

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)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов
(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Совершенствование технологии получения строительных материалов
из нефтешлама

Студент	Н.О. Козлова	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель	М.В. Кравцова	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультанты	В.В. Петрова	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
	О.А. Головач	
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____
(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнила: Козлова Н.О.

Тема бакалаврской работы: Совершенствование технологии получения строительных материалов из нефтешлама.

Научный руководитель: Кравцова М. В.

Целью работы является снижение негативного воздействия на окружающую среду от сокращения количества накопления нефтешлама за счет их вторичного использования в получении строительных материалов.

Объектом темы исследования являются нефтешламы, накопленные в шламовых амбарах предприятия АО «Самаранефтегаз».

Бакалаврская работа изложена на 60 листах, включает 13 таблиц, 19 рисунков, список из 30 используемых источников.

Бакалаврская работа состоит из введения, двух разделов, заключения и списка используемых источников. Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность выбранной темы.

В первом разделе рассмотрен теоретический анализ и литературный обзор в области применения нефтешлама в качестве строительных материалов, которые показывают возможность его использования в разных областях промышленности. Проанализированы существующие технологии и из предложенных выбран способ получения битума, как наиболее перспективный.

Во втором разделе лабораторными исследованиями определен компонентный состав донного нефтешлама, проведен патентный поиск в области технологий по получению битума, подобрана технология его получения и выполнен расчет материального баланса. Проведен эколого-экономический расчет эффективности предлагаемой технологии по совершенствованию технологии получения битума из нефтешлама.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

ABSTRACT

The topic of the given diploma paper project is «Improving the technology of obtaining building materials from oil sludge».

The aim of the work is to reduce the negative impact on the environment by reducing the amount of oil sludge accumulation due to their secondary use in the production of construction materials.

The object of the research is the oil sludge accumulated in the sludge barns of the enterprise of JSC "Samaraneftegaz".

The bachelor's work consists of an introduction, two chapters, conclusion and a list of sources used. In the introduction, the purpose and objectives of the study are formulated, the relevance of the chosen topic is justified.

The bachelor's work is presented on 60 sheets, includes 13 tables, 19 figures, a list of 30 used sources.

In the first section we present theoretical analysis and literature review in the field of application of oil sludge as construction materials, which show the possibility of its use in different areas of industry. The existing technologies are analyzed and the method of bitumen production, as the most promising, is chosen from the proposed ones.

In the second section, the component composition of the bottom oil sludge is determined, a patent search in the field of technologies for the production of bitumen is carried out, the technology of its production is selected and the calculation of material balance is performed.

The results of the study show that the chosen method has a positive impact on the secondary use of oil sludge and allow the use of processed products in various industries. In conclusion, the main conclusions about the work are made.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Теоретический анализ в области использования нефтешламов как вторичного продукта.....	7
1.1 Литературный обзор в области исследования качественного состава нефтешламов.....	7
1.1.1 Характеристика нефтешламов.....	10
1.1.2 Анализ накопления нефтешламов в амбарах.....	13
1.1.3 Воздействие нефтешлама на окружающую среду.....	15
1.1.4 Требования к качеству нефтешламов для возможности его использования как вторичного продукта.....	20
1.2 Анализ методов переработки нефтешламов, накопленных в амбарах, для получения строительных материалов	21
2 Совершенствование технологии получения строительных материалов из нефтешлама	24
2.1 Экспериментальные исследования нефтешлама	24
2.2 Определение технологических параметров процесса переработки нефтешлама для получения битума	39
2.3 Анализ технологии получения битума из нефтешлама	42
2.4 Совершенствование технологических параметров процесса получения битума.....	46
2.5 Расчет материального баланса технологического процесса	47
2.6 Эколого-экономическое обоснование предложенной технологии..	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	56

ВВЕДЕНИЕ

Нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность является одним из приоритетных направлений в Российской Федерации, страна занимает третье место в мире по объемам перерабатываемого сырья. Самарская область входит в число лидеров по добыче и переработке нефти в Российской Федерации. Самарская область насчитывает около 400 нефтяных месторождений, а также имеются неразработанные территории.

Нефтяные шламы являются самыми многотоннажными отходами нефтедобычи и нефтепереработки, что является крупной экологической проблемой. В ходе добычи, дальнейшей переработки и транспортировки сырой нефти образуется нефтешлам, который подлежит захоронению или переработке. Вторичная переработка нефтешлама является одной из важнейших задач промышленности, так как являются ценнейшим сырьем для переработки и вовлечения во вторичное использование в процессе жизнедеятельности человека, при условии предварительного анализа исходного сырья и подбора оптимальной технологии.

Поиск эффективных технологий и экологически приемлемых методов переработки нефтешламов – основная задача разработчиков. Не менее важными задачами являются решение проблем очистки и утилизации или поиска квалифицированного использования возможных отходов процесса. В каждом конкретном случае необходимо находить аппаратурно-технологические решения, дающие наиболее приемлемое решение по степени очистки и экологическому воздействию.

Таким образом, обусловлена **актуальность темы:**

1. Отсутствие единой реализованной системы вовлечения во вторичную переработку больших объемов исторически накопленных нефтешламов.

2. Отчуждение больших территорий под шламонакопители и загрязнение ими окружающей среды.

3. Динамика увеличения накопления нефтешлама.

Проблема исследования: непрерывное увеличение количества накопления нефтешлама и низкая степень вовлечения во вторичную переработку.

Цель работы: снижение негативного воздействия на окружающую среду от сокращения количества накопления нефтешлама за счет их вторичного использования в получении строительных материалов.

Объект исследования: нефтесодержащие отходы, размещенные в шламовых амбарах АО «Самаранефтегаз».

Предмет исследования: технологический процесс получения битума посредством вовлечения нефтешлама во вторичную переработку.

Задачи работы:

1. Провести теоретический анализ проблемы использования нефтешлама как вторичного продукта переработки для получения строительных материалов.

2. Проведение экспериментальных исследований для качественного анализа нефтешлама.

3. Совершенствование технологии получения битума из нефтешлама.

1 Теоретический анализ в области использования нефтешламов как вторичного продукта

1.1 Литературный обзор в области исследования качественного состава нефтешламов

Проблема существования и исследования состава нефтешлама, а так же его способов утилизации и переработки является предметом ряда научных работ, в которых авторы обозначают свою точку зрения на возможности работы с отходами нефтедобычи и переработки.

Так, в работе исследователей Пляцук Л. Д. и Матюшенко И. проанализированы основные методы утилизации отходов нефтедобычи, применяемые в мировой практике в настоящее время, а так же рассмотрены некоторые технологии переработки нефтяных шламов с получением вторичного продукта с описанием их основных преимуществ и недостатков, связанных с особенностями технологического процесса и метода, положенного в его основу. Авторы оценивают возможность получения инертного грунта, строительного материала, керамзита и других материалов с использованием буровых шламов в ходе комплексной раздельной переработки отходов бурения как наиболее эффективной и перспективной [1].

Литвинова Т.А. в диссертации «Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородосодержащих отходов нефтегазового комплекса» говорит о разработке инновационного процесса, в котором кремнеземсодержащая обезвреживающая композиция смешивается с нефтешламами и получается экологически безопасная органоминеральная добавка (ОМД). В работе разработан способ применения ОМД в производстве керамзита для получения готовой продукции с низкой насыпной плотностью и требуемой прочностью при более низких температурах обжига глины [2].

Разработанные линии по обезвреживанию отходов могут быть внедрены на предприятиях-собственниках отходов, предприятиях по переработке отходов и строительной отрасли.

В патенте №2112758 «Способ получения керамзита» Шпербер Р. Е., Шпербер Е. Р. Шпербер Ф. Р. предлагают использование нефтешлама при производстве строительных материалов, а именно при получении керамзита. Данная технология позволяет получить керамзит с низкой насыпной плотностью и высокой прочностью [3].

Так же, в патенте №87107 «Комплекс двойного обезвреживания и утилизации бурового шлама» авторы Горин В. М., Кабанова М. К., Казмалы И. К., Карташов А. А., Токарева С. А., Уксюзов В. Л. презентуют технологию производства гравия, щебня, керамзита, которая может быть использована непосредственно на буровых площадках для изготовления пористых и плотных заполнителей, для теплоизоляционно-конструкционных и конструкционных бетонов [4].

Группа исследователей: Колобова Е. А. в работе «Утилизация нефтешламов для получения апперетированного наполнителя в композитные материалы», Тимошин А.Ф., Николаев А.П., Бердников А.Г. в работе «Способ утилизации нефтешламов на основе анализа промышленной безопасности технологических процессов» предлагают для обезвреживания отходов использовать комплексное технологическое решение с разделением отходов на жидкую (нефтепродукты, вода) и твердую фазы с последующим обезвреживанием нефтезагрязненного остатка химическим методом и получением продукта утилизации - наполнителя в композиционные материалы [5, 6].

Результатами экспериментальных исследований по разработке композиционной добавки с использованием нефтяных шламов для производства эффективной стеновой керамики в своей работе «Нефтешлам как энерговыделяемый и модифицирующий компонент в технологии строительной керамики» поделились Монтаев С.А., Бисенов К.А., Монтаева

А.С., Тауышев О.У., Жарылгапов С.М. Исследователи установили возможность получения качественной стеновой керамики с пониженными энергетическими затратами по ресурсосберегающей технологий за счет использования конгломератной композиции на основе нефтешламов: добавка конгломератной смеси с нефтешламом в керамическую массу служит в качестве поверхностно активных веществ (ПАВ) благодаря содержанию в них природных эмульгаторов в виде смол, асфальтенов и высокоплавких парафинов, что позволяет облегчить работу формующего оборудования и исключает свильеобразование формовочной массы и гарантирует получение отформованных изделий без трещин и посечек. Таким образом, доказана принципиальная возможность использования нефтешламов в качестве энерговыделяемого и модифицирующего компонента в технологии производства стеновой керамики. При этом достигается не только экономический эффект но и экологический эффект за счет утилизации нефтешламов с выходом готовой продукции [7].

Исследователи E. Karami (Е. Карами), T. Jafari Behbahani (Т. Джафар Бехбахани) в своей работе «Upgrading Iranian petroleum sludge using polymers (Модернизация иранского нефтяного шлама с использованием полимеров)» оценивали использование нефтешламов иранской нефтепроводной и телекоммуникационной компании для производства асфальта. Ученые проанализировали приближенную структуру нефтешлама и провели сравнение со структурой обычного битума для дорожного строительства. Пятьдесят процентов нефтешлама в битуме и 2% полимера и 15% нефтешлама в смеси с битумом дали наилучшие результаты и подтвердили экономическую жизнеспособность [8].

Juan Daniel Martínez (Жуан Даниэль Мартинез), Santiago Betancourt-Parra (Сантьяго Бетанкорт-Парра), Ivonne Carvajal-Marín (Ивонне Карважал-Марин), Mariluz Betancur-Vélez (Марилуз Бетанкур-Велез) в работе «Ceramic light-weight aggregates production from petrochemical wastes and carbonates (NaHCO₃ and CaCO₃) as expansion agents (Способ получения керамических

облегченных заполнителей из нефтехимических отходов и карбонаты (NaHCO_3 и CaCO_3) как агенты расширения)» описывают производство керамического легкого заполнителя (LWA) из смесей нефтехимических отходов (нефтесодержащих отходов и нефтешламов), обычной глины и двух различных карбонатов (NaHCO_3 и CaCO_3), используемых в качестве расширителей [9].

Таким образом, вовлечение всё больших объемов нефтешламов является актуальной задачей для исследователей, что позволяет разрабатывать новые и совершенствовать существующие технологии, для минимизации негативного воздействия на окружающую среду, внедрения нефтешламов в переработку и получения вторичных ресурсов для жизнедеятельности человека.

1.1.1 Характеристика нефтешламов

Накопление нефтешлама в шламонакопителях амбарного типа происходит в процессе добычи и переработки нефти, также в ходе очистки резервуаров и технологического оборудования, устранения аварийных разливов.

Кроме образования нефтешлама на предприятиях нефтехимии и нефтедобычи происходит накопление и других видов отходов, таких как:

- загрязненные грунты, буровой шлам;
- кислый гудрон;
- отработанные катализаторы;
- адсорбенты;
- зола;
- твёрдый остаток нефти;
- смолистые вещества;
- уловленная при очистке выбросов пыль.

Нефтяные шламы являются самым объемным отходом нефтедобычи и нефтепереработки, что является крупной экологической проблемой. Из

одной тонны сырой нефти в процессе её переработки выход нефтешламов составляет примерно 7 килограммов.

Нефтешлам представляет собой сложную смесь, компонентами которой являются продукты нефти, а так же механические примеси: глины, минералы, песок, вода. Состав и пропорции компонентов в нефтешламовой эмульсии может варьироваться в зависимости от источника. Такой тип отходов представляет собой большую опасность окружающей среде: попадая в воду, почву, загрязняя воздух, данный тип промышленных отходов наносит непоправимый урон экологии. Применение нефтешлама в качестве сырья является одним из рациональных и эффективных методов его реализации, так как при этом достигается конкретный экологический и экономический результат. Использование нефтяного шлама в качестве вторичного сырья – следующий этап, приближающий промышленность к безотходному производству.

С течением времени происходит разложение нефтешлама на несколько слоев. Верхний слой - нефтемазутный по своему составу является масляным - это трудноразделимая эмульсия нефтепродуктов. В составе среднего слоя - водоземлюсионного преобладают вода и нефтепродукты. Нефтешлам исторического наследия - нижний слой, представляет собой донные осадки амбарного шламакопителя, характеризующаяся следующими особенностями: густая, вязкая, пастообразная масса, достаточно сильно обводненная. Данные о компонентном составе слоев нефтешламакопителя приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Компонентный состав нефтешлама

Название компонента	Количество, масс %		
	вода	мехпримеси	нефтепродукты
нефтешлам: – верхний слой (нефтемазутный)	1-5	1-5	90-98

Продолжение таблицы 1

Название компонента	Количество, масс %		
	вода	мехпримеси	нефтепродукты
– средний слой (водоэмульсионный)	25-70	1-15	23-55
– нижний слой (донные отложения)	1-25	35-80	1-10

Ученые считают, что нефтяные российские компании каждый год образуют примерно 500 тыс. тонн нефтешлама, а общее количество этого отхода в так называемых земляных амбарах равняется 4,5 млн. тонн.

По данным 2007 года на территории Самарской области образовалось около 19 тысяч тонн нефтешламов. Кроме того, более 100 тысяч тонн нефтешламов находятся в шламонакопителях и шламовых амбарах предприятий области. Переработке подверглось порядка 17,7 тысяч тонн (в том числе и застаревшего нефтешлама). Однако объемы нефтешламов, находящиеся на объектах временного хранения и захораниваемые на полигонах промышленных отходов показывают, что в регионе сохраняется проблема недостатка мощностей перерабатывающих их технологических установок.

Накопители крупных нефтепромышленных комплексов занимают десятки гектаров выведенных из хозяйственного использования территорий и являются объектами экологической, пожарной и санитарно-гигиенической опасности. На территории региона насчитывается около 40 объектов размещения углеводородсодержащих отходов (шламовые амбары, пруды дополнительного отстоя, шлагоилонакопители и т.д.). Большинство из них не имеют владельцев. По мере строительства современных резервуарных парков хранения сырья и продуктов, шламонакопителей с высоким уровнем инженерной защиты окружающей среды старые объекты размещения

нефтешламов выводятся из эксплуатации, но продолжают оставаться источниками комплексного загрязнения всех компонентов экосистем.

1.1.2 Анализ накопления нефтешламов в амбарах

Нефтешлам относится к отходам III класса опасности для окружающей природной среды.

Каждый шламонакопитель с нефтешламом представляет собой серьезную угрозу населенным пунктам, природе и подземным источникам. Количество мест хранения только возрастает, отчуждая большие площади из использования.

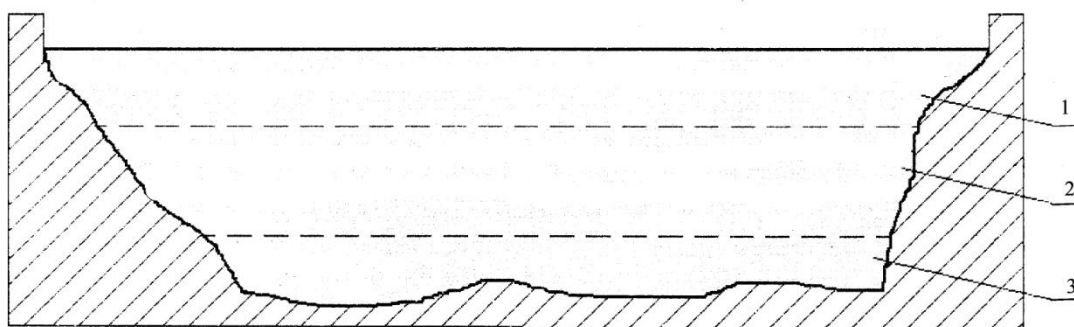
В данной работе был рассмотрен шламоилонакопитель №1 (рисунок 1) расположенный в Кинель-Черкасском районе Самарской области рядом с городом Отрадный в 4,58 км от его границ.



Рисунок 1 – Шламоилонакопитель №1

Шламонакопитель введен в пользование в 1977 году. Занимаемая площадь 43 100 м². Вместимость 161 606,250 м³ (155 142,000 т). На данный момент занято 44 715 м³ (40 690,65 т) [10].

В зависимости от компонентного состава и характеристик отходов добычи и переработки нефти каждый шламонакопитель имеет индивидуальные особенности - пропорций многокомпонентных образований нефтешлама, состоящего из водной части, мехпримесей и нефтепродуктов и др. При длительном хранении нефтешлама в открытых накопителях происходит естественный процесс уплотнения эмульсий и изменения химического состава. Каждый слой нефтешлама в накопителе также имеет отличительные особенности. На рисунке 2 указаны поуровневые слои шламонакопителя.



1 - нефтемаслянистый слой; 2 - водоземлянистый слой; 3 - донные отложения

Рисунок 2 – Поуровневые слои шламонакопителя

В таблице 2 указаны основные виды отходов, подлежащих размещению на площадках шламонакопителей.

Таблица 2 – Основные виды отходов, размещаемых в шламонакопителях

Наименование отхода	Код ФККО
Всплывшие нефтепродукты из нефтеловушек и аналогичных сооружений	4 06 350 01 31 3
Шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов	9 11 200 02 39 3

Продолжение таблицы 2

Наименование отхода	Код ФККО
Грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15% и более)	9 31 100 01 39 3

1.1.3 Воздействие нефтешлама на окружающую среду

Отходы нефтедобычи и нефтепереработки оказывают негативное влияние на экологическую ситуацию на территории их хранения в открытых амбарах, которое можно оценить с точки зрения следующих факторов:

- сложность состава, подвергающегося изменению с течением времени и происхождением естественных процессов;
- сложность структуры экосистемы, находящейся в процессе постоянного развития и изменения;
- многообразие и изменчивость внешних факторов, влияющих на экосистему (температуры, влажности, давления и т.д.) [11].

Наличие нефтепродуктов смещает равновесие естественных природных балансов, экранируя солнечное излучение, изменяя газообмен, процессы испарения. При определенных условиях нефтяные пленки проникают в экосистему, загрязняя почву и водные ресурсы. Загрязнение воздуха происходит в результате испарения углеводородов. Накопление жидких отходов на производственных территориях может привести к интенсивному загрязнению почвы, воздуха и грунтовых вод.

Для загрязняющих веществ, присутствующих в нефтесодержащих отходах, характерна высокая растворимость в воде и летучесть, также они являются растворителями и могут концентрировать другие вещества. Все это представляет опасность контакта нефтеотходов с природной средой [12].

Техногенное воздействие нефтесодержащих отходов значительно преобразует состояние геоэкологической среды, ухудшая ее естественную

защищенность подземных вод, активизацию геохимических и геомеханических процессов, смену естественного микробиоценоза.

Таким образом, нефтесодержащие отходы являются чрезвычайной опасностью для экосистем. При размещении таких отходов необходимо соблюдать ряд правил по транспортировке, организации и хранению для наименьшего ущерба окружающей среде и человеку.

В приведенной далее таблице 3 [13] рассматривается качественный состав отходов, размещаемых в шламонакопителях, по федеральному классификационному каталогу отходов.

Таблица 3 – Качественный состав по ФККО

Код ФККО	Название	Химический состав отхода	Источник информации
4 06 350 01 31 3	всплывшие нефтепродукты из нефтеловушек и аналогичных сооружений	углеводороды предельные - 63; Углеводороды непредельные - 2; Бензин - 2; Толулол - 2; Ксилол - 1; Вода - 30	Приказ ГУПР и ООС МПР России по Ханты-Мансийскому автономному округу № 75-Э от 16 июня 2004 г. "Об утверждении примерного компонентного состава опасных отходов, присутствующих в ФККО, которые не нуждаются в подтверждении класса опасности для окружающей природной среды"
Альтернативное название отхода			
	Всплывающие нефтепродукты нефтеловушек	Нефтепродукты - 70; Вода - 30	Методические рекомендации по разработке проекта нормативов предельного размещения отходов для теплоэлектростанций, теплоэлектроцентралей, промышленных и отопительных котельных. Санкт-Петербург 1998 г.
Альтернативное название отхода			
	Шлам от зачистки нефтеловушки	Вода - 0,1; Нефтепродукты - 99,30759; Зола (песок) - 0,592	Протокол количественного химического анализа, проведенного аккредитованной лабораторией.
		углеводороды предельные 63%, углеводороды непредельные 2%, бензин 2%, толуол 2%, ксилол 1%, вода 30%	Лабораторные исследования компонентного состава проб отходов

Продолжение таблицы 3

Код ФККО	Название	Химический состав отхода	Источник информации
9 11 200 02 39 3	шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов		
	Шлам очистки емкостей от горюче-смазочных материалов	Нефтепродукты вязкие (по нефти) - 15,0; Железо (валовое содержание) - 85	СТО ГАЗПРОМ 12-2005. Каталог отходов производства и потребления дочерних обществ и организаций ОАО Газпром, ВНИИГАЗ, 2005 г.
Альтернативное название отхода			
	отходы образующиеся от зачистки резервуаров	Вода- 70; Механические примеси- 26; Нефтепродукты – 4	Нормы технологического проектирования предприятий по обеспечению нефтепродуктами (нефтебаз), ВНТП 5-95, Минтопэнерго России, 1995
		Нефтепродукты – 63,12; Влага – 8,29; Песок – 28,59;	Лабораторные исследования компонентного состава проб отходов.
		нефтепродукты 16,6%, вода 80,1%, оксид железа 2,55%, диоксид кремния 0,75%	Лабораторные исследования компонентного состава проб отходов.

Продолжение таблицы 3

Код ФККО	Название	Химический состав отхода	Источник информации
9 31 100 01 39 3	грунт, загрязненный нефтью или нефтепродуктами (содержание нефти или нефтепродуктов 15 % и более)		
Альтернативное название отхода			
	Грунт, содержащий нефтепродукты	Песок - 35-45; Грунт - 35-45; Мазут - до 30	Методические рекомендации по разработке проекта нормативов предельного размещения отходов для теплоэлектростанций, теплоэлектроцентралей, промышленных и отопительных котельных. Санкт-петербург 1998 г.
Альтернативное название отхода			
	Песок, загрязненные разнородными нефтепродуктами в количестве 10 % и более	Песок, грунт – 85; Нефтепродукты вязкие (нефть, газовый конденсат, мазут) – 6; Нефтепродукты жидкие бензин, керосин, минеральные масла) - 3,5; Нефть многосернистая - 5,5	СТО ГАЗПРОМ 12-2005. Каталог отходов производства и потребления дочерних обществ и организаций ОАО Газпром, ВНИИГАЗ, 2005 г.

1.1.4 Требования к качеству нефтешламов для возможности его использования как вторичного продукта

Для определения области применения нефтешлама необходимо провести предварительный анализ качественного состава исходного сырья. Схема 1 иллюстрирует стадии первичной обработки и анализа нефтешлама.



Рисунок 3 – Схема технологических стадий переработки нефтешлама и анализ состава

В зависимости от полученных параметров будут варьироваться применяемые технологии. Если полученные данные не соответствуют применительно к какой либо схеме, то необходимо довести состав до нужного предварительной обработкой.

Транспортировка накопленного нефтешлама не является целесообразной по причине больших затрат. Поэтому для уменьшения занимаемых объемов рациональным решением является установка и постройка объектов переработки рядом с местами хранения, местами образования отхода. Вовлечение во вторичную переработку позволит использовать и применять нефтешлам в различных отраслях жизнедеятельности человека.

1.2 Анализ методов переработки нефтешламов, накопленных в амбарах, для получения строительных материалов

Нефтешлам, образующийся на предприятиях в процессах добычи нефти, транспортировки и очистки оборудования и цистерн используется для собственных нужд предприятия или складировается в шламовые накопители.

Применение нефтешлама в качестве вторичного сырья является одним из наиболее перспективных методов обращения с отходами нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей области. Это позволит улучшить экологическую ситуацию и приведет к более рациональному использованию ценных природных ресурсов. Переработка нефтешламов направлена на использование рентабельных и экологически безопасных технологий, применение типового оборудования и безотходной технологии очистки и утилизации. На рисунке 4 показаны области возможного применения нефтешлама в качестве строительного материала.

Вторичная переработка нефтешламов



Рисунок 4 – Сферы применения продуктов вторичной переработки нефтешлама

Подбор технологии переработки нефтешлама в строительный материал стоит начать с изучения его качественного и компонентного состава, а также свойствами и экологической безопасности процесса и получаемого продукта. Данные об областях применения нефтешлама в зависимости от его параметров указаны в таблице 4 [14].

Таблица 4 – Области применения нефтяных шламов в зависимости от их технологической природы их состава

Область применения	Виды нефтесодержащего отхода	Состав нефтешлама, % масс.		
		Органическая часть	Минеральная часть	Вода
Дорожное строительство	Нефтешламы НПЗ	8-10	70-75	17-20
	Шлам нефтедобычи	6-40	50-87	5-10
Строительные материалы	Нефтешлам сгущенный	20-25	55-65	10-25
	Масло и нефтешлам НПЗ	13-28	59-77	10-22
	Нефтешлам с установки «Альфа-Лаваль»	13-18	61-78	11-23
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 кислый гудрон	20-26	54-69	18-20

Выводы к первому разделу

Рассмотренные исследования в сфере обращения с нефтесодержащими отходами выявили потребность в единой системе обращения в области утилизации и переработки нефтешлама несмотря на наличие множества подходов и технологий. Нефтесодержащие отходы следует вовлекать во вторичную переработку с целью минимизации техногенного воздействия на окружающую среду с учетом их особенностей, с целью их максимальной вовлеченности в ресурсооборот.

В настоящее время основная масса технологий, применяемых для утилизации нефтесодержащих отходов, вовлекает в переработку верхний слой амбарных нефтешламов, оставляя нижний-донный слой исторического накопления нетронутым.

Для выявления пригодности нефтешлама и подбора нужной технологии необходимо провести экспериментальные исследования с целью анализа его химического состава и свойств. Что в дальнейшем позволит выбрать оптимальный метод вторичной переработки в различных отраслях производства.

Наиболее перспективными технологиями по переработке нефтешламов является их использование в производстве строительных материалов. При этом необходимо учитывать эколого-экономическое обоснование выбора и перспективность реализации технологии.

2 Совершенствование технологии получения строительных материалов из нефтешлама

2.1 Экспериментальные исследования нефтешлама

Предметом исследования является нефтешлам исторического наследия, накопленный в шламовых амбарах АО «Самаранефтегаз». Для изучения был взят нижний - донный слой отстойника. Эксперименты проводились в лабораторных условиях в соответствии с методиками.

Определение влажности

Ход работы:

Влажность определяли как отношение массы воды, удаленной из шлама высушиванием до постоянной массы, к массе влажного шлама.

Взяли навеску массой 100,41 г (Рисунок 5).



Рисунок 5 – Навеска нефтешлама

Поместили в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс и плотно закрыли крышкой. Пробу шлама предварительно выпарили на водяной бане. Бюкс открыли и вместе с крышкой поместили в нагретый сушильный шкаф и высушивали при температуре 105°C в течение 5 часов. Охладили до комнатной температуры в эксикаторе в течение 30 минут,

взвесили с точностью до второго десятичного знака. Выпаривали до тех пор, пока масса между двумя последовательными взвешиваниями не превышала 0,02 г.

Вычислили влажность по формуле:

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \% , \quad (1)$$

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.

$$W = \frac{(100,41 - 86,74)}{100,41} \cdot 100\% = 13,61\%$$

Определение массовой концентрации хлорид-ионов

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02

Настоящая 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 [15]:

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

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.

$$W = \frac{100410}{35,5 \cdot 0,1 \cdot 100,41} = 2,82 \text{ г}$$

Определение механических примесей

ГОСТ 6370-83

Настоящий 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.

Ход работы:

В стакан поместили подготовленную пробу шлама, массой 50,4 г. и разбавили подогретым растворителем (толуолом), объемом 250 мл. На рисунке 6 предоставлены реактивы эксперимента.

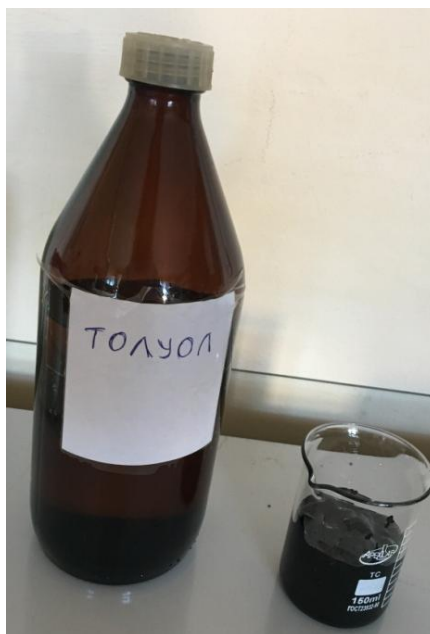


Рисунок 6 – Реагенты эксперимента

Содержимое стакана фильтровали через подготовленный бумажный фильтр, помещенный в стеклянную воронку. На рисунке 7 показан процесс фильтрования смеси нефтешлама с толуолом.



Рисунок 7 – Процесс фильтрования смеси нефтешлама и толуола

Фильтр высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C 45 минут. Затем закрывали 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.

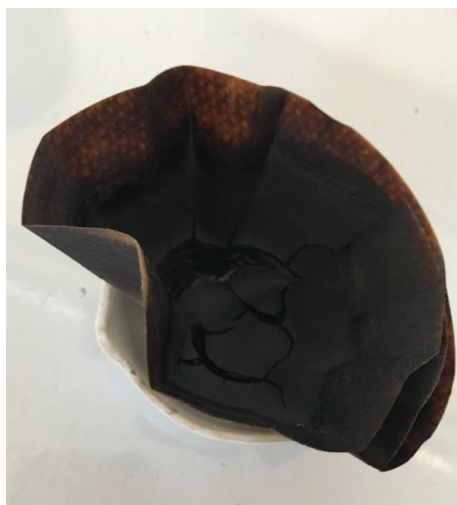


Рисунок 8 – Механические примеси на фильтре после высушивания

Массовую долю механических примесей в процентах вычислили по формуле [16]:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100\%, \quad (3)$$

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.

$$X = \frac{73,29 - 50,23}{50,42} \cdot 100 \% = 45,75 \%$$

Определение массовой доли нефтепродуктов

ПНД Ф 16.1:2:2:2:2.3:3.64-10

Определение массовой доли нефтепродуктов 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.

Ход работы:

Взяли 2 навески массой $m_1=5,05$ г и $m_2=5,05$ г. Навески поместили в колбы вместимостью 150 см^3 , смочили хлороформом (рисунок 9).



Рисунок 9 – Реагенты эксперимента

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 см³ хлороформа. На рисунке 10 показан процесс фильтрования смеси нефтешлама и хлороформа.



Рисунок 10 – Процесс фильтрования смеси нефтешлама и хлороформа

Хлороформный экстракт выпаривали. Когда в колбе осталось 10-15 см³ жидкости отгонку прекратили. Содержимое колбы слили в стаканчик вместимостью 50 см³, колбу дважды промыли хлороформом по 5-10 см³, эти 2 порции слили в тот же стаканчик, который поместили в вытяжной шкаф для испарения. Оставшийся в стаканчике после испарения хлороформа осадок растворили 5-10 см³ гексана. Полученный раствор пропустили через хроматографическую колонку для избавления от полярных соединений. После того как над оксидом алюминия останется слой раствора 1-2 см колонку промывали тремя порциями гексана по 2 см³, предварительно ополоснув им стаканчик. Прошедший раствор собрали в стаканчик. Гексан испарили при комнатной температуре. После испарения стаканчик взвесили. На рисунке 11 предоставлена хроматографическая колонка для проведения анализа на содержание нефтепродуктов в нефтешламе.



Рисунок 11 – Хроматографическая колонка для проведения анализа на содержание нефтепродуктов в нефтешламе

Содержание нефтепродуктов (X) вычислили по формуле [17]:

$$X = \frac{A}{B} \cdot 1000, \quad (4)$$

где A - найденное количество нефтепродуктов, мг;

B - навеска образца, взятая для анализа, г.

$$X = \frac{2,03}{5,00} \cdot 100 \% = 40,64 \%$$

$$X = \frac{2,04}{5,05} \cdot 100 \% = 40,63 \%$$

Биотестирование. Дафнии. Определение токсичности

ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 ; Т 16.1:2:2.3:3.9-06

Ход работы:

Взяли навеску пробы шлама массой 100,14 г. Добавили 400 см³ 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 $100\text{-}200 \text{ см}^3$. В четыре аналогичных стакана добавили по 180 см^3 культивационной воды. После этого в первый из них перенесли 20 см^3 водного экстракта, во второй, третий и четвертый - по 20 см^3 , соответственно, из первого, второго и третьего стаканов. 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 см^3 исследуемой воды. В них же поместили по десять дафний в возрасте 6 - 24 ч. Пробы воды и тест - организмы поместили во вращающуюся кассету устройства для экспонирования рачков УЭР - 03 (рисунок 12). Учет смертности дафний в опыте и контроле проводили спустя 24 часа и 48 часов.



Рисунок 12 – Проведение биотестирования на дафниях в УЭР - 03

В таблице 5 представлены результаты эксперимента биотестирования на тест - организмах дафниях за 24 и 48 часов.

Таблица 5 – Результаты биотестирования дафний

	Кол- во дафний изначально	24 часа эксперимента	48 часов эксперимента
0%	10	10	10
	10	10	9
	10	10	10
0,01%	10	10	8
	10	9	7
	10	10	8
0,1%	10	9	7
	10	9	8
	10	9	6
1%	10	8	6
	10	7	6
	10	8	7
10%	10	7	6
	10	7	6
	10	6	4
100%	10	4	0
	10	5	0
	10	5	0

Обработка результатов:

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).

Для определения острой токсичности рассчитали процент погибших в тестируемой воде дафний (А,%) по сравнению с контролем по формуле [2]:

$$A = \frac{x_k - X_T}{x_k} \cdot 100 \% \quad (5)$$

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).

$$A_1 = \frac{10-8}{10} \cdot 100\% = 20\%$$

$$A_2 = \frac{10-7}{10} \cdot 100\% = 30\%$$

$$A_3 = \frac{10-6}{10} \cdot 100\% = 40\%$$

$$A_3 = \frac{10-5}{10} \cdot 100\% = 50\% \text{-ЛКР-летальная кратность разбавления}$$

$$A_5 = \frac{10-0}{10} \cdot 100\% = 100\%$$

Величину БКР₁₀₋₄₈ рассчитали по формуле [18]:

$$\text{БКР}_{10-48} = 10^{\frac{(\lg P_G - \lg P_M) \cdot (A_M - 0,1)}{A_M - A_G}} + \lg P_M \quad (6)$$

где P_G - 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_G - величины А, соответствующие этим разбавлениям, выраженных в долях единицы.

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

Отсюда следует, что концентрация пробы является безвредной для дафний.

Ход работы:

Подготовленную к биотестированию вытяжку в объеме 100 см³ перенесли в стеклянный стакан емкостью 200 см³. Для получения ряда разбавлений анализируемой пробы, кратных десяти, в четыре аналогичных стакана добавили по 45 см³ дистиллированной воды. После этого в первый из них перенесли 5 см³ водного экстракта, во второй, третий и четвертый - по 5 см³, соответственно, из первого, второго и третьего стаканов. 5 см³ из последнего стакана отбросили. Наряду с разбавленной тестируемой водой в отдельные стаканы внесли 45 см³ исходной вытяжки для тестирования и 45 см³ контрольной (дистиллированной) воды. Таким образом, получили 6 вариантов объемом 45 см³:

1. Контрольная проба;
2. Исходная (неразбавленная) водная вытяжка;
3. Вытяжка, разбавленная в 10 раз;
4. Вытяжка, разбавленная в 100 раз;
5. Вытяжка, разбавленная в 1000 раз;
6. Вытяжка, разбавленная в 10000 раз.

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.

Содержимое каждого стакана разлили по 6 мл во флаконы-реакторы (по 4 флакона на каждый вариант тестируемой воды, включая контрольную пробу). На рисунке 13 показано проведение эксперимента биотестирования на хлорелле в культиваторе.



Рисунок 13 – Проведение биотестирования на хлорелле в культиваторе

В таблице 6 представлены результаты эксперимента биотестирования на тест - организме хлорелле.

Таблица 6 – Результаты биотестирования хлореллы

Концентрация	Плотность
0%	0,136
	0,141
	0,156
	0,162
0,01%	0,153
	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

Продолжение таблицы 6

Концентрация	Плотность
10 %	0,096
	0,146
	0,124
	0,094
100 %	0,056
	0,035
	0,055
	0,055

Рассчитали относительную разницу средней величины оптической плотности для каждого разведения по сравнению с контролем [19]:

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

где D_k и D_0 - средние значения оптической плотности в контроле и в опыте, соответственно.

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

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

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

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

$$I_5 = \frac{0,1488 - 0,0503}{0,1488} \cdot 100\% = 66,2\%$$

Величину токсичной кратности разбавления рассчитали по формуле [19]:

$$TKP = 10^{\frac{(\lg P_6 - \lg P_M) \cdot (I_M - 0,1)}{I_M - I_6}} + \lg P_M, \quad (8)$$

$$TKP=10^{\frac{(\lg 1000-\lg 100)\cdot(0,21-0,1)}{0,21-0,155}}+\lg 100=10^{2,18}=151,36$$

В соответствии с таблицей 7 определили класс опасности нефтешлама.

Таблица 7 – Определение класса опасности

Класс опасности	TKP
1	>10000
2	от 10000 до 1001
3	от 1000 до 101
4	<100
5	1

Из полученных расчетов величины токсичной кратности разбавления получили значение класса опасности, относящее нефтешлам к 3 классу умеренно-опасных отходов.

В таблице 8 показаны результаты проведенных опытов в соответствии с применяемыми методиками.

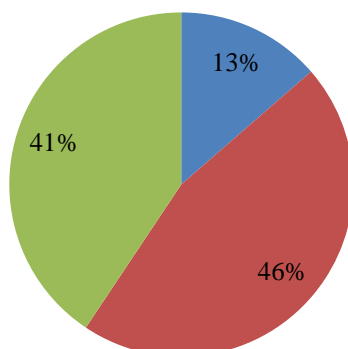
Таблица 8 – Качественные характеристики нефтешлама

Наименование показателей в нефтешламе	Методика	Результат
Плотность при 20° С, кг/м ³	ГОСТ 3900	891
Плотность обезвоженного, кг/м ³	ГОСТ 3900	1220
Содержание воды, %	ГОСТ 2477	13,61
Содержание мехпримесей, %	ГОСТ 6370	45,75
Содержание нефтепродуктов, %	ПНД Ф16.1:2:2:2:3:3.64-10	40,64
Содержание ароматических углеводородов, г	ГОСТ 6994-74	11,17

На исследование был предоставлен третий - нижний донный слой шламакопителя. Опыты проводились с периодичностью раз в полгода, что показывает изменение качественного состава с течением времени. По данным проведенных работ были получены результаты, представленные на рисунке 14.

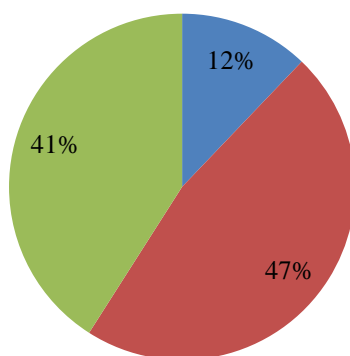
Состав нефтешлама (июль, 2018 г.)

■ Вода (13,61 %) ■ Механические примеси (45,75 %) ■ Нефтепродукты (40,64 %)



Состав нефтешлама (декабрь, 2018 г.)

■ Вода (12,14 %) ■ Механические примеси (46,89 %) ■ Нефтепродукты (40,97 %)



Состав нефтешлама (июнь, 2019 г.)

■ Вода (10,64 %) ■ Механические примеси (47,34 %) ■ Нефтепродукты (41,75 %)

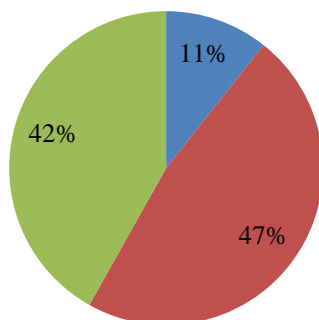


Рисунок 14 – Качественный состав нефтешлама

2.2 Определение технологических параметров процесса переработки нефтешлама для получения битума

Для определения подходящей методики получения битума из нефтешлама необходимо провести предварительный анализ существующих технологий. Результаты патентного поиска технологий и их технические особенности внесены в таблицу 9.

Таблица 9 – Результаты патентного поиска по получению битума из нефтешлама

№ документа	Дата публикации	Патентообладатель	Авторы	Название	Технические особенности		Ссылки
					Достоинства	Недостатки	
2 495 076	10.10.2013	Закрытое акционерное общество Научно-производственная компания "Интергаз" (RU)	Анигуркин Максим Викторович (RU), Важненко Алексей Алексеевич (RU), Гопоненко Евгений Трофимович (RU), Ерусланов Алексей Васильевич (RU), Панфилов Вячеслав Александрович (RU), Рассохин Игорь Васильевич (RU)	Способ переработки горючих углерод- и/или углеводородсодержащих продуктов, реактор для его осуществления (варианты) и установка для переработки горючих углерод- и/или углеводородсодержащих продуктов	Создание экологически чистого способа промышленной переработки	Техническое решение обладает относительно высокой сложностью.	[21]
2 506 303	10.02.2014	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования	Пивсаев Вадим Юрьевич (RU), Красников Павел Евгеньевич (RU), Ермаков Василий Васильевич (RU), Пименов Андрей Александрович (RU),	Способ переработки нефтесодержащих шламов	Увеличение выхода светлых нефтепродуктов, полное полезное использование отхода	Получение полупродукта-гудрона	[22]

Продолжение таблицы 9

№ документа	Дата публикации	Патентообладатель	Авторы	Название	Технические особенности		Ссылки
					Достоинства	Недостатки	
		Самарский государственный технический университет (RU)	Радомский Владимир Маркович (RU), Быков Дмитрий Евгеньевич (RU)				
2 566 766	27.10.2015	Симонов Александр Анатольевич (RU), Буряк Алексей Константинович (RU), Сидоров Вячеслав Егорович (RU), Кильмухаметов Хабир Венерович (RU), Латипов Адикар Галияскарович (RU)	Симонов Александр Анатольевич (RU), Буряк Алексей Константинович (RU), Сидоров Вячеслав Егорович (RU), Кильмухаметов Хабир Венерович (RU), Латипов Адикар Галияскарович (RU)	Установка по утилизации отходов мазутного производства и мазутных нефтешламов	Расширенные функциональные возможности	Не выявлены	[23]
2 448 153	20.04.2012	Щукин Владимир Анатольевич (RU)	Щукин Владимир Анатольевич (RU)	Способ гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья с использованием вихревого реактора (ВР)	Специальной предварительной подготовки сырья не требуется.	Получение полупродукта-гудрона	[24]

Продолжение таблицы 9

№ документа	Дата публикации	Патентообладатель	Авторы	Название	Технические особенности		Ссылки
					Достоинства	Недостатки	
2513196	20.04.2014	Открытое акционерное общество "Татнефть" им. В.Д. Шашина (RU)	Ибрагимов Наиль Габдулбариевич (RU), Салихов Илгиз Мисбахович (RU), Ахмадуллин Роберт Рафаэлевич (RU), Гафиятуллин Сагит Самигуллович (RU), Каримов Айрат Идрисович (RU)	Способ переработки нефтешлама	Разделение высокоустойчивого нефтешлама на нефтяную и водную фазу	Требуется предварительная обработка нефтешлама	[25]
02404226	20.11.2010		Корольков Алексей Вячеславович (RU)	Мобильная технологическая линия и способ получения из нефтяного шлама котельного топлива или сырья для производства битума (МТЛ-40)	Мобильность и транспортабельность установки	Низкое качество очистки. Получение сырья для производства битума	[26]
5723042	03.03.1998	Bitmin Resources Inc	Strand William L. Banks Anthony F.	Oil sand extraction process (Процесс добычи песка)	Переработка тяжелых нефтей, нефтяных остатков	Узкие функциональные возможности	[27]

Наиболее подходящим вариантом исполнения поставленной задачи является патент «Установка по утилизации отходов мазутного производства и мазутных нефтешламов» авторов А. А. Симонов, А. К. Буряк, В. Е. Сидоров, Х. В. Кильмухаметов, А. Г. Латипов. Разработанный ими патент удовлетворяет потребность получения битума из нефтешлама, также из отхода его получения технология позволяет выделить и другие продукты, такие как: бензин, дизельное топливо, индустриальное масло, что приводит к практически безотходной технологии. Вторичное использование такого отхода как нефтешлам позволяет применять продукты его переработки в нескольких сферах промышленности.

2.3 Анализ технологии получения битума из нефтешлама

Выбранная технология на основе патента позволяет получить несколько продуктов, проходя все стадии процесса переработки нефтешлама. Главным продуктом является битум, а остальные побочные из отходов получения битума. На рисунке 15 показана схема переработки нефтешлама.

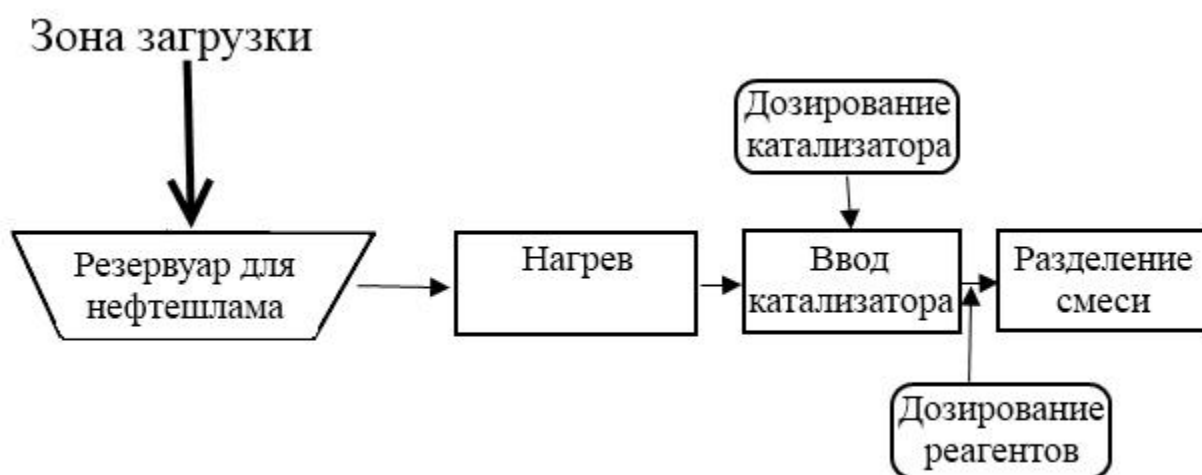


Рисунок 15 – Схема переработки нефтешлама

На рисунке 16 приведены получаемые продукты от внедрения технологического процесса переработки нефтешлама.

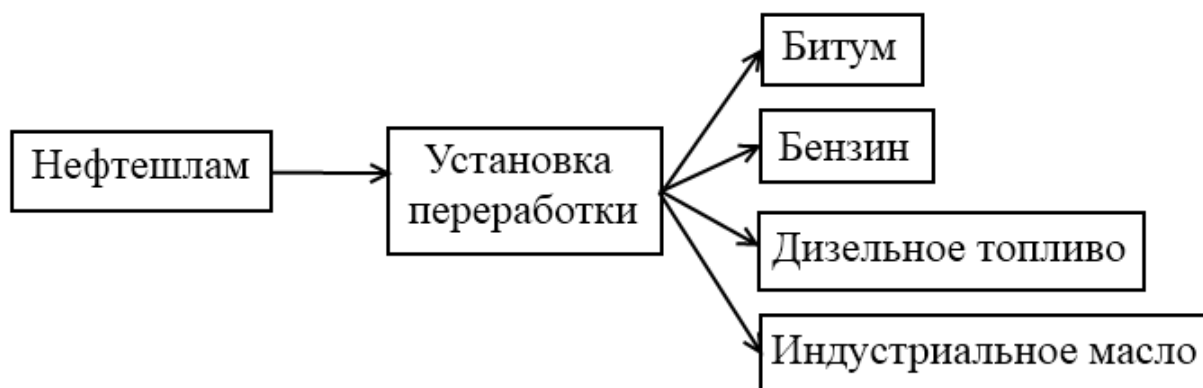


Рисунок 16 – Схема получаемых продуктов от переработки нефтешлама

Преимущества технологии:

- возможность создания мобильной установки
- вовлечение нефтешлама в ресурсооборот
- получение продуктов применимых в различных отраслях жизнедеятельности человека
- малоотходность (безотходность) применимой технологии

Для вовлечения нефтешлама в переработку необходимо его соответствие определенным требованиям к составу (таблица 10) [14].

Таблица 10 – Требования к нефтешламу шламонакопителей для изготовления битума

Наименование показателей	Значение
Плотность, г/см ³	0,86 - 0,97
Массовая доля нефтепродуктов, % более	20 ± 1
Массовая доля воды, % менее	50 ± 1
Массовая доля механических примесей, % менее	50 ± 1

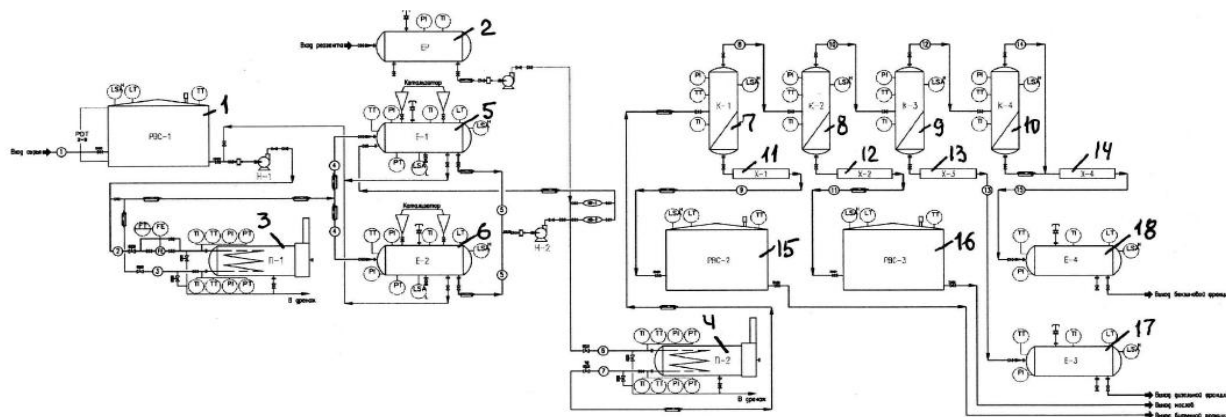
Запатентованная технология [23]

Исходное сырье - мазут или нефтешлам при температуре 40±50°C поступает в сырьевой резервуар 1, вход подачи сырья которого соединен трубопроводом со средствами подачи сырья от внешнего источника. Закачка

сырья может производиться с использованием соответствующего насосного агрегата до заполнения емкости на 80-90% для свободного выделения газов.

Из заполненного сырьевого резервуара 1 сырье направляют по трубопроводу, который может быть оснащен вентилями и насосом в первый подогреватель 3. Откачку сырья из сырьевого резервуара 1 производят с давлением $0,18 \div 0,21$ МПа и расходе, примерно, 7916 кг/ч. Расход может быть выше и ниже, в зависимости от производительности установки. Сырье подогревается в первом подогревателе 3 до температуры активного действия катализатора $+170-200^{\circ}\text{C}$ и подается первую 5 и вторую 6 емкости для ввода катализатора. По трубопроводу, объединяющему выходы первой 5 и второй 6 емкости для ввода катализатора (из расчета 10-15 кг на тонну сырья) и емкости 2 для подготовки и дозирования реагентов (прямогонный бензин, печное топливо) из расчета от 10 до 20 литров на тонну, в зависимости от исходного сырья подогретое сырье подается для дополнительного подогрева во второй подогреватель 4, где производят подогрев до температуры $300-450^{\circ}\text{C}$ (при данной температуре начинает происходить разделение сырья на фракции) и из него в последовательно установленные первую 7, вторую 8, третью 9 и четвертую 10 колонны, представляющие собой ректификационные колонны в виде вертикальных емкостей с внутренними устройствами (насадками и тарелками). Первая колонна 7 выполнена с возможностью выделения битума, который через ее нижний слив трубопроводом через первый воздушный холодильник 11 подается в накопительный резервуар 15 битума, а ее выход отработанного продукта соединен со входом второй колонны 8, выполненной с возможностью выделения индустриального масла, которое через ее нижний слив трубопроводом через второй воздушный холодильник 12 подается в накопительный резервуар 16 индустриального масла, а ее выход отработанного продукта соединен со входом третьей колонны 9, выполненной с возможностью выделения дизельного топлива, которое через ее нижний слив трубопроводом через третий воздушный холодильник 13

подается в накопительную емкость 17 дизельного топлива, а ее выход отработанного продукта соединен со входом четвертой колонны 10, выполненной с возможностью выделения бензина, который через ее нижний слив трубопроводом через четвертый воздушный холодильник 14 подается в накопительную емкость 18 бензина. Таким образом, благодаря введения дополнительного арсенала технических средств, достигается требуемый технический результат, заключающийся в расширении функциональных возможностей, поскольку обеспечивается получение относительно полного набора номенклатуры фракций - битумной, бензиновой, дизельной и масел [31]. Конструкция установки выполнена в блочно-модульном исполнении, что предусматривает выполнение отдельных блоков и узлов на рамах с их соединением трубопроводом, что позволяет ее оперативно их демонтировать с несущего основания и перемещать транспортными средствами на другое место. На рисунке 17 показана существующая схема процесса переработки нефтешлама.



1- сырьевой резервуар, 2-емкость дозирования реагентов, 3,4- подогреватели, 5,6-емкости ввода катализатора, 7, 8, 9, 10-ректификационные колонны, 11, 12, 13, 14-воздушные холодильники, 15- накопительный резервуар битума, 16-накопительный резервуар индустриального масла, 17- накопительный резервуар дизельного топлива, 18- накопительный резервуар бензина

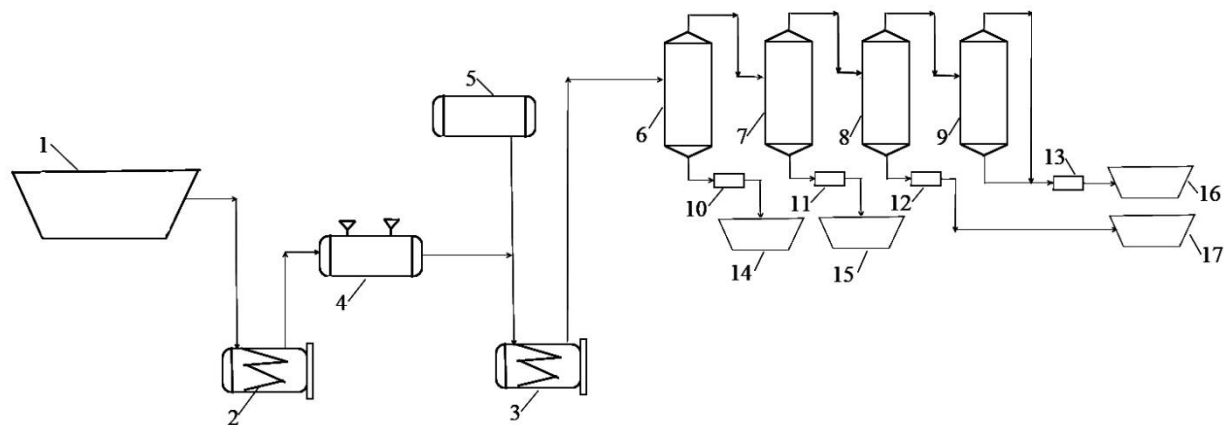
Рисунок 17 – Схема процесса переработки нефтешлама

2.4 Совершенствование технологических параметров процесса получения битума

Исходное сырье поступает в зону загрузки. Механическим способом нефтешлам извлекают из шламонакопителя и перемещают в резервуар – отстойник, где происходит добавление воды. Из него по трубопроводу сырье направляют в первый подогреватель, где происходит нагревание до 170 °С. Откачка сырья происходит с расходом 1,71 т/ч.

Далее нагретый нефтешлам подается в емкость для ввода катализатора – оксида железа (из расчета 10-15 кг на тонну). После добавления и перемешивания сырье подается по трубопроводу и там же происходит дозированное добавление реагентов - прямогонный бензин, печное топливо (из расчета 10-20 л на тонну) и идет на дополнительный подогрев во второй подогреватель до температуры 200 °С.

Из него смесь переходит в последовательно установленные четыре ректификационные колонны. Разделение смеси нефтешлама на продукты происходит в зависимости от выхода светлых и темных фракций нефтепродуктов. Первая колонна выполнена с возможностью получения битума, а ее выход отработанного продукта идет во вторую колонну с возможностью выделения индустриального масла, ее выход идет на третью колонну с возможностью выделения дизельного топлива, и ее выход идет на четвертую колонну с возможностью выделения бензина. В каждой колонне предусмотрен нижний слив и подсоединен холодильник для охлаждения полученных продуктов. После охлаждения каждый продукт подается в собственный накопительный резервуар, установленный рядом с колонной. На рисунке 18 показана предложенная схема процесса переработки нефтешлама.

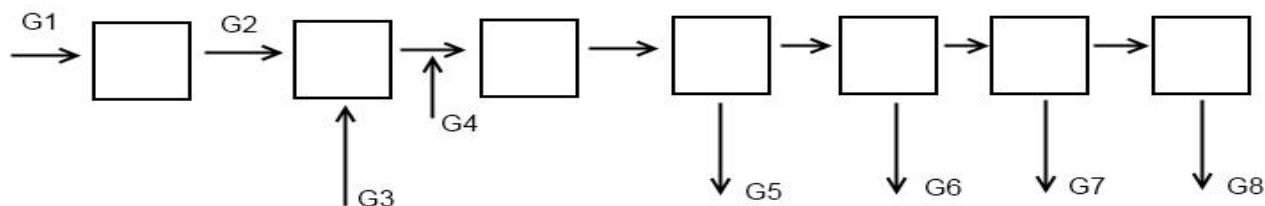


1 - сырьевой резервуар, 2,3 - подогреватели, 4 - емкость ввода катализатора, 5 - емкость дозирования реагентов, 6, 7, 8, 9 - ректификационные колонны, 10, 11, 12, 13 - воздушные холодильники, 14 - накопительный резервуар битума, 15 - накопительный резервуар индустриального масла, 16 - накопительный резервуар дизельного топлива, 17 - накопительный резервуар бензина

Рисунок 18 – Схема процесса переработки нефтешлама

2.5 Расчет материального баланса технологического процесса

На рисунке 19 представлена схема материального баланса технологического процесса.



G1 – поступивший в резервуар нефтешлам; G2 – нагретый нефтешлам;
 G3 – ввод катализатора; G4 – ввод реагентов; G5 – выход битума;
 G6 – выход индустриального масла; G7 – выход дизельного топлива;
 G8 – выход бензина

Рисунок 19 – Схема материального баланса

Исходные данные:

На предприятии в шламонакопителе № 1 на данный момент имеется 13 427, 91 т (14 755,95 м³) донного нефтешлама. Возьмем приближенный объем донного нефтешлама $V = 15\,000\text{ м}^3$;

Время образования $t = 1\text{ год} = 365\text{ дней} = 8760\text{ ч}$;

Плотность нефтешлама $\rho_{\text{нш}} = 0,91\text{ т/м}^3$;

Масса катализатора $m_{\text{кат на 1 т нш}} = 10\text{-}15\text{ кг}$ на одну тонну нефтешлама;

Объем реагента $m_{\text{реаг на 1 т нш}} = 10\text{-}20\text{ дм}^3$ одну тонну нефтешлама, в качестве реагента выступает прямогонный бензин;

Плотность прямогонного бензина $\rho_{\text{бензина}} = 0,75\text{ г/см}^3 = 0,00075\text{ т/дм}^3$;

Выход битума $\eta_{\text{битум}} = 45\%$;

Выход бензина $\eta_{\text{бензин}} = 7\%$;

Выход дизельного топлива $\eta_{\text{диз.топливо}} = 23\%$;

Выход индустриального масла $\eta_{\text{инд.масло}} = 25\%$.

1) Рассчитаем среднечасовую производительность по формуле 9:

$$G_{\text{ср.ч.}} = \frac{V}{t}, \quad (9)$$

где $G_{\text{ср.ч.}}$ - среднечасовая производительность, м³/ч;

V - объем донного нефтешлама, м³;

t - время образования, ч.

$$G_{\text{ср.ч.}} = \frac{15000}{8760} = 1,71\text{ м}^3/\text{ч}.$$

2) Найдем массу образовавшегося нефтешлама по формуле 10:

$$m_{\text{нш}} = G_{\text{ср.ч.}} \cdot \rho_{\text{нш}}, \quad (10)$$

где $m_{\text{нш}}$ - масса образовавшегося нефтешлама, т/ч;

$\rho_{\text{нш}}$ - плотность нефтешлама, т/м³.

$$m_{\text{нш}} = 1,71 \cdot 0,91 = 1,56\text{ т/ч}.$$

3) Рассчитаем общую массу катализатора необходимого на всю массу нефтешлама по формуле 11:

$$m_{кат} = \frac{m_{катна1тнш} \cdot m_{ни}}{m_{61т}}, \quad (11)$$

где $m_{кат}$ - масса катализатора на весь объем нефтешлама, т;

$m_{кат на 1 т нш}$ - масса катализатора на одну тонну нефтешлама, т;

$m_{в 1 т}$ - масса нефтешлама, на которую приходится 0,0125 т катализатора, т.

$$m_{кат} = \frac{0,0125 \cdot 1,56}{1} = 0,0195 \text{ т/ч.}$$

4) Рассчитаем объем реагентов необходимых на всю массу нефтешлама по формуле 12:

$$V_{реаг} = \frac{V_{реагна1тнш} \cdot m_{ни}}{m_{61т}}, \quad (12)$$

где $V_{реаг}$ - объема реагентов на весь объем нефтешлама, $\text{дм}^3/\text{ч}$;

$V_{реаг на 1 т нш}$ - объем реагентов на одну тонну нефтешлама, дм^3 ;

$m_{в 1 т}$ - масса нефтешлама, на которую приходится 15 дм^3 реагентов, т.

$$V_{реаг} = \frac{15 \cdot 1,56}{1} = 23,4 \text{ дм}^3/\text{ч.}$$

5) Найдем массу реагентов необходимых на всю массу нефтешлама по формуле 13:

$$m_{реаг} = \rho_{бензин} \cdot V_{реаг}, \quad (13)$$

где $m_{реаг}$ - массу реагентов необходимых на всю массу нефтешлама, т/ч;

$\rho_{бензин}$ - плотность прямогонного бензина, $\text{т}/\text{дм}^3$.

$$m_{реаг} = 0,00075 \cdot 23,4 = 0,0176 \text{ т/ч.}$$

6) Расчитаем массу исходного сырья без учета катализатора по формуле 14:

$$m_{исх} = m_{реаг} + m_{ни} \quad (14)$$

$$m_{исх} = 0,0176 + 1,56 = 1,58 \text{ т/ч.}$$

7) Найдем массу битума с учетом выхода продукта по формуле 15:

$$m_{битум} = m_{исх} \cdot \frac{\eta}{100}, \quad (15)$$

где $m_{битум}$ - масса образовавшегося битума, т/ч;

$\eta_{\text{битум}}$ - ВЫХОД битума, %.

$$m_{\text{битум}} = 1,58 \cdot \frac{45}{100} = 0,71 \text{ т/ч.}$$

8) Найдем массу бензина с учетом выхода продукта по формуле 16:

$$m_{\text{бензин}} = m_{\text{исх}} \cdot \frac{\eta}{100}, \quad (16)$$

где $m_{\text{бензин}}$ - масса образовавшегося бензина, т/ч;

$\eta_{\text{бензин}}$ - ВЫХОД бензина, %.

$$m_{\text{бензин}} = 1,58 \cdot \frac{7}{100} = 0,11 \text{ т/ч.}$$

9) Найдем массу дизельного топлива с учетом выхода продукта по формуле 17:

$$m_{\text{диз.топливо}} = m_{\text{исх}} \cdot \frac{\eta}{100}, \quad (17)$$

где $m_{\text{диз.топливо}}$ - масса образовавшегося дизельного топлива, т/ч;

$\eta_{\text{диз.топливо}}$ - ВЫХОД дизельного топлива, %.

$$m_{\text{диз.топливо}} = 1,58 \cdot \frac{23}{100} = 0,36 \text{ т/ч.}$$

10) Найдем массу индустриального масла с учетом выхода продукта по формуле 18:

$$m_{\text{инд.масло}} = m_{\text{исх}} \cdot \frac{\eta}{100}, \quad (18)$$

где $m_{\text{инд.масло}}$ - масса образовавшегося индустриального масла, т/ч;

$\eta_{\text{инд.масло}}$ - ВЫХОД индустриального масла, %.

$$m_{\text{инд.масло}} = 1,58 \cdot \frac{25}{100} = 0,4 \text{ т/ч.}$$

Была поставлена главная задача - получение битума. Исходя из выбранной технологии и входных параметров нефтешлама, рассчитан материальный баланс процесса переработки. Данные расчета приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Материальный баланс процесса переработки нефтешлама

Приход			Расход		
	т/ч	%		т/ч	%
Нефтешлам	1,56	97,7	Битум	0,71	44,4
Реагенты	0,0176	1,1	Бензин	0,11	6,9
Катализатор	0,0195	1,2	Дизельное топливо	0,36	22,5
			Инд. масло	0,4	25
			Катализатор	0,0195	1,2
ИТОГО	1,5971	100	ИТОГО	1,5995	100

Полученные значения находятся в пределах допустимых погрешностей, что не превышает 1 %.

2.6 Эколого-экономическое обоснование предложенной технологии

Переработка нефтешлама представляет собой процесс, при котором отход улучшает свои свойства и становится сырьем для вторичного использования в технологических стадиях получения полезного продукта.

Таким образом, внедрение новых технологических разработок на производства позволит использовать нефтеотходы и получать из них выгодные ресурсы для продажи, переходя к малоотходному производству[31].

Для перехода производств к малоотходным технологиям необходимо:

- проанализировать имеющиеся и доступные технологии переработки нефтеотходов;
- выделить сферы применения нефтешлама в качестве вторичного материального ресурса;
- изучить пригодность для собственного производства;
- подобрать технологическое решение на основании выбранной методики;

- рассчитать эколого-экономическую часть и эффективность процесса;
- выполнить комплекс работ по внедрению новых и усовершенствованию существующих технологических процессов.

На предприятии АО «Самаранефтегаз» образуется 13 427,91 т/год нефтешлама, лимит на размещение 15 000 т/год.

Расчет платы за размещение нефтешлама

1) Рассчитаем плату за размещение 1 тонны нефтешлама по формуле 19:

$$\Pi_{\text{отх}}^{\text{л}} = M_i \cdot J_{\text{ни}} \cdot \text{Э} \cdot K, \quad (19)$$

где M_i - масса нефтешлама, т;

$J_{\text{ни}}$ - норматив платы за размещение 1 тонны отхода 3 класса опасности, принимаем 497,0 по источнику [28], руб./т.;

Э - коэффициент экологической значимости, принимаем значение равное 1,9 по источнику [28];

K - коэффициент инфляции, утвержденный для применения к расчетам платы за негативное воздействие на 2015 год, принимаем значение равное 2,16 по источнику [28].

$$\Pi_{\text{отх}}^{\text{л}} = 1 \cdot 497,0 \cdot 5,0 \cdot 1,9 \cdot 2,16 = 2\,039,69 \text{ руб.}$$

2) Размер платы за размещение данного отхода в пределах установленных природопользователю лимитов определяется по формуле 20:

$$\Pi_{\text{отх}}^{\text{л}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{iотх}}^{\text{л}} \cdot M_{\text{iотх}} \text{ при } M_{\text{iотх}} \leq M_{\text{iотх}}^{\text{л}} \quad (20)$$

где $\Pi_{\text{отх}}^{\text{л}}$ - размер платы за размещение i -го отхода в пределах установленных лимитов, руб.;

$C_{\text{iотх}}^{\text{л}}$ - ставка платы за размещение 1 тонны i -го отхода в пределах установленных лимитов, руб.;

$M_{\text{iотх}}$ - фактическое размещение i -го отхода, т;

$M_{\text{iотх}}^{\text{л}}$ - годовой лимит на размещение i -го отхода, т;

I - вид отхода.

$$П_{отх}^I = 2\,039,69 \cdot 13\,427,91 = 27\,388\,774 \text{ руб.}$$

В таблице 12 приведен расчет платы предприятия за размещение нефтешлама.

Таблица 12 – Расчет платы предприятия за размещение нефтешлама

Вид отхода	Остаток на конец года, т	Лимит размещения отходов, т.	Плата за размещение отходов в пределах лимитов, руб.	Сверхл. размещения отходов, т.	Плата за сверхлимитное размещение отходов, руб	Общая плата за размещение отходов, руб
Нефтешлам	13 427, 91	15 000	497	-	-	27 388 774

Экологический ущерб от загрязнения земельных ресурсов

Оценка величины предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от деградации почв и земель производится по формуле 21:

$$У_{прд}^п = Н_c \cdot S \cdot K_3 \cdot K_n \quad (21)$$

где H_c - норматив стоимости земель, тыс. руб./га;

S - площадь почв и земель, сохраненная от деградации за отчетный период времени в результате проведенных природоохранных мероприятий, га;

K_3 - коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории [28];

K_n - коэффициент для особо охраняемых территорий [28].

$$У_{прд}^п = 206 \cdot 4,31 \cdot 1 \cdot 1,9 = 1\,686,934 \text{ тыс.руб}$$

Образуется 13 427, 91 т/год нефтешлама. После внедрения технологической системы переработки нефтешлама образуется 6 219,6 т/год товарного битума. Примем стоимость 1 тонны полученного битума 13-19 тыс.руб. Расчет экономических результатов разрабатываемого мероприятия

осуществляется путем сравнения вариантов до и после проведения мероприятия и представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Эколого - экономическая эффективность от реализации технологии

Наименование	Экономический результат, руб. /год
Выручка от реализации полученного битума	93 294 000
Расходы за размещение нефтешлама	27 388 774
Расходы за экологический ущерб земельных территорий	1 686 934
Итого доход от реализации:	64 218 292

Таким образом, выручка в год составит 64 218 292 рублей, однако необходимо учесть, что в первый год в расходы также будут включены затраты на приобретение и установку оборудования. А в последующие годы потребуется только расход на техническое обслуживание оборудования. С учетом этого, технология является прибыльной и экологичной, так как сокращает объемы накопления такого отхода как нефтешлам, позволяя получить продукты от его переработки и выгодно применить или продать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема переработки нефтесодержащих отходов остаётся актуальной, требующей разработки новых и анализа текущих методов и технологий, позволяющих минимизировать отходы, в том числе при помощи вовлечения нефтесодержащих отходов во вторичную переработку.

В результате проведения бакалаврской работы осуществлен комплексный анализ проблемы накопления нефтесодержащих отходов на предприятии АО «Самаранефтегаз».

Определены характеристики и свойства объектов размещения отходов. Рассмотрено воздействие на окружающую среду нефтесодержащих отходов. Установлены возможные сферы их применения в качестве строительного материала.

Для определения рентабельного метода вторичной переработки нефтешлама проведен анализ качественного состава в лабораторных условиях. Проведен анализ существующих патентов по методам переработки нефтесодержащих отходов, с выявлением их технических особенностей, достоинств и недостатков. Исходя из полученных данных, выбрана наиболее подходящая технология, удовлетворяющая поставленным целям получения битума из нефтешлама. Определены входные характеристики процесса и предложен метод переработки нефтесодержащих отходов непосредственно на площадках размещения. Рассчитана эколого-экономическая эффективность предложенного метода. Внедрение технологии переработки нефтешлама позволит сократить негативное воздействия на окружающую среду от снижения объемов накопления нефтешлама за счет их вторичного использования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пляцук, Л. Д., Матюшенко, И. Ю. Утилизация отходов нефтедобычи / Л. Д. Пляцук, И. Ю. Матюшенко // Современные технологии в промышленном производстве: материалы научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов факультета технических систем и энергоэффективных технологий. Суми. : СумДУ, 2013. – 171 с.
2. Литвинова, Т. А. Экологические аспекты обезвреживания и утилизации углеводородосодержащих отходов нефтегазового комплекса / Т. А. Литвинова // Краснодар. : КубГТУ, 2011. – 12 с.
3. Пат. 2112758 Российская Федерация, МКИ С04В 14/12. Способ получения керамзита / Шпербер Р. Е., Шпербер Е. Р., Шпербер Ф. Р.; заявитель и патентообладатель Строительное научно-техническое малое предприятие «ЭЗИП»-№ 96120970/03; заявл. 15.10.1996; опубл. 10.06.1998, Бюл. №3. – 4 с.
4. Пат. 87107 Российская Федерация, Способ обезвреживания бурового шлама с получением из него строительного материала / Горин В. М., Кабанова М. К., Казмалы И. К., Карташов А. А., Токарева С. А., Уксюзов В. Л.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "НИИКерамзит"-№ 2009122101/03; заявл. 10.06.2009; опубл. 20.05.2010, Бюл. №14. – 6 с.
5. Колобова, Е. А. Утилизация нефтешламов для получения аппретированного наполнителя в композиционные материалы / Е. А. Колобова // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. Пенза. : ПензГТУ, 2014, 324с.

6. Тимошин, А. Ф., Николаев, А. П., Бердников, А. Г. Способ утилизации нефтешламов на основе анализа промышленной безопасности технологических процессов / А. Ф. Тимошин, А. П. Николаев, А. Г. Бердников // Москва. : Международный научно-исследовательский журнал,. - 2015. - № 11 (42) Часть 2. - С. 103-107.

7. Монтаев, С. А., Бисенов, К. А., Монтаева, А. С., Тауышев, О. У., Жарылгапов С. М. Нефтешлам как энерговыделяемый и модифицирующий компонент в технологии строительной керамики / С. А. Монтаев, К. А. Бисенов, А. С. Монтаева, О. У. Тауышев, С. М. Жарылгапов // Казахстан. : Новости науки Казахстана. - 2015. - № 3. - С. 204-218.

8. Karami1, E. , Jafari Behbahani, T. Upgrading petroleum sludge using polymers. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology [Electronic resource]. - 2017. – URL: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs13202-017-0416-1.pdf> (date of treatment 14.03.2019).

9. Martinez, Juan Daniel, Betancourt-Parra, Santiago, Carvajal-Marin, Ivonne, Betancur-Velez, Mariluz. Construction and Building Materials. Ceramic light-weight aggregates production from petrochemical wastes and carbonates as expansion agents / Juan Daniel Martinez, Santiago Betancourt-Parra, Ivonne Carvajal-Marin, Mariluz Betancur-Velez // Elsevier. : Journal of hazardous materials, 2018. – 180 с.

10. Обращение с отходами в Самарской области. Ежегодный информационно-аналитический сборник. Самара. : Фонд социал.-эколог. реабилитации, 2006. - 76 с.

11. Боковинова, Т. Н. Экологические проблемы влияния нефтешламов на окружающую среду / Т. Н. Боковинова // Краснодар. : Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 2. – С. 35-40.

12. Мазлова, Е. А. Меньшикова, И. А. Шламовые отходы нефтегазовых компаний / Е. А. Мазлова, И. А. Меньшикова // Краснодар. :

Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2010. – № 1. – С. 21-22.

13. Федеральный классификационный каталог отходов. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 №242 (с изменениями от 2 ноября 2018 года № 451). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://kod-fkko.ru/> (дата обращения 15.01.2019).

14. Боковикова, Т. Н., Шпербер, Е. Р. Использование нефтешламов при строительстве дорог / Т. Н. Боковикова, Е. Р. Шпербер // Экология и промышленность России: Научно-технический журнал. – 2010. – № 4. – С. 34-35.

15. Методика выполнения измерений содержания хлоридов в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях меркурометрическим методом: ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02. : утв. ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»; ввод. в действие с 15.05.2005. Москва. : ФГУ "ФЦАО", 2005. – 17с.

16. ГОСТ 6370-83 – 1984. Метод определения механических примесей. - Вед. 01-01-1984. – Москва. : Изд-во стандартов, 1984. – 7с.

17. Метод измерений массовой доли нефтепродуктов. ПНД Ф 16.1:2:2:2:3:3.64-10. : утв. ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»; ввод. в действие с 18.02.2010. Москва. : ФГУ "ФЦАО", 2010. – 18с.

18. 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. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06; Т 16.1:2:2.3:3.9-06. : утв. ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»; ввод. в действие с 10.10.2014. Москва. : ФГУ "ФЦАО", 2014. – 21с.

19. 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. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04; Т 16.1:2:2.3:3.7-04. : утв. ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»; введ. в действие с 10.10.2014. Москва. : ФГУ "ФЦАО", 2014. – 18с.

20. ГОСТ 6994-74 - 1976. Метод измерения ароматических углеводородов. . 01-01-1976. – Москва. : Изд-во стандартов, 1976. – 9с.

21. Пат. 249076 Российская Федерация, Способ переработки горючих углерод- и/или углеводородсодержащих продуктов, реактор для его осуществления (варианты) и установка для переработки горючих углерод-и/или углеводородсодержащих продуктов / Анигуркин М. В., Важненко А. А., Гопоненко Е. Т., Ерусланов А. В., Панфилов В. А., Рассохин И. В. ; заявитель и патентообладатель ЗАО Научно-производственная компания "Интергаз". - № 2012131681/05 ; заявл. 25.07.2012 ; опубл. 10.10.2013, Бюл. №11. -23с.

22. Пат. 2506303 Российская Федерация, Способ переработки нефтесодержащих шламов / Пивсаев В. Ю., Красников П. Е., Ермаков В. В, Пименов А. А, Радомский В. М., Быков Д. Е. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО СамГТУ. - 2012125809/04 ; заявл. 20.06.2012 ; опубл. 10.02.2014, Бюл. №4. - 9с.

23. Пат. 2566766 Российская Федерация, Установка по утилизации отходов мазутного производства и мазутных нефтешламов / Симонов А. А., Буряк А. К., Сидоров В. Е., Кильмухаметов Х. В., Латипов А. Г. ; заявитель и патентообладатель Симонов А. А., Буряк А. К., Сидоров В. Е., Кильмухаметов Х. В., Латипов А. Г. - 2014133472/05 ; заявл. 08.15.2014 ; опубл. 27.10.2015, Бюл. №30. – 9с.

24. Пат. 2448153 Российская Федерация, Способ гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья с использованием вихревого реактора (ВР) /

Щукин В. А. ; заявитель и патентообладатель Щукин В. А. - 2010132063/04 ; заявл. 30.07.2010 ; опубл. 20.04.2012, Бюл. №11. – 10с.

25. Пат. 2513196 Российская Федерация, Способ переработки нефтешлама / Ибрагимов Н. Г., Салихов И. М., Ахмадуллин Р. Р., Гафиятуллин С. С., Каримов А. И. ; заявитель и патентообладатель ОАО "Татнефть" им. В. Д. Шашина. - 2012151550/05 ; заявл. 03.12.2012 ; опубл. 20.04.2014, Бюл. №23. - 6с.

26. Пат. 02404226 Российская Федерация, Мобильная технологическая линия и способ получения из нефтяного шлама котельного топлива или сырья для производства битума (МТЛ-40) / Корольков А. В. ; заявитель и патентообладатель ЗАО «ЭКОТРАСТ». - 2009129021/04 ; заявл. 29.07.2009 ; опубл. 20.11.2010, Бюл. №32. – 8с.

27. Пат. 5723042. Oil sand extraction process (Процесс добычи песка) / Strand William L. Banks Anthony F.; Bitmin Resources Inc; опубл. 03.03.1998, Бюл. № 17. – 9с.

28. Постановление Правительства РФ от 13.09.2016 N 913 (ред. от 29.06.2018) «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_204671/ (дата обращения 15.05.2019).

29. Bukola Sunday Odediran. Waste Treatment and Recycling in Nigeria / Sunday Odediran Bukola // Akure. : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 104 с.

30. Olufemi Adebayo Johnson, Augustine ChiomaAffam. Petroleum sludge treatment and disposal: A review / O. A Johnson, A. C. Affam // Environ. Eng. Res. 2018. V. 24 (2). pp. 191-201.

31. Canadian journal of chemistry Monthly ISSN: 0008-4042E-ISSN: 1480-3291 Canadian science publishing, NRC research press, 65 Auriga DR, Suite 203, Ottawa, Canada, ON, K2E 7W6, pp. 14.