок, а также выявлены преимущества в их использовании.

4. Проведено исследование компонентного состава нефтешламов в лабораторных условиях применяя методы хромато-масс-спектрометрии, хроматографии и спектрометрии, а также изучены физико-химические и эколого-токсикологические свойства нефтешлама для выбора наиболее эффективного способа переработки с целью получения вторичных продуктов.

В результате проведенного исследования компонентного состава получены значения содержания в изучаемом нефтешламе воды, механических примесей, нефтепродуктов, органических соединений, металлов, хлористых солей.

На основании полученных данных компонентного состава нефтешлама был рассчитан класс опасности нефтешлама для окружающей природной среды с использованием программы «Расчет класса опасности» фирмы «Интеграл».

Исследование компонентного состава нефтешлама имеет ключевое значение при обосновании выбора метода утилизации. Подход к качественному анализу компонентного состава нефтешлама повышает эффективность применения методов утилизации и, соответственно, улучшает экологическую ситуацию в районе размещения шламового амбара.

5. Проведен расчет экономической эффективности применения установок, в основе которых используются технологии термической утилизации нефтешламов.

На основе патентного анализа и по расчету эффективности для переработки нефтешламов термическим методом выбрана установка термической деструкции-2, представлены характеристики установки, схема работы и выявлены преимущества ее применения.

6. Таким образом, была проведена оценка эффективности использования термических методов при переработке нефтесодержащих отходов по следующим параметрам:

- по технологическим параметрам. На основе компонентного состава нефтешламов определяются возможные технологические режимы утилизации (количество и качество перерабатываемого нефтешлама, количество и качество получаемого полезного продукта, объём образования и использования газообразных продуктов и т.д.), также принимается во внимание простота исполнения, мобильность и производительность (до 1500 кг/ч) установки и др.

- по экологическим параметрам. Для соблюдения экологических норм при работе установок должны быть обеспечены минимальные показатели образования количества дымовых газов, количества образовавшегося отхода в процессе утилизации нефтешламов, снижения класса опасности нефтешламов для окружающей среды и др.

- по экономическим параметрам. Для повышения экономической целесообразности утилизации нефтешламов при выборе технологии рассчитываются расходы на переработку 1 т нефтешламов, эксплуатационные затраты, себестоимость очистки, процент получения вторичного сырья и др.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абдрахимов, Ю.Р., Закирова, З.А., Гайнуллина, Л.А. Способы обеспечения экологической безопасности в нефтегазовой отрасли // Уральский экологический вестник. – 2014. – 2. – С. 91-97. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25663188> (дата обращения 01.12.2018).

2. Аверьянов, В.Ю. Способ переработки нефтяного шлама // патент на изобретение RUS 2348472 10.03.2009. [Электронный ресурс]. — URL: <http://new.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=6c2fb057b247611f05e5050a09a32aa6> (дата обращения 07.02.2019).

3. Андреев, А.А. Установка по переработке нефтешлама // патент на изобретение РФ № 2341547. 2008. [Электронный ресурс]. — URL: <http://new.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=f677cd76ac2c6382746f8a9fe593299d> (дата обращения 07.02.2019).

4. Афанасьев, С.В., Кравцова, М.В., Паис, М.А., Носарев, Н.С. Анализ методов переработки нефтешламов. Проблемы и решения // Сборник и материалы Второй всероссийской научно-практической конференции «Инновации и «зеленые» технологии». – 2019. – С. 17-23.

5. Ахметов, А.Ф., Гайсина, А.Р., Мустафин, И.А. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения // Нефтегазовое дело. – 2011. - №3. [Электронный ресурс]. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17837476> (дата обращения 20.11.2017).

6. Беллами, Л.М. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.М. Беллами. – М.: Химия, 1973. – 396 с.

7. Великанова, Т.В. Экономические проблемы обращения с отходами (на примере Самарской области) // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: экономические науки. – 2013. - № 2(8). –

С. 158-163. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20419669> (дата обращения 10.02.2019).

8. ГОСТ 12.1.007-76 Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Введен 10.03.1976. - Москва : Стандартиформ, 2009. – 12 с.

9. ГОСТ 21046-86 Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия. – Введен 01.12.86. - - Москва : Стандартиформ, 2009. – 5 с.

10. ГОСТ 6370-83 «Метод определения механических примесей».

11. ГОСТ 6994-74 «Метод измерения ароматических углеводородов».

12. ГОСТ-2477-2014 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды».

13. Гронь, В.А., Коростевенко, В.В., Шахраи, С.Г., Капличенко, Н.М., Галаико, А.В. Проблема образования, переработки и утилизации нефтешламов // Успехи современного естествознания. – 2013. - № 9. – С. 159-162. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20153046> (дата обращения 20.12.2017).

14. Дарибаева, Н.Г. Разработка теоретических принципов и технологии агломерационного получения строительных материалов из техногенных отходов Кентауского региона. - Автореферат канд. дис. - Шымкент. - 2000. -27 с.

15. Егорова, Г.И., Александрова, И.В., Егоров, А.Н. Отходы нефтехимических производств: монография — Тюмень : ТюмГНГУ, 2014. — 126 с.

16. Жидкие нефтешламы открытого хранения [Электронный ресурс]. - URL: <http://www.afuelsystems.com/ru/trga/s110.html>.

17. Жирнов, А.А. Способ переработки конденсированного топлива и устройство для его осуществления // патент на изобретение RU 2376527 [Электронный ресурс]. — URL: <http://new.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=cb660990e23f772b2a2421adb206003f> (дата обращения 07.02.2019).

18. Жирнов, А.А. Способ переработки конденсированного топлива и устройство для его осуществления // патент на изобретение RU 2376527. [Электронный ресурс]. — URL: <http://new.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=cb660990e23f772b2a2421adb206003f> (дата обращения 07.02.2019).

19. Иваненко, Л.В. Региональная политика обращения твердых бытовых отходов в Самарской области // Вестник УГУЭС. Наука, образование, экономика. Серия экономика. – 2015. - № 1(11). – С. 117-123. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23249791> (дата обращения 10.02.2019).

20. ИТС 9-2015 Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов). – 2015. [Электронный ресурс]. — URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200128669> (дата обращения: 20.09.2018).

21. Кириллов, О. А., Кабанов, А. Н., Савинков, С. В. Экономическая эффективность переработки шламов нефтеперерабатывающего предприятия // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. - № 10. – С. 105-107. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22370481> 8 (дата обращения 01.12.2018).

22. Коленчуков, О.А., Соловьев, Е.А. Перспектива использования пиролиза для утилизации отходов нефтяных производств // Современные фундаментальные и прикладные исследования. – 2017. - № 14. – С. 15-20. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32448807> (дата обращения: 20.04.2019).

23. Колобова, Е.А. Утилизация нефтешламов резервуарного типа в изоляционным композит на основе серы для полигонов хранения промышленных и бытовых отходов: дис. канд. техн. наук: 03.02.08. Пенза, 2015.

24. Костылева, Н.В., Рачёва, Н.Л. Воздействие буровых шламов в шламовых амбарах или специально оборудованных местах на компоненты

окружающей среды // Нефть и газ Западной Сибири. Материалы Международной научно-технической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения Косухина Анатолия Николаевича. – 2015. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24290749> (дата обращения 20.11.2018).

25. Леса Западной Сибири и нефтегазовый комплекс. В.Н.Седых [Электронный ресурс]. – — URL: <http://www.np-kb.ru/2016-05-28-11-12-18>, свободный.

26. Масленников, В.В. Реактор для переработки органических отходов и нефтешламов // патент на изобретение RU 2406031. [Электронный ресурс]. — URL: <http://new.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=47f5d0a34ea7d1e60a1272f91263734c> (дата обращения 07.02.2019).

27. Медведев, В.Н. Способ утилизации отходов бурения // патент на изобретение RU 2405752. [Электронный ресурс]. — URL: <https://findpatent.ru/patent/240/2405752.html> (дата обращения 07.02.2019).

28. Михайлова, Л. В. Исследование токсичности буровых шламов из рекультивируемых и нереккультивируемых амбаров / Л. В. Михайлова, Г. Е. Рыбина, Т. Г. Акатьева. // Тез.докл. Первого съезда токсикологов России. – 1998. – С. 301.

29. Моисеева, К.А., Пашкевич, М.А. Основные аспекты технологии утилизации био- и нефтешламов на предприятиях топливно-энергетического комплекса // Научный вестник Московского государственного горного университета. – 2011. - №8. – С. 66-70. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16541266> (дата обращения 20.12.2018).

30. Мухтаров, Я.С., Суфиянов, Р.Ш., Лашков, В.А. Анализ источников образования нефтесодержащих отходов // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. - №17. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18125820> (дата обращения 20.11.2017).

31. Открытая экология [Электронный ресурс]. - URL: <http://www.publicecology.ru/publojs-478-1.html>.

32. Панасюк, А. И. Использование современных технологий утилизации нефтесодержащих отходов [Электронный ресурс]. — URL: <https://i-pec.ru/category/info> (дата обращения: 20.04.2019).

33. Пичугин, Е. А. Оценка воздействия бурового шлама на окружающую природную среду // Молодой ученый. — 2013. — №9. — С. 122-123. [Электронный ресурс]. — URL <https://moluch.ru/archive/56/7564/> (дата обращения 20.12.2018).

34. ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10 «Метод измерений массовой доли нефтепродуктов».

35. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02 «Методика выполнения измерений содержания хлоридов в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях меркурометрическим методом».

36. ПНД Ф 16.3.24-00 Методика выполнения измерений массовых долей металлов (железо, кадмий, алюминий, магний, марганец, медь, никель, кальций, хром, цинк) в пробах промышленных отходов (шлаков, шламов, металлургического производства) атомно-абсорбционным методом.

37. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04; Т 16.1:2:2.3:3.7-04 «Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления».

38. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06; Т 16.1:2:2.3:3.9-06 «Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета».

39. Подавалов, Ю.А. Экология нефтегазового производства. – Москва: Инфра-Инженерия, 2010. – 146 с.

40. Попова, Г.Г. Влияние группового состава углеводородов нефтяного шлама на эффективность его разделения и переработки // Евразийский союз ученых. – 2014. – 6-3. С. 108-109. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27643766> (дата обращения 20.12.2017).

41. Пряничникова, В.В, Бикбулатов, И.Х., Бахонина, Е.И. Рекультивация нефтешламовых амбаров с использованием геомембранной пленки и нефтезагрязненных почв // Башкирский химический журнал. – 2013. - №1. [Электронный ресурс]. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=20169534> (дата обращения 20.11.2018).

42. Салихов, И.А. Способ переработки нефтесодержащих отходов (шламов) // патент на изобретение RU 2611870. [Электронный ресурс]. — URL: <http://new.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=9e0739c2107430e14b34ba46b6bb467a> (дата обращения 07.02.2019).

43. Соловьянов, А.А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2012. № 6. С. 21-27. [Электронный ресурс]. — URL: <https://publications.hse.ru/articles/145583407> (дата обращения 01.12.2018)

44. Татарский научно-исследовательский и проектный институт нефти [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.tatnipi.ru/> (дата обращения: 20.05.2018).

45. Ташлыкова, А.Н., Бузырева, Н.В., Васина, М.В. Обезвреживание нефтесодержащих отходов термическим методом // Исследования и разработки молодых ученых. – 2017. - С. 133-138. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=30603658> (дата обращения: 20.09.2018).

46. Тимошин, А.Ф., Николаев, А.П., Нитяговский, А.М., Ложкина, Д.А. Анализ способов утилизации нефтесодержащих отходов и разработки нового комплексного способа утилизации нефтешламов резервуарного типа //

Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. - № 6. – С. 209-213. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25997056> (дата обращения 10.02.2019).

48. Украинчук, А. Ю. Стабилизация грунтов методом использования гидрофобизирующих добавок для снижения пучинообразования грунтов // Молодой ученый. — 2012. — №1. Т.1. — С. 45-48. [Электронный ресурс]. — URL: <https://moluch.ru/archive/36/4163/> (дата обращения: 24.05.2018).

49. Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО 2017) утвержден Приказом Росприроднадзора от 22.05.2017 N 242 (взамен ФККО 2016). Действует с 24 июня 2017. (в ред. Приказов Росприроднадзора от 20.07.2017 N 359, от 28.11.2017 N 566, от 02.11.2018 N 451) (в т.ч. с изменениями вст. в силу 08.12.2018) [Электронный ресурс]. — URL: <http://kod-fkko.ru/> (дата обращения: 20.05.2019).

50. Хуснутдинов, И.Ш., Сафиулин, А.Г., Заббаров, Р.Р., Хуснутдинов, С.И. Методы утилизации нефтяных шламов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2015. – Т 58 (10). - С. 3 – 20. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24498663> (дата обращения 20.12.2017).

51. Цхадая, Н.Д. Способ комплексной утилизации нефтесодержащих отходов случайного состава и установка для его осуществления // патент на изобретение RU 2505581. [Электронный ресурс]. — URL: <http://new.fips.ru/iiss/document.xhtml?faces-redirect=true&id=6e2d6dc8eef24abf132938b7002ba330> (дата обращения 07.02.2019).

52. Чугайнова, А.А., Халецкая, М.И., Лобовиков, А.О. Эколого-экономическая оценка обезвреживания нефтесодержащих отходов биотехнологическими и термическими методами // International scientific journal. - 2016. - № 1(2). - С. 109-113. - [Электронный ресурс]. — URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/mnj_2016_1%282%29__33 (дата обращения 20.12.2018).

53. Шпербер, Д.Р. Разработка ресурсосберегающих технологий переработки нефтешламов: дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08. - Краснодар, 2014. - 154 с.

54. Эйвазова, А.Г. Нефтяной шлам и возможные области его применения // XVIII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии». – 2012. [Электронный ресурс]. — URL: https://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Conferences/2012/C2/V3/v3_071.pdf (дата обращения: 20.09.2018).

55. Янковой, Д.С. Ладыгин, К.В., Стомпель, С.И., Уткина, Н.Н. Новая технология утилизации нефтешламов // Современные технологии и оборудование. – 2014. - № 9. – С. 47-51.

56. Яровенко, Э.Е., Каткульский, Ю.Н. Сравнительная характеристика основных методов утилизации и переработки нефтесодержащих отходов // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2016. - № 1. – С. 386-393. [Электронный ресурс]. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25984375> (дата обращения 20.12.2017).

57. Guangji Hu, Jianbing Li, Guangming Zeng. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review // J Hazard Mater. - 2013. [Электронный ресурс]. — URL: https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=10&SID=E6ZjjI1XxEvhjfqkMcd&page=1&doc=1 (дата обращения 20.09.2017).

58. Jing Guolin, Luan Mingming, Chen Tingting. Prospects for development of oily sludge treatment // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2011. [Электронный ресурс]. — URL: https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=7&SID=E6ZjjI1XxEvhjfqkMcd&page=1&doc=4 (дата обращения 20.09.2017).

59. Jordão da Silva L., Chaves Alves F., Pessoa de França F. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum

refineries // Waste Management & Research. – 2012. [Электронный ресурс]. — URL:

https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=13&SID=E6ZjjI1XxEvhjfqkMcd&page=1&doc=1 (дата обращения 20.09.2017).

60. Li Yu, Mei Han, Fang He. A review of treating oily wastewater // Arabian Journal of Chemistry. – 2013. [Электронный ресурс]. — URL: https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=4&SID=E6ZjjI1XxEvhjfqkMcd&page=1&doc=4 (дата обращения 20.09.2017).

61. Nurdan Buyukkamacj, Emrah Kucukselek. Improvement of dewatering capacity of a petrochemical sludge // Journal of Hazardous Materials. – 2007. [Электронный ресурс]. — URL: https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=E6ZjjI1XxEvhjfqkMcd&page=1&doc=1 (дата обращения 20.09.2017).

62. РД 52.18.575-96 «Методические указания. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектрометрии. Методика выполнения измерений».

63. ГОСТ 17.4.4.02 «Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа».

64. Критерии отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды: методическое пособие по применению / З.А. Васильченко, В.И. Ковалева, А.В. Ляшенко.– М., 2003. – 25 с.

65. Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды: Приказ Министерства природных ресурсов России от 15 июня 2001 г., № 511.